

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**

МЕЛЬНИЧУК ХРИСТИНА ОЛЕГІВНА



УДК: 544.[344+228+16]:546.[65/.66+72/.74+814/.815+28]'221

**СИСТЕМИ НА ОСНОВІ СПОЛУК R_2S_3 , MeS , $Sn(Si)S_2$ (R – РЗМ, Me – Pb , Fe ,
 Co , Ni) : ФАЗОВІ РІВНОВАГИ, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА І
ВЛАСТИВОСТІ СУЛЬФІДНИХ ФАЗ**

02.00.01 – неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Ужгород – 2021

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано на кафедрі хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: Кандидат хімічних наук, доцент
Марчук Олег Васильович,
Волинський національний університет імені
Лесі Українки,
доцент кафедри хімії та технологій,
м. Луцьк

Офіційні опоненти: Доктор хімічних наук, професор
Федорчук Анатолій Олександрович
Львівський національний університет ветеринарної
медицини та біотехнологій імені С.З. Ґжицького
професор кафедри біологічної та загальної хімії
м. Львів

Кандидат хімічних наук, доцент
Чумак Володимир Валентинович
Житомирський державний університет
імені Івана Франка
доцент кафедри хімії
м. Житомир

Захист дисертації відбудеться «26» березня 2021 р. о 12⁰⁰ год. на засіданні Спеціалізованої вченої ради К 61.051.03 в ДВНЗ «Ужгородський національний університет» за адресою: вул. Підгірна 46, м. Ужгород, 88000 (ауд.201).

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці ДВНЗ «Ужгородський національний університет» (88000, м. Ужгород, вул. Університетська, 14).

Автореферат розісланий «19» лютого 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої
ради К 61.051.03



Стерчо І. П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Останніми десятиліттями в напівпровідникових технологіях значна увага приділяється халькогенідам, що у своєму складі містять рідкісноземельні елементи. Наявність рідкісноземельного елемента у складі сполуки або композитного матеріалу збільшує їх температуру плавлення, що є одним із важливих параметрів їх стійкості та «довговічності». Відомо також, що рідкісноземельні елементи здатні утворювати значну кількість сполук та багатокомпонентних фаз, що характеризуються широким спектром стехіометричного складу та різноманітністю кристалічних структур. Завдяки специфічним фізичним та хімічним властивостям, що пов'язані із особливостями внутрішньої будови, вони знаходять широке застосування у сучасному технологічному світі, потребами якого є вдосконалення напівпровідникових технологій для задоволення зростаючого попиту на джерела альтернативної енергетики, магнітні, оптоелектронні, наноструктуровані та інші функціональні матеріали. Вивчення кристалічних структур та окремих фізичних властивостей тетрарних і складніших халькогенідів сприяють цілеспрямованому пошуку нових багатofункціональних матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота Мельничук Христини Олегівни виконана в рамках наукового напрямку з дослідження складних напівпровідникових фаз, що проводяться на кафедрі хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки. Робота виконувалась відповідно до планів держбюджетних тем: «Нові халькогеніди рідкісноземельних металів: синтез, структура та властивості» (2013-2015, № д/р 01130000335) та «Нові складні халькогеніди та галогеніди для нелінійної оптики, термо- та оптоелектроніки: синтез, структура і властивості» (2017-2019, № д/р 0117U002303).

Мета і завдання дослідження. *Метою* роботи є дослідження характеру взаємодії фаз за температури 770 К у квазітернарних системах $R_2S_3 - MeS - SnS_2$ ($R - Y, La, Pr, Sm, Tb$; $Me - Co, Ni$), вивчення кристалічної структури тетрарних сульфідів $R_3Me_{0.5}SnS_7$ ($R - PЗМ, Me - Fe, Co, Ni$) та споріднених, кристалічної структури та магнітних властивостей сульфідних фаз $LaR'PbSi_2S_8$, $CeR'PbSi_2S_8$ і $PrR'PbSi_2S_8$ ($R' - PЗМ$) для пошуку нових сульфідних матеріалів.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішувалися такі *основні завдання*: синтез сплавів, ідентифікація їх фазового складу та інтерпретація результатів експерименту; побудова ізотермічних перерізів сульфідних систем $R_2S_3 - MeS - SnS_2$ ($R - Y, La, Pr, Sm, Tb$; $Me - Co, Ni$) за температури 770 К на основі експериментальних даних; встановлення закономірностей та особливостей взаємодії компонентів у зазначених системах; вивчення та аналіз кристалічної структури тетрарних сульфідів $R_3Me_{0.5}SnS_7$ ($R - PЗМ, Me - Fe, Co, Ni$) та деяких споріднених; вивчення кристалічної структури та магнітних властивостей неперервних рядів твердих розчинів $La_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$, $Ce_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ і $Pr_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ ($x = 0 - 2, R' - PЗМ$).

Об'єкт дослідження: квазітернарні сульфідні системи $R_2S_3 - MeS - SnS_2$ ($R - PЗМ$; $Me - Fe, Co, Ni$) та неперервні ряди твердих розчинів $La_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$, $Ce_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ і $Pr_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ ($x = 0 - 2, R' - PЗМ$).

Предмет дослідження: фазові рівноваги у квазітернарних системах $R_2S_3 -$

$\text{MeS} - \text{SnS}_2$ ($R - \text{Y, La, Ce, Pr, Tb}$; $\text{Me} - \text{Co, Ni}$) за температури 770 К, кристалічна структура тетрарних сполук, що утворюються у цих та споріднених системах; неперервні ряди твердих розчинів $\text{La}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($x = 0 - 2$, $R' - \text{PЗМ}$).

Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз; рентгенівський метод порошку; рентгенівський метод монокристалу; вимірювання температурних залежностей магнітної сприйнятливості та намагніченості; метод раманівської спектроскопії.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше побудовано та проаналізовано десять ізотермічних перерізів квазітернарних систем $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{MeS} - \text{SnS}_2$ ($R - \text{Y, La, Pr, Sm, Tb}$; $\text{Me} - \text{Co, Ni}$) за температури 770 К. Рентгенівськими методами порошку та монокристалу вивчено кристалічну структуру тридцяти шести нових тетрарних сполук $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{SnS}_7$ ($R - \text{PЗМ, Me} - \text{Fe, Co, Ni}$) та деяких споріднених. Встановлено приналежність структури цих сполук до структурного типу (СТ) $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$ (ПГ $P6_3$). Вперше встановлено існування двадцяти одного ряду неперервних твердих розчинів $\text{La}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($x = 0 - 2$, $R' - \text{PЗМ}$). Рентгенівським методом монокристалу вивчено їх кристалічну структуру. Структура синтезованих твердих розчинів належить до СТ $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (ПГ $R\bar{3}c$). Вперше встановлено залежність параметрів елементарної комірки синтезованих сульфідних фаз від різного кількісного співвідношення РЗМ в ПСТ 18 *e* (для СТ $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (ПГ $R\bar{3}c$)). Вперше проведено дослідження магнітних властивостей двадцяти сульфідних фаз $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{CeR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{PrR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($R' - \text{PЗМ}$). Отримані фази, за виключенням $\text{LaYPbSi}_2\text{S}_8$, проявляють парамагнітні властивості. Залежність оберненої магнітної сприйнятливості від температури описується рівнянням Кюрі-Вайса (для $\text{LaSmPbSi}_2\text{S}_8$ – модифікованим рівнянням Кюрі-Вайса). Магнітні характеристики халькогенідів $\text{La}(\text{Ce, Pr})\text{R}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ є адитивними величинами.

Практичне значення одержаних результатів. Відомості про ізотермічні перерізи систем $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{MeS} - \text{SnS}_2$ і кристалічну структуру сульфідних фаз, що утворюються в цих та споріднених системах, дають змогу поглибити знання про взаємодію компонентів у системах за участю сульфідів *f*-, *d*- і *p*-елементів. Застосовані у роботі методики синтезу сульфідів можна використати для отримання нових функціональних матеріалів. Результати дисертаційної роботи також можна використати для прогнозування характеру хімічної взаємодії компонентів у системах-аналогах. Магнітні характеристики окремих складів твердих розчинів можна використовувати для розробки нових магнітних матеріалів на основі халькогенідів РЗМ. Отримані результати можуть застосовуватися як довідковий матеріал у галузі неорганічної хімії, матеріалознавства та напівпровідникових технологій.

Особистий внесок здобувача. Вибір теми, постановка завдань дослідження, планування експериментальної та теоретичної частин роботи проведено спільно з науковим керівником к.х.н., доц. Марчуком О. В. Масиви експериментальних інтенсивностей монокристалів та результати досліджень магнітних властивостей були отримані в Інституті низьких температур і структурних досліджень ПАН

(м. Вроцлав, Польща) спільно з д.х.н. Гулаєм Л. Д., доктором Дашкевичем М. та доктором Качаровським Д. Дослідження Раманівських спектрів сульфідів $\text{Ce}_{0,5}\text{R}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ та $\text{Pr}_{1,5}\text{R}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Tb}, \text{Y}, \text{Er}$) проведено спільно із д.фіз.-мат.наук, проф. Юхимчуком В. О. та з асп. Мазур Н. В. (Інститут фізики напівпровідників НАН України, м. Київ, Україна). Розрахунок кристалічної структури сульфідів $\text{Ce}_{0,5}\text{R}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ та $\text{Pr}_{1,5}\text{R}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R} - \text{Tb}, \text{Y}, \text{Er}$) проведений спільно з к.х.н Смітюхом О. В. Обговорення результатів дослідження проведено спільно з науковим керівником к.х.н. Марчуком О. В. та науковими консультантами д.х.н. Олексюком І. Д. та д.х.н. Гулаєм Л. Д.

Особистий внесок автора в науковій роботі, виконаній у співавторстві, полягав у виборі та формуванні напрямку дослідження, інтерпретації, аналізі та узагальненні отриманих результатів, безпосередній участі у експериментальних дослідженнях, формуванні та обґрунтуванні наукових положень та висновків. Підготовка та представлення наукових доповідей на конференціях різного рівня виконувалась автором особисто або за його безпосередньою участю.

Апробація результатів дисертації. Отримані результати за темою дисертаційної роботи оприлюднені та апробовані на наукових конференціях: XV наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2015» (м. Львів, 2015 р), 57st Polish Crystallographic Meeting (Wroclaw, 2015), IV Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (м. Луцьк, 2016 р), V Міжнародна науково-технічна конференція молодих учених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій» (м. Тернопіль, 2016 р), IX Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2017» (м. Харків, 2017 р), XVIII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (м. Київ, 2017 р), XVI наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017» (м. Львів, 2017 р), II Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (м. Луцьк, 2017 р), X Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2018» (м. Харків, 2018 р), Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (м. Житомир, 2018 р), IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси і матеріали». РНАОПМ-2018 (м. Луцьк, 2018), V Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (м. Луцьк, 2018 р), II Міжнародна (XII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2019)» (м. Вінниця, 2019 р), XI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2019» (м. Харків, 2019 р), III Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (м. Луцьк, 2019 р), XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019» (м. Львів, 2019 р), 61st Polish Crystallographic Meeting (Wroclaw, 2019), XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 2019).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 26 друкованих праць, з яких 7 статей у наукових фахових і міжнародних журналах та тези 19 доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (168 найменувань), додатків. Загальний обсяг дисертації складає 215 сторінок, з них основного тексту 131 сторінка, вона вміщує 91 таблиць (з них 40 у додатках) та 84 рисунки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність тематики дослідження, сформульовано мету і завдання дослідження. Зазначено зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами та темами кафедри хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки, охарактеризовано новизну та практичне значення одержаних результатів. У вступі відображено особистий внесок здобувача та результати апробації результатів, а також відомості про публікації, структуру та обсяг дисертації.

Перший розділ включає літературні відомості про діаграми стану бінарних $R - S$, $D^{IV} - S$ і $Me - S$ та квазібінарних $R_2S_3 - MeS$, $R_2S_3 - D^{IV}S_2$ і $MeS - D^{IV}S_2$ ($R - P3M$; $D^{IV} - Si, Sn$; $Me - Fe, Co, Ni$) систем, відомості про кристалічну структуру бінарних сполук R_2S_3 , $D^{IV}S_2$, MeS і сполук, що утворюються у квазібінарних $R_2S_3 - MeS$, $R_2S_3 - D^{IV}S_2$ і $MeS - D^{IV}S_2$ системах, короткий огляд характеру взаємодії у квазітернарних системах $R_2S_3 - Fe(Co, Ni)S - Si(Sn)S_2$ та $R_2S_3 - PbS - SiS_2$ ($R - P3M$), а також інформацію про структурні типи бінарних, тернарних та тетрарних сполук.

У другому розділі описано характеристики вихідних речовин та методи синтезу зразків досліджених систем. Представлено опис застосованих методів експериментального дослідження: рентгенівські методи порошку та монокристалу, розрахунок кристалічних структур сполук та твердих розчинів, метод раманівської спектроскопії та вимірювання магнітних властивостей. Для синтезу сплавів застосовували однотемпературний метод у промислових печах типу СШОЛ – 0.1,6/12-МЗ-У4-2 (ТУ 16.531.437-80) із системою регулювання і підтримки температури. Максимальна температура синтезу становила 1420 К. Охолодження сплавів проводили зі швидкістю 6 – 12 К/год до температури відпалу (770 К). Тривалість гомогенізуючого відпалу становила 500 год. Після завершення відпалу синтезовані сплави гартували у 25%-водний розчин NaCl кімнатної температури без розгерметизації контейнерів. Загартовані сплави використовували для всіх подальших досліджень.

Ізотермічні перерізи діаграм стану побудовано на основі аналізу дифрактограм синтезованих сплавів та теоретично розрахованих дифрактограм еталонів. Дифрактограми одержували на порошковому дифрактометрі ДРОН 4-13 ($CuK\alpha$ -випромінювання). Вивчення кристалічних структур тетрарних фаз методом порошку проводилось за дифрактограмами, одержаними на дифрактометрі ДРОН 4-13 (крок сканування $0,05^\circ$, час сканування в точці – 20 с). Розрахунки кристалічних структур виконані з використанням пакету програм CSD. Масиви експериментальних інтенсивностей монокристалів отримані на автоматичному монокристалічному дифрактометрі КМ-4, що обладнаний камерою CCD, $MoK\alpha$ - випромінювання з графітовим монохроматором. Поглинання рентгенівських променів у кристалі вираховували емпірично за допомогою алгоритмів, запропонованих в програмі

SHELXL-2014/7. Модель кристалічної структури отримували, використовуючи метод Патерсона, просторові групи перевіряли, використовуючи програму PLATON.

Спектри КРС отримані на спектрометрі T64000 Jobin Yvon. Для збудження Раманівських спектрів використовувалося випромінювання твердотілого лазера з довжиною хвилі 671 нм. Для фокусування збуджуючого лазерного випромінювання використовувався об'єктив х50 мікроскопу Olympus, який дозволив сфокусувати світло у пляму розміром ~ 2 мкм. Всі виміри проводилися за кімнатної температури. З метою запобігання пошкодження зразків в процесі їх дослідження, густина потужності лазерного випромінювання вибиралася мінімально можливою для надійної реєстрації спектрів. З метою перевірки однорідності зразків по поверхні, спектри КРС вимірювалися в різних точках досліджуваних зразків.

Дослідження магнітних властивостей халькогенідів $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{CeR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{PrR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{P3M}$) здійснено з використанням магнетометра Quantum Design MPMS5 SQUID. Поміри магнітної сприйнятливості проведено в діапазоні температур 1,72 - 400 К і зовнішньому магнітному полі до 5 Т.

У третьому розділі наведено ізотермічні перерізи діаграм стану десяти сульфідних систем $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{MeS} - \text{SnS}_2$ ($\text{R} - \text{Y, La, Pr, Sm, Tb}$; $\text{Me} - \text{Co, Ni}$) за температури 770 К (рис. 1 - 3), що були побудовані за результати рентгенівського фазового аналізу понад 220 сплавів. Також представлено результати вивчення кристалічної структури тридцяти шести (20 - рентгенівським методом монокристалу, 16 - рентгенівським методом порошку) нових тетрарних сполук $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{SnS}_7$ ($\text{R} - \text{P3M}$, $\text{Me} - \text{Fe, Co, Ni}$) та споріднених.

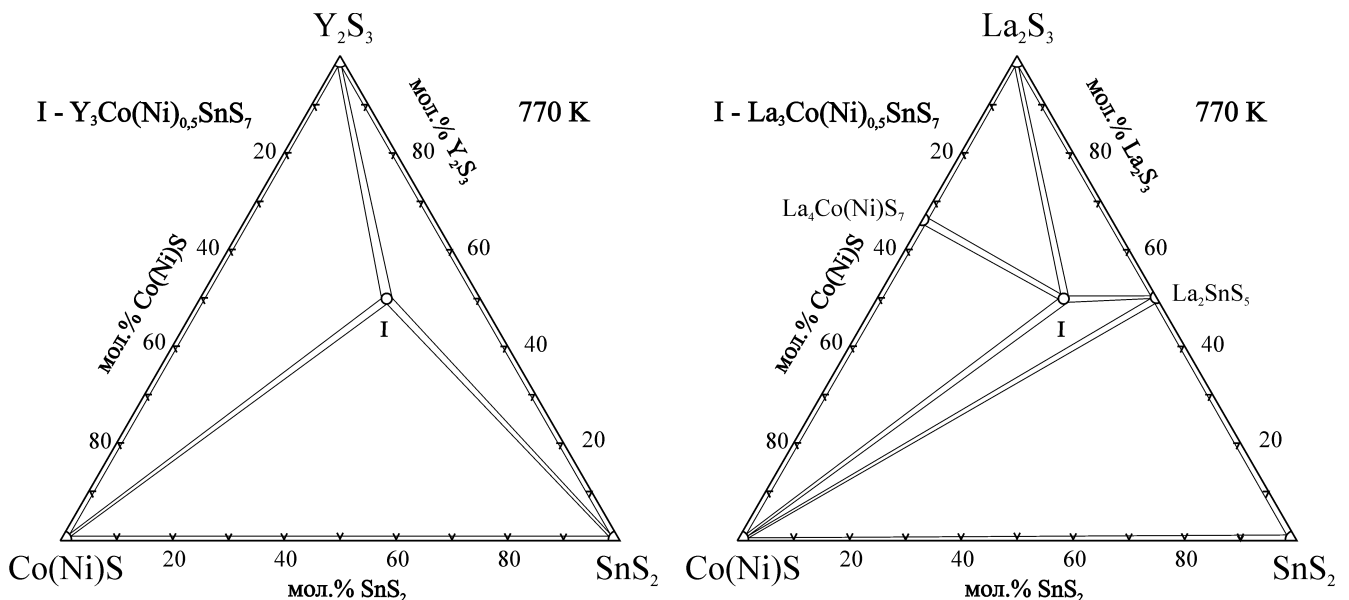


Рис. 1. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{Co(Ni)S} - \text{SnS}_2$ ($\text{R} - \text{Y, La}$) за температури 770 К

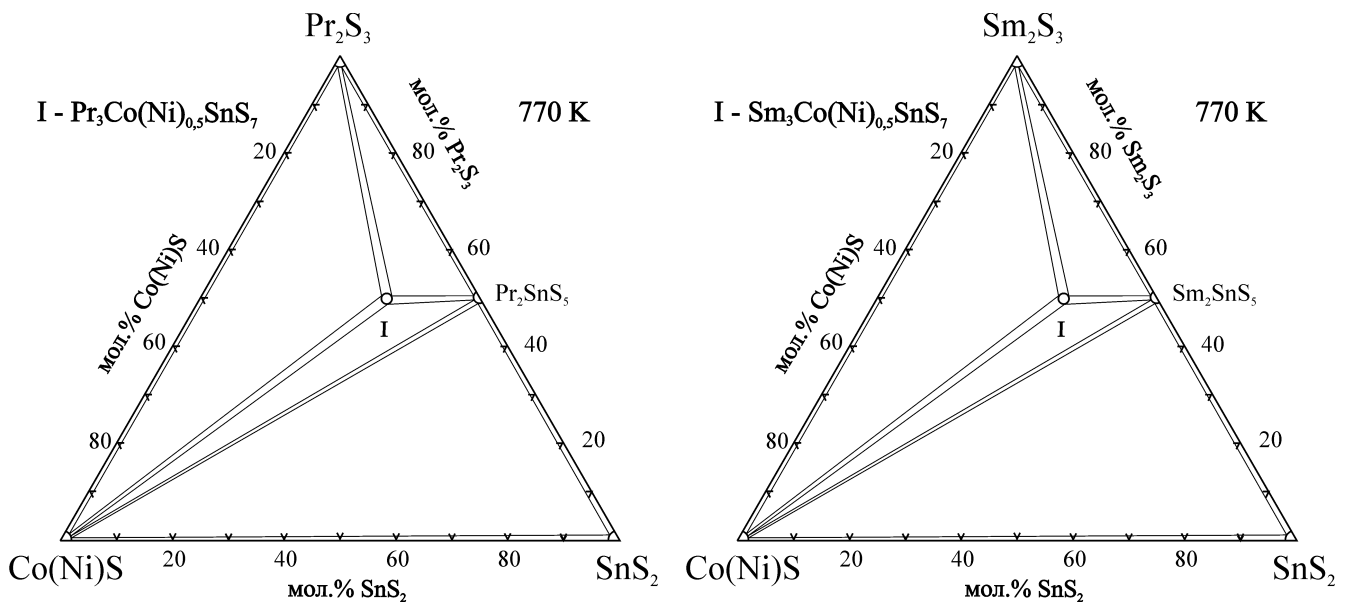


Рис. 2. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $R_2S_3 - Co(Ni)S - SnS_2$ ($R - Pr, Sm$) за температури 770 К

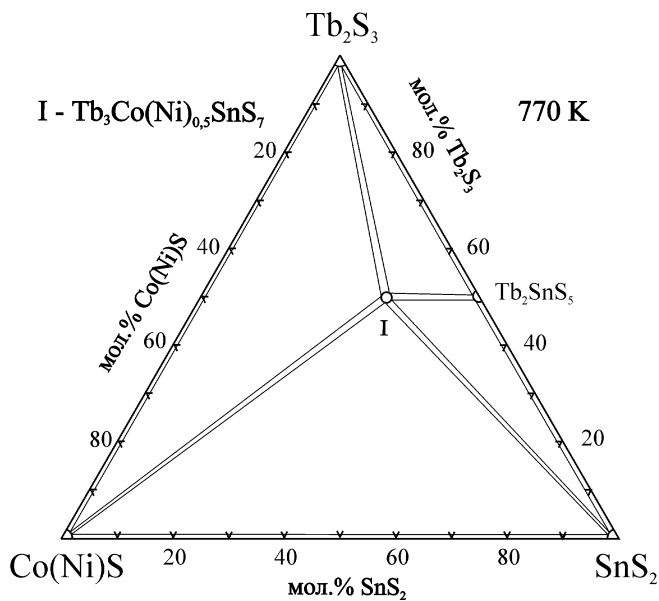


Рис. 3. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $Tb_2S_3 - Co(Ni) - SnS_2$ за температури 770 К

Кристалографічні характеристики тетрарних сполук

$R_3Co(Ni)_{0.5}SnS_7$ ($R - Y, La, Pr, Sm$; CT $La_3Mn_{0.5}SiS_7$, ПГ $P6_3$)

$Y_3Co_{0.5}SnS_7$ (метод монокристалу): $a = 0,960675(13)$ нм, $c = 0,618970(11)$ нм; Y 6(c), 0,3601(2), 0,1599(2), 0,4507(4), $U_{\text{екв}} = 0,0124(5)$; Co (K3П = 0,5), 2(a), 0, 0, 0,7785(15), $U_{\text{екв}} = 0,0109(18)$; Sn 2(b), 2/3, 1/3, 0,8897(3), $U_{\text{екв}} = 0,0105(5)$; S1 6(c), 0,1350(8), 0,2484(6), 0,5371(9), $U_{\text{екв}} = 0,0141(10)$; S2 6(c), 0,5539(7), 0,0791(6), 0,7130(7), $U_{\text{екв}} = 0,0123(11)$; S3 2(b), 2/3, 1/3, 0,2709(12), $U_{\text{екв}} = 0,0082(14)$.

$La_3Co_{0.5}SnS_7$ (метод монокристалу): $a = 1,02733(11)$ нм, $c = 0,54822(10)$ нм; La 6(c), 0,22187(5), 0,35648(5), 0,54099(13), $U_{\text{екв}} = 0,01140(12)$; Co (K3П = 0,5), 2(a), 0, 0, 0,2694(10), $U_{\text{екв}} = 0,0175(9)$; Sn 2(b), 1/3, 2/3, 0,11659(14), $U_{\text{екв}} = 0,0113(2)$;

S1 6(c), 0,2440(2), 0,0934(2), 0,5159(5), $U_{\text{еKB}} = 0,0181(5)$; S2 6(c), 0,48334(3), 0,5744(3), 0,2794(4), $U_{\text{еKB}} = 0,0129(5)$; S3 2(b), 1/3, 2/3, 0,7274(6), $U_{\text{еKB}} = 0,0111(8)$.

Pr₃Co_{0,5}SnS₇ (метод монокристалу): $a = 1,00819$ нм, $c = 0,60107(2)$ нм; Pr 6(c), 0,35723(7), 0,13869(7), 0,45718(18), $U_{\text{еKB}} = 0,01088(17)$; Co (K3П = 0,5), 2(a), 0, 0, 0,7420(11), $U_{\text{еKB}} = 0,0114(14)$; Sn 2(b), 2/3, 1/3, 0,8838(2), $U_{\text{еKB}} = 0,0094(3)$; S1 6(c), 0,1480(4), 0,2457(4), 0,4942(6), $U_{\text{еKB}} = 0,0168(8)$; S2 6(c), 0,5705(4), 0,0873(4), 0,7172(5), $U_{\text{еKB}} = 0,0108(7)$; S3 2(b), 2/3, 1/3, 0,2733(8), $U_{\text{еKB}} = 0,0101(12)$.

Sm₃Co_{0,5}SnS₇ (метод монокристалу): $a = 0,98209(7)$ нм, $c = 0,61258(7)$ нм; Sm 6(c), 0,35951(5), 0,15121(5), 0,45179(10), $U_{\text{еKB}} = 0,01452(11)$; Co (K3П = 0,5), 2(a), 0, 0, 0,7637(6), $U_{\text{еKB}} = 0,0125(9)$; Sn 2(b), 2/3, 1/3, 0,88545(14), $U_{\text{еKB}} = 0,0122(2)$; S1 6(c), 0,1398(3), 0,2466(3), 0,5191(4), $U_{\text{еKB}} = 0,0180(5)$; S2 6(c), 0,5608(3), 0,0821(3), 0,7152(3), $U_{\text{еKB}} = 0,0131(5)$; S3 2(b), 2/3, 1/3, 0,2685(5), $U_{\text{еKB}} = 0,0106(7)$.

Y₃Ni_{0,5}SnS₇ (метод монокристалу): $a = 0,959589(17)$ нм, $c = 0,619632(11)$ нм; Y 6(c), 0,19942(18), 0,35982(18), 0,5528(3), $U_{\text{еKB}} = 0,0140(4)$; Ni (K3П = 0,5), 2(a), 0, 0, 0,2182(11), $U_{\text{еKB}} = 0,0138(14)$; Sn 2(b), 1/3, 2/3, 0,1135(2), $U_{\text{еKB}} = 0,0107(4)$; S1 6(c), 0,2462(5), 0,1126(5), 0,4655(7), $U_{\text{еKB}} = 0,0169(8)$; S2 6(c), 0,4748(6), 0,553(5), 0,2893(6), $U_{\text{еKB}} = 0,0135(9)$; S3 2(b), 1/3, 2/3, 0,7329(9), $U_{\text{еKB}} = 0,0091(12)$.

La₃Ni_{0,5}SnS₇ (метод монокристалу): $a = 1,024869(19)$ нм, $c = 0,604474(11)$ нм; La 6(c), 0,35693(2), 0,13717(2), 0,45594(6), $U_{\text{еKB}} = 0,01318(7)$; Ni (K3П = 0,5), 2(a), 0, 0, 0,7367(4), $U_{\text{еKB}} = 0,0163(4)$; Sn 2(b), 2/3, 1/3, 0,88226(7), $U_{\text{еKB}} = 0,01111(11)$; S1 6(c), 0,14837(12), 0,24336(13), 0,4885(2), $U_{\text{еKB}} = 0,0220(3)$; S2 6(c), 0,57248(13), 0,08958(12), 0,71910(17), $U_{\text{еKB}} = 0,0129(2)$; S3 2(b), 2/3, 1/3, 0,2694(3), $U_{\text{еKB}} = 0,0115(4)$.

Pr₃Ni_{0,5}SnS₇ (метод монокристалу): $a = 1,00136(3)$ нм, $c = 0,60921(2)$ нм; Pr 6(c), 0,35815(6), 0,14419(6), 0,45524(13), $U_{\text{еKB}} = 0,01600(14)$; Ni (K3П = 0,5), 2(a), 0, 0, 0,7569(7), $U_{\text{еKB}} = 0,0134(8)$; Sn 6(b), 2/3, 1/3, 0,88499(17), $U_{\text{еKB}} = 0,0122(2)$; S1 6(c), 0,1437(3), 0,2439(4), 0,5071(5), $U_{\text{еKB}} = 0,0250(7)$; S2 6(c), 0,5668(3), 0,0851(3), 0,7184(4), $U_{\text{еKB}} = 0,0146(5)$; S3 2(b), 2/3, 1/3, 0,2696(6), $U_{\text{еKB}} = 0,0109(7)$.

Sm₃Ni_{0,5}SnS₇ (метод монокристалу): $a = 0,97901(8)$ нм, $c = 0,61460(6)$ нм; Sm 6(c), 0,35933(6), 0,15244(6), 0,45113(12), $U_{\text{еKB}} = 0,01817(14)$; Ni (K3П = 0,5), 2(a), 0, 0, 0,7701(7), $U_{\text{еKB}} = 0,0112(10)$; Sn 2(b), 2/3, 1/3, 0,88565(15), $U_{\text{еKB}} = 0,0138(3)$; S1 6(c), 0,1375(4), 0,2448(3), 0,5210(5), $U_{\text{еKB}} = 0,0234(7)$; S2 6(c), 0,5597(3), 0,0816(3), 0,7166(4), $U_{\text{еKB}} = 0,0158(6)$; S3 2(b), 2/3, 1/3, 0,2684(6), $U_{\text{еKB}} = 0,0110(9)$.

Параметри елементарних комірок (рис. 4-6) тетрарних сполук $R_3\text{Me}_{0,5}\text{SnS}_7$ (R – РЗМ, Me – Fe, Co, Ni), що розраховані на основі масиву монокристалічних і порошкових даних, добре узгоджуються між собою.

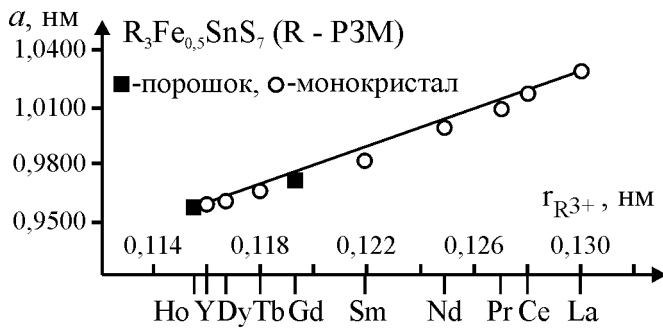


Рис. 4. Параметри елементарної комірки у структурі тетрарних сполук $R_3Fe_{0.5}SnS_7$ (R – P3M)

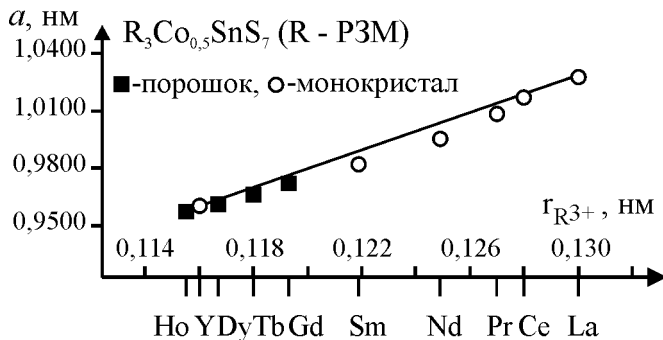
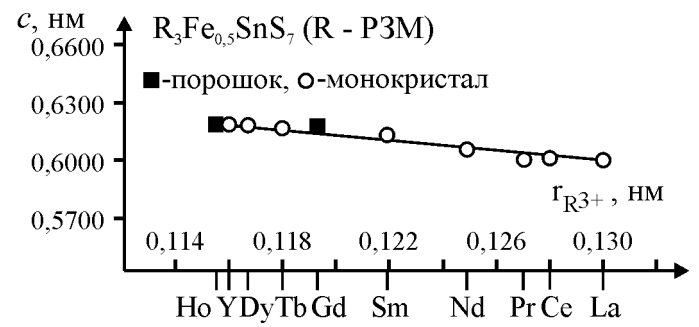


Рис. 5. Параметри елементарної комірки у структурі тетрарних сполук $R_3Co_{0.5}SnS_7$ (R – P3M)

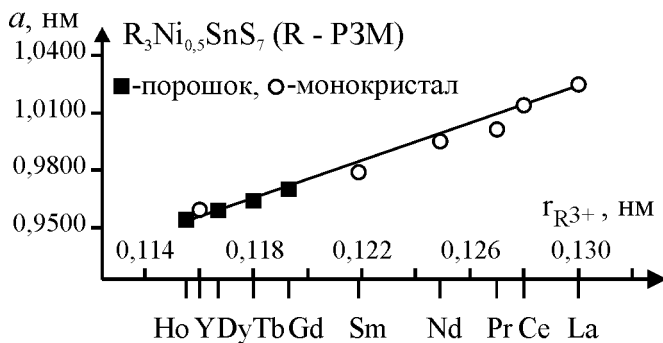
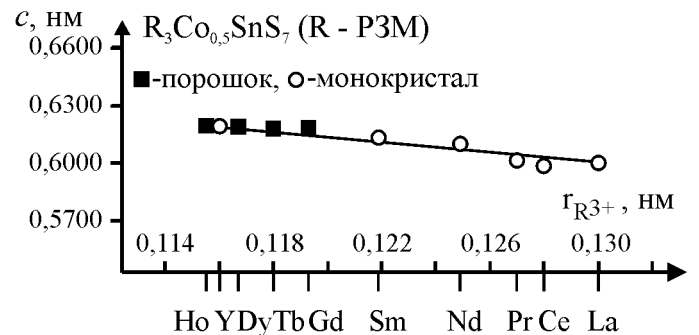
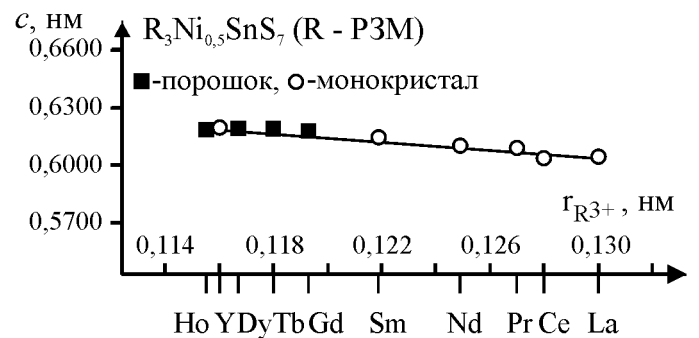


Рис. 6. Параметри елементарної комірки у структурі тетрарних сполук $R_3Ni_{0.5}SnS_7$ (R – P3M)



Проведені розрахунки кристалічної структури тетрарних сполук $R_3Me_{0.5}SnS_7$ (R – P3M, Me – Fe, Co, Ni) та споріднених $Sm_3Co_{0.5}SiS_7$, $Tb_3Co_{0.5}SiS_7$, $Dy_3Co_{0.5}SiS_7$, $Tb_3Ni_{0.5}SiS_7$, $Dy_3Ni_{0.5}SiS_7$ та $Ho_3Ni_{0.5}SiS_7$ вказують на приналежність останніх до гексагональної сингонії (СТ $La_3Mn_{0.5}SiS_7$, ПГ $P6_3$, символ Пірсона $hP23$). У структурі сполук $R_3Me_{0.5}SnS_7$ (R – P3M; Me – Fe, Co, Ni) атоми R з атомами Сульфуру формують тригональні призми (рис. 7) з одним додатковим атомом $[R\ 3S_1\ 3S_2\ 1S_3]$, для атомів Me характерним є КЧ = 6 (формують октаедри $[Me\ 6S_2]$), а атоми Sn мають тетраедричне оточення $[Sn\ 1S_3\ 3S_2]$ із атомів Сульфуру.

На основі аналізу літературних даних про кристалічну структуру тетрарних сполук $R_3Fe_{0.5}GeS_7$, $R_3Co_{0.5}GeS_7$, $R_3Ni_{0.5}GeS_7$ і результатів вивчення кристалічної структури сполук $R_3Fe_{0.5}SnS_7$, $R_3Co_{0.5}SnS_7$, $R_3Ni_{0.5}SnS_7$ (R – Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho), $R_3Co_{0.5}SiS_7$ (R – Sm, Tb, Dy) і $R_3Ni_{0.5}SiS_7$ (R – Tb, Dy, Ho) можна встановити певні закономірності в рядах $Fe \rightarrow Co \rightarrow Ni$ і $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$.

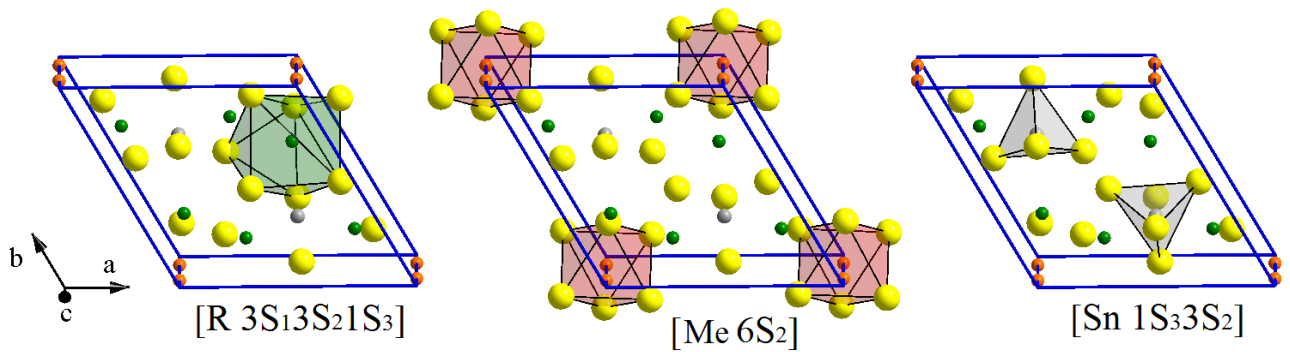


Рис. 7. Елементарна комірка та координаційне оточення атомів у структурі тетрарних сполук $R_3Me_{0.5}SnS_7$ (R – РЗМ; Me – Fe, Co, Ni)

У структурі тетрарних сполук $R_3Me_{0.5}SiS_7$ і $R_3Me_{0.5}GeS_7$ (Me – Fe, Co, Ni; R – РЗМ) для атомів R характерним є $KЧ_R = 8$: атоми R із атомами Сульфуру формують тригональні призми із двома додатковим атомами. У структурі тетрарних сполук $R_3Me_{0.5}SnS_7$ (Me – Fe, Co, Ni; R – РЗМ) для атомів R характерним є $KЧ_R = 7$ і атоми R із атомами Сульфуру формують тригональні призми із одним додатковим атомом. Атоми (Me – Fe, Co, Ni) із атомами Сульфуру формують октаедри. У першому випадку ($KЧ_R = 8$) тригональні призми із октаедрами утворюють спільні грані, а в другому випадку ($KЧ_R = 7$) тригональні призми із октаедрами утворюють спільні ребра (рис. 8).

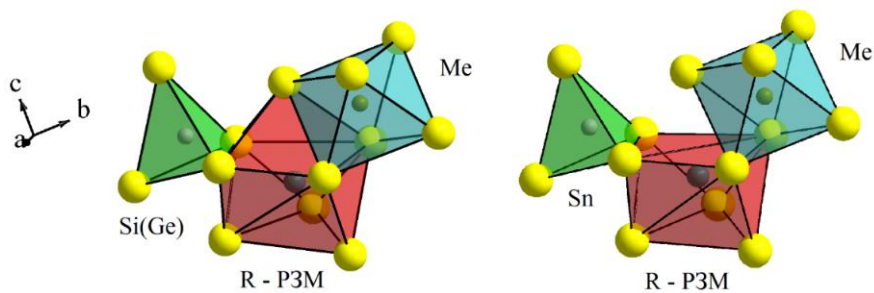


Рис. 8. Координаційні поліедри у структурі сполук $R_3Me_{0.5}Si(Ge, Sn)S_7$ (R – РЗМ; Me – Fe, Co, Ni)

В обох випадках у структурі тетрарних сполук $R_3Me_{0.5}SiS_7$, $R_3Me_{0.5}GeS_7$ і $R_3Me_{0.5}SnS_7$ (R – РЗМ; Me – Fe, Co, Ni) октаедри, що утворені атомами Me (Me – Fe, Co, Ni) та Сульфуру мають спільні грані та формують просторові колони (рис. 9) в напрямку осі c .

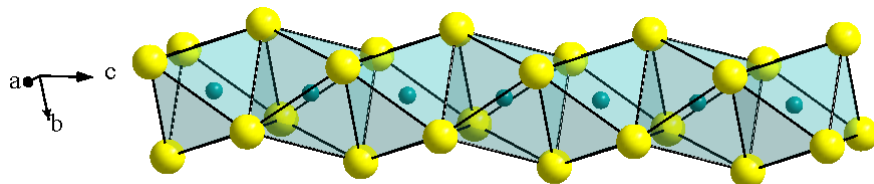


Рис. 9. Колони октаедрів утворених атомами Me та Сульфуру у структурі тетрарних сполук $R_3Me_{0.5}SiS_7$, $R_3Me_{0.5}GeS_7$ і $R_3Me_{0.5}SnS_7$ (R – РЗМ; Me – Fe, Co, Ni)

Для сполук $R_3Fe_{0.5}SnS_7$ (рис. 10) характерним є зменшення шести найкоротших відстаней $R - S$ ($3S1 + 1S3 + 2S2$) у діапазоні від La до Y. У той же час сьома

(найдовша) відстань, $R - S$ зростає від 0,3088 (для $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$) до 0,3147 нм (для $\text{Y}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$). Аналогічні закономірності є характерними для серій сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ і $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (рис. 11 і рис. 12).

Міжатомні відстані $\delta(\text{R-S})_{\min}$, $\delta(\text{Fe-S})_{\min}$, $\delta(\text{Co-S})_{\min}$, $\delta(\text{Ge-S})_{\min}$ і $\delta(\text{Sn-S})_{\min}$ у структурах сполук $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$, $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$, $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ і $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ ($R - \text{P3M}$) також мають свої особливості.

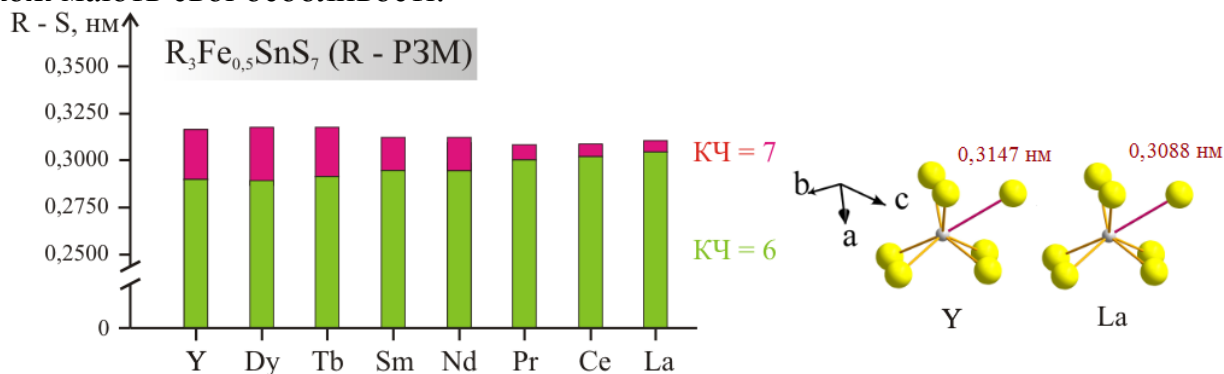


Рис. 10. Міжатомні відстані $\delta(\text{R} - \text{S})$ у структурі тетраїчних сполук $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ ($R - \text{P3M}$)

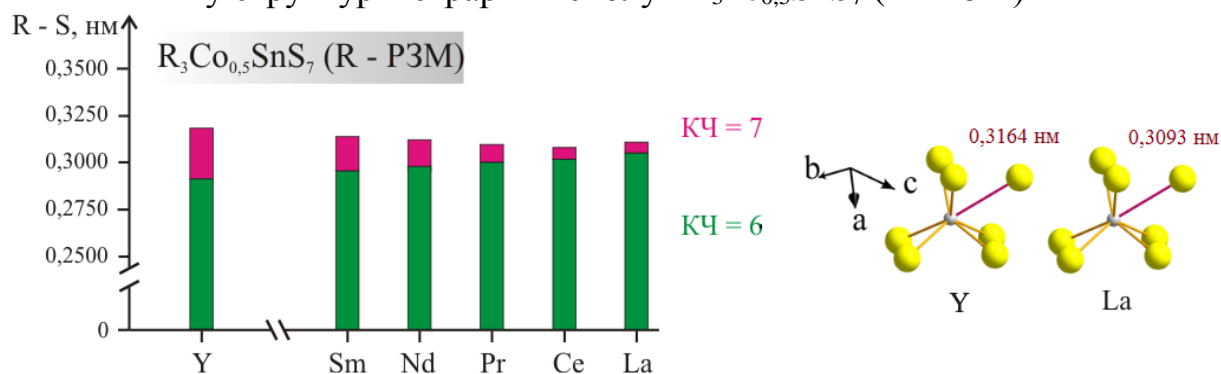


Рис. 11. Міжатомні відстані $\delta(\text{R} - \text{S})$ у структурі тетраїчних сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ ($R - \text{P3M}$)

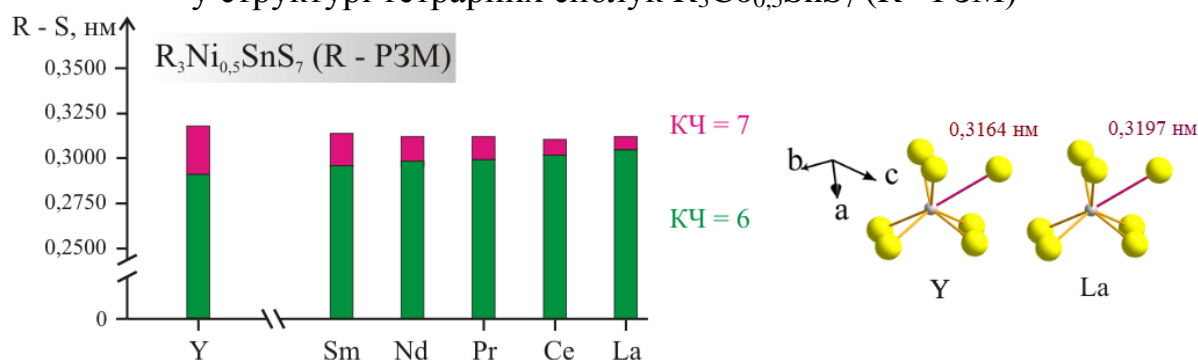


Рис. 12. Міжатомні відстані $\delta(\text{R} - \text{S})$ у структурі тетраїчних сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ ($R - \text{P3M}$)

У кожній із чотирьох серій сполук спостерігається зростання “мінімальних” міжатомних відстаней $\delta(\text{R-S})_{\min}$, $\delta(\text{Fe-S})_{\min}$ і $\delta(\text{Co-S})_{\min}$. Міжатомні відстані $\delta(\text{Ge-S})_{\min}$ і $\delta(\text{Sn-S})_{\min}$ у структурі сполук $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_7$ та $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_7$ ($R - \text{P3M}$) практично не відрізняються.

Міжатомна відстань $\delta(\text{R-S})_{\min}$ зростає від 0,2701 нм (для $\text{Y}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$) до 0,2857 нм (для $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$), від 0,2677 нм (для $\text{Y}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$) до 0,28369 нм (для

$\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$), від 0,2689 нм (для $\text{Y}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$) до 0,2853 нм (для $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$), від 0,2685 нм (для $\text{Y}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$) до 0,2827 нм (для $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$).

Міжатомна відстань $\delta(\text{Fe-S})_{\min}$ зростає від 0,2572(2) нм (для $\text{Y}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$) до 0,2643 нм (для $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$), від 0,2559 нм (для $\text{Y}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$) до 0,26587 нм (для $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$).

Міжатомна відстань $\delta(\text{Co-S})_{\min}$ зростає від 0,2552 нм (для $\text{Y}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$) до 0,2629(3) нм (для $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$), від 0,2553 нм (для $\text{Y}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$) до 0,2642 нм (для $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$).

У четвертому розділі представлено результати дослідження кристалічної структури та магнітних властивостей неперервних рядів твердих розчинів $\text{La}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($x = 0-2$, $\text{R}' - \text{PЗМ}$). Кристалічна структура окремих складів $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{CeR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{PrR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{PЗМ}$) зазначених твердих розчинів вивчена рентгенівським методом монокристалу. Із збільшенням іонного радіуса $r(\text{R}'^{3+})$ параметри елементарних комірок сульфідних фаз $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{CeR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{PrR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{PЗМ}$) монотонно зростають (рис. 13 і рис. 14).

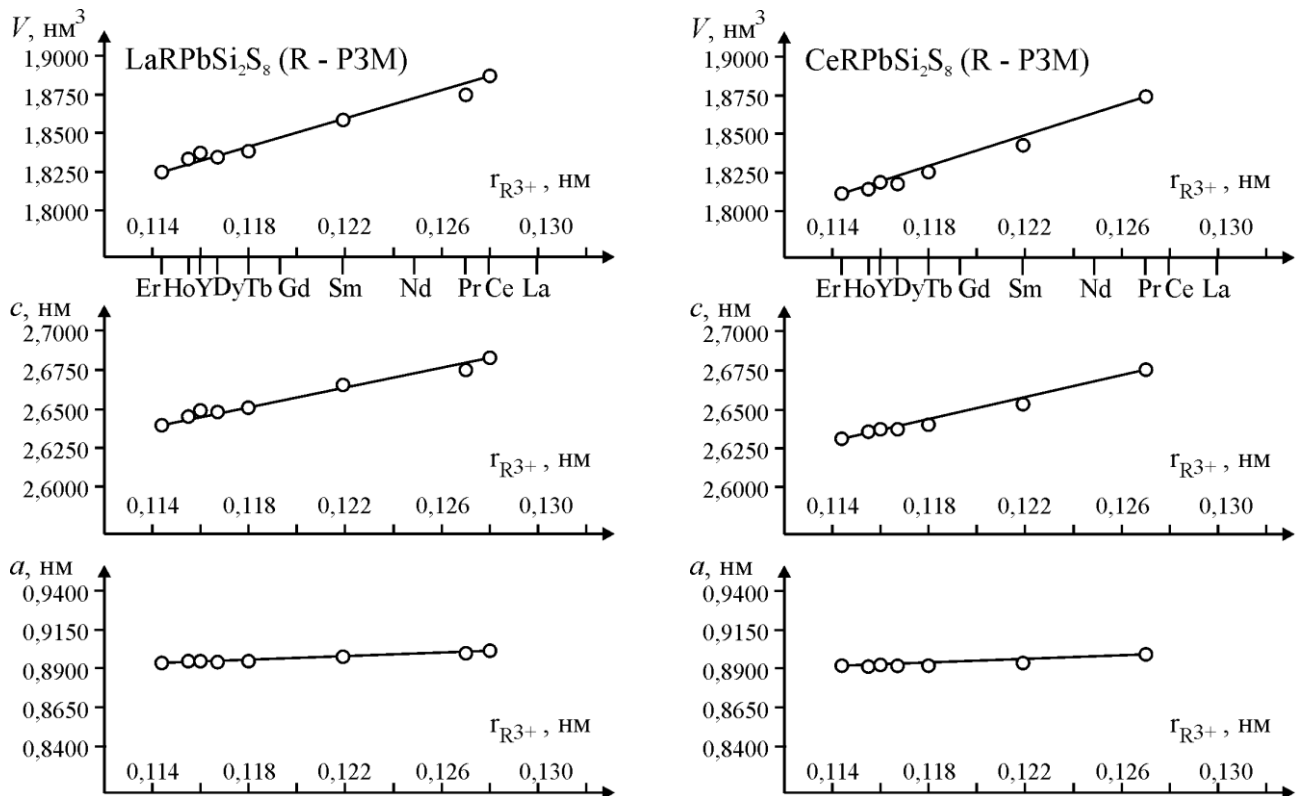


Рис. 13. Параметри елементарних комірок сульфідних фаз $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{CeR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{PЗМ}$)

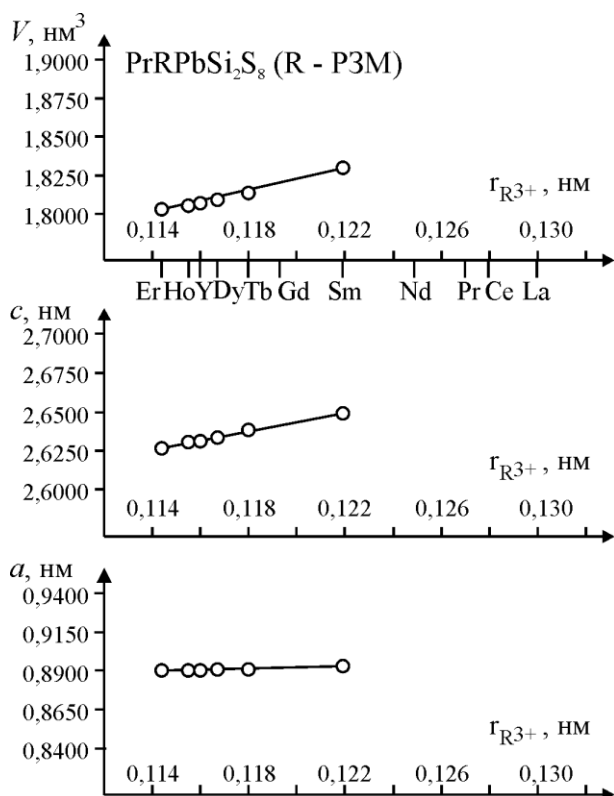


Рис. 14. Параметри елементарних комірок сульфідних фаз $\text{PrR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' = \text{P3M}$)

Встановлено, що синтезовані сульфідні кристалізуються в структурному типі $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (ПГ $R\bar{3}c$). Структуру цих сульфідів можна представити як укладку тригональних призм з двома додатковими атомами, в центрі яких розміщені атоми статистичної суміші ($\text{RR}'\text{Pb}$) і тетраедрів, що центровані атомами Si (рис. 15).

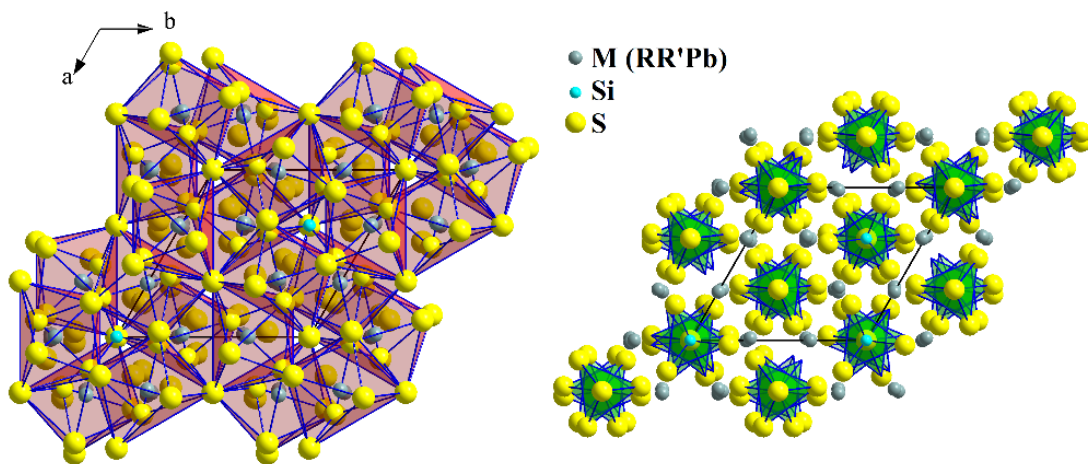


Рис. 15. Координаційні багатогранники у структурі сульфідних фаз $\text{RR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$

Окремі склади твердих розчинів $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' = \text{Tb}, \text{Y}, \text{Er}$) вивчалися (рентгенівським методом порошку) з метою встановлення впливу різного співвідношення РЗМ на параметри їх елементарних комірок. У структурах $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ атоми статистичної суміші М ($\text{RR}'\text{Pb}$) локалізовані в ПСТ $18e$ і координують навколо себе по вісім атомів Сульфуру. У структурі халькогенідів $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ статистична суміш має склад: 16,7 % Ce, 50,0 % R' і 33,3 % Pb, а у $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ – 50,0 % Pr, 16,7 % R' і 33,3 % Pb. Кількісне

співвідношення між компонентами $R : R' = 16,7 : 50,0$ і $R : R' = 50,0 : 16,7$ суттєво впливає на величину зміни параметрів елементарної комірки в рядах $Ce_{0,5}Tb_{1,5}PbSi_2S_8 - Ce_{0,5}Y_{1,5}PbSi_2S_8 - Ce_{0,5}Er_{1,5}PbSi_2S_8$ (I) і $Pr_{1,5}Tb_{0,5}PbSi_2S_8 - Pr_{1,5}Y_{0,5}PbSi_2S_8 - Pr_{1,5}Er_{0,5}PbSi_2S_8$ (II) (рис. 16). У ряду (I) параметр a зменшується від 0,88913 до 0,88604 нм, а c – від 0,26275 до 0,26045 нм, у ряду (II) зміна параметрів елементарної комірки практично відсутня.

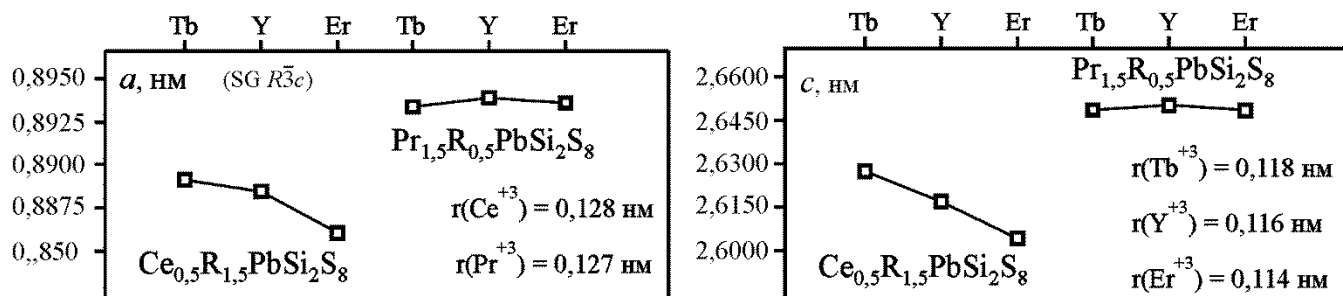


Рис. 16. Параметри елементарної комірки халькогенідних фаз $Ce_{0,5}R'_{1,5}PbSi_2S_8$ і $Pr_{1,5}R'_{0,5}PbSi_2S_8$ ($R' - Tb, Y, Er$)

З метою встановлення впливу різного співвідношення РЗМ на коливні спектри та дослідження структурної досконалості синтезованих матеріалів було використано раманівську спектроскопію. Для збудження Раманівських спектрів (за кімнатної температури) використовували випромінювання твердотілого лазера з довжиною хвилі 671 нм.

На рис. 17 приведено Раманівські спектри синтезованих халькогенідів.

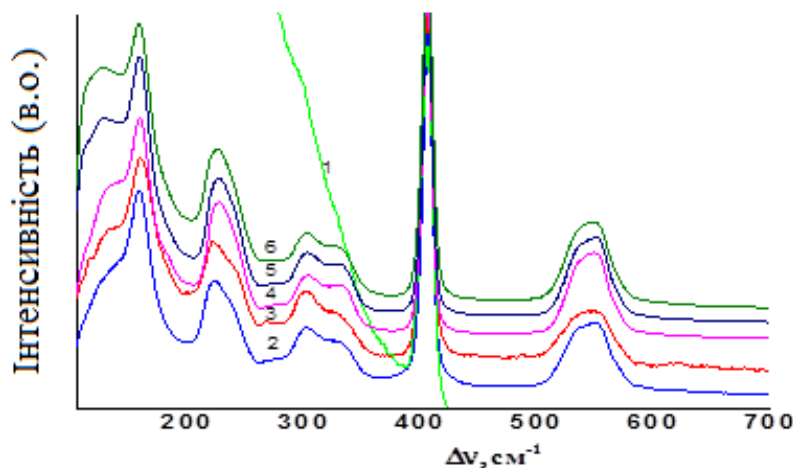


Рис. 17. Раманівські спектри халькогенідних фаз $Ce_{0,5}Er_{1,5}PbSi_2S_8$ (1), $Ce_{0,5}Tb_{1,5}PbSi_2S_8$ (2), $Ce_{0,5}Y_{1,5}PbSi_2S_8$ (3), $Pr_{1,5}Y_{0,5}PbSi_2S_8$ (4), $Pr_{1,5}Tb_{0,5}PbSi_2S_8$ (5) і $Pr_{1,5}Er_{0,5}PbSi_2S_8$ (6) нормовані на інтенсивність смуги з $\Delta\nu = 405 \text{ cm}^{-1}$

Усі приведені спектри нормувалися на інтенсивність найбільш інтенсивної смуги ($\sim 405 \text{ cm}^{-1}$). Усі спектри, за виключенням одного (для $Ce_{0,5}Er_{1,5}PbSi_2S_8$) є подібними. Характеристичною смугою у всіх цих фаза є найбільш інтенсивна смуга

з частотою 405 см^{-1} , яка відноситься до повносиметричних коливань Сульфуру в тетраедрах, в центрі яких знаходяться атоми Силіцію.

Що стосується Раманівського спектру халькогенідної фази $\text{Ce}_{0,5}\text{Er}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, який відрізняється від спектрів інших синтезованих халькогенідів, то це може бути зумовлено його структурною недосконалістю, що призводить до інтенсивного релеєвського розсіювання в низькочастотній області спектру.

Про справедливості такої гіпотези свідчить той факт, що всі смуги в спектрі цієї фази мають суттєво більші напівширини в порівнянні з відповідними значеннями смуг в спектрах інших синтезованих нами халькогенідів. Причиною цього ефекту є те, що іонний радіус атома Ербію є найменшим серед всіх РЗМ, що вводилися в компонентний склад синтезованих халькогенідних фаз. Поєднання РЗМ з іонними радіусами, що суттєво відрізняються, призводить до формування кристалічної комірки зі значними локальними напруженнями, що супроводжується формуванням структурних дефектів в кристалах, які знаходять свої відображення в Раманівських спектрах. Відомо, що напівширини смуг зростають зі збільшенням дефектності кристалів.

У нашому випадку напівширини характеристичної смуги добре корелюють з величинами, що рівні різниці іонних радіусів двох РЗМ, що входять до кожної синтезованої нами халькогенідної фази (рис. 18).

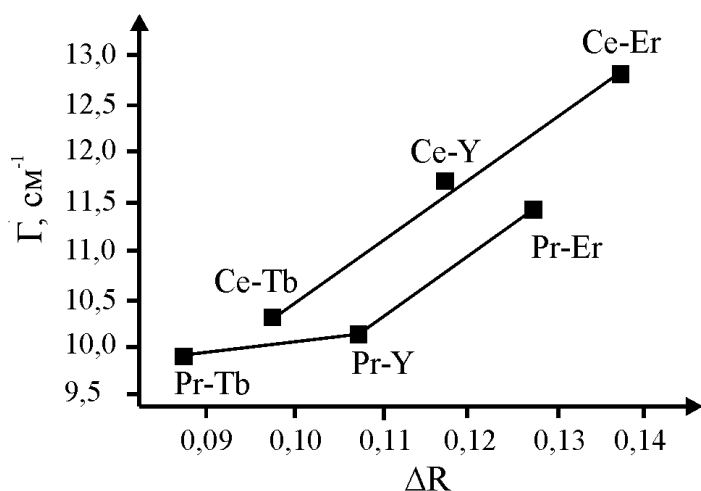


Рис. 18. Залежність напівширини характеристичної смуги (405 см^{-1}) від різниці іонних радіусів РЗМ, що входять до складу досліджених халькогенідних фаз

Для кожної з трьох серій халькогенідних фаз $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($R' - \text{Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$), $\text{CeR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($R' - \text{Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$) і $\text{PrR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($R' - \text{Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$) були проведені дослідження магнітних властивостей в інтервалі температур $1,72 - 400\text{ К}$. Для вимірювання були використані порошкоподібні зразки масою більше 100 мг . На рис. 19-21 представлено температурну залежність магнітної сприйнятливості халькогенідної фази $\text{LaYPbSi}_2\text{S}_8$ та температурні залежності оберненої молярної магнітної сприйнятливості халькогенідних фаз $\text{LaCePbSi}_2\text{S}_8$, $\text{LaSmPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{LaTbPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{LaDyPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{LaHoPbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{LaErPbSi}_2\text{S}_8$.

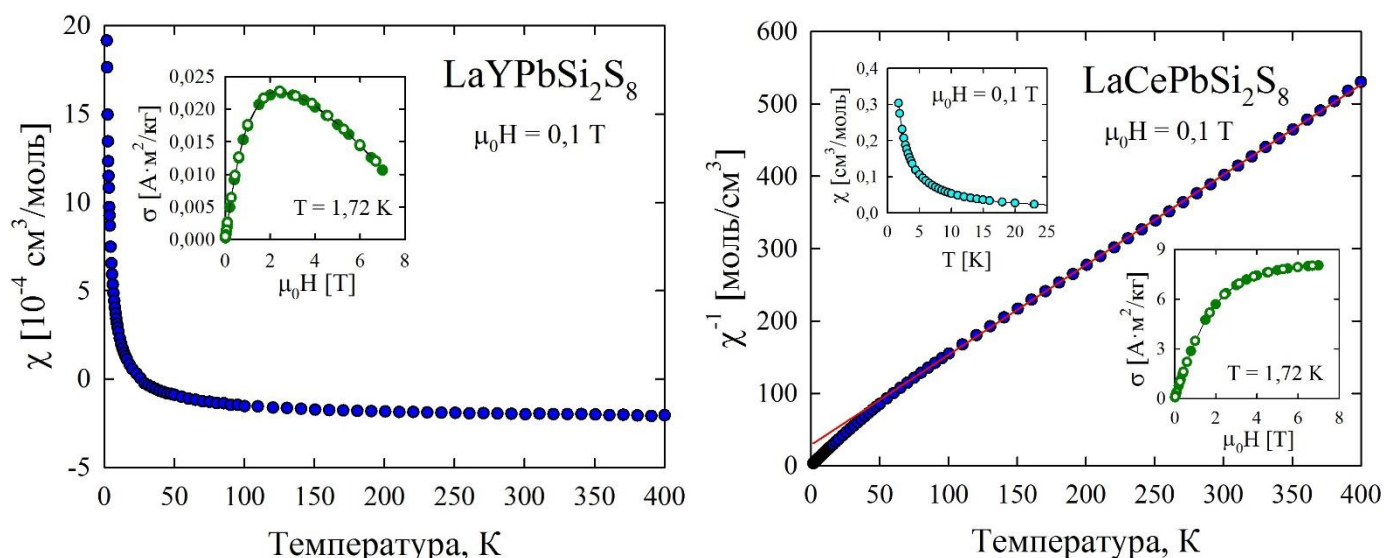


Рис. 19. Температурна залежність магнітної сприйнятливості для LaYPbSi₂S₈ та температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості для LaCePbSi₂S₈

Характер температурної залежності молярної магнітної сприйнятливості сульфідної фази LaYPbSi₂S₈ та залежність її намагніченості від напруженості поля за температури 1,72 К свідчить про її слабкий діамagnetизм У випадку всіх інших досліджених фаз стехіометричного складу LaR'PbSi₂S₈, результати експерименту свідчать про їх парамагнітну поведінку в інтервалі температур 1,72 – 400 К.

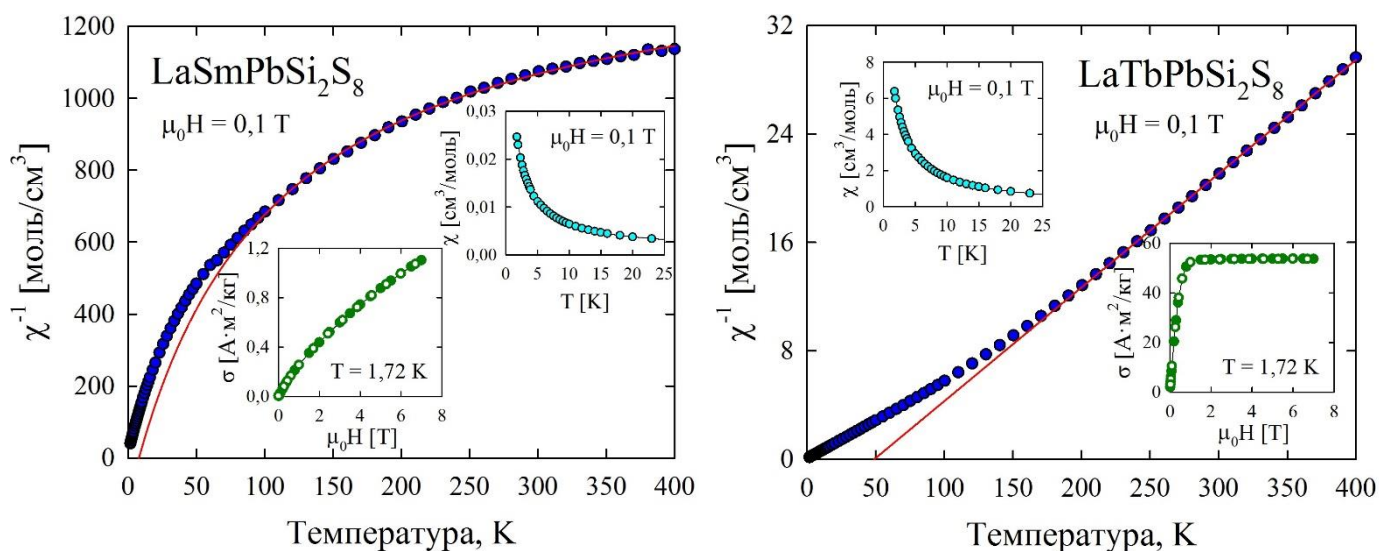


Рис. 20. Температурні залежності оберненої молярної магнітної сприйнятливості для LaSmPbSi₂S₈ і LaTbPbSi₂S₈

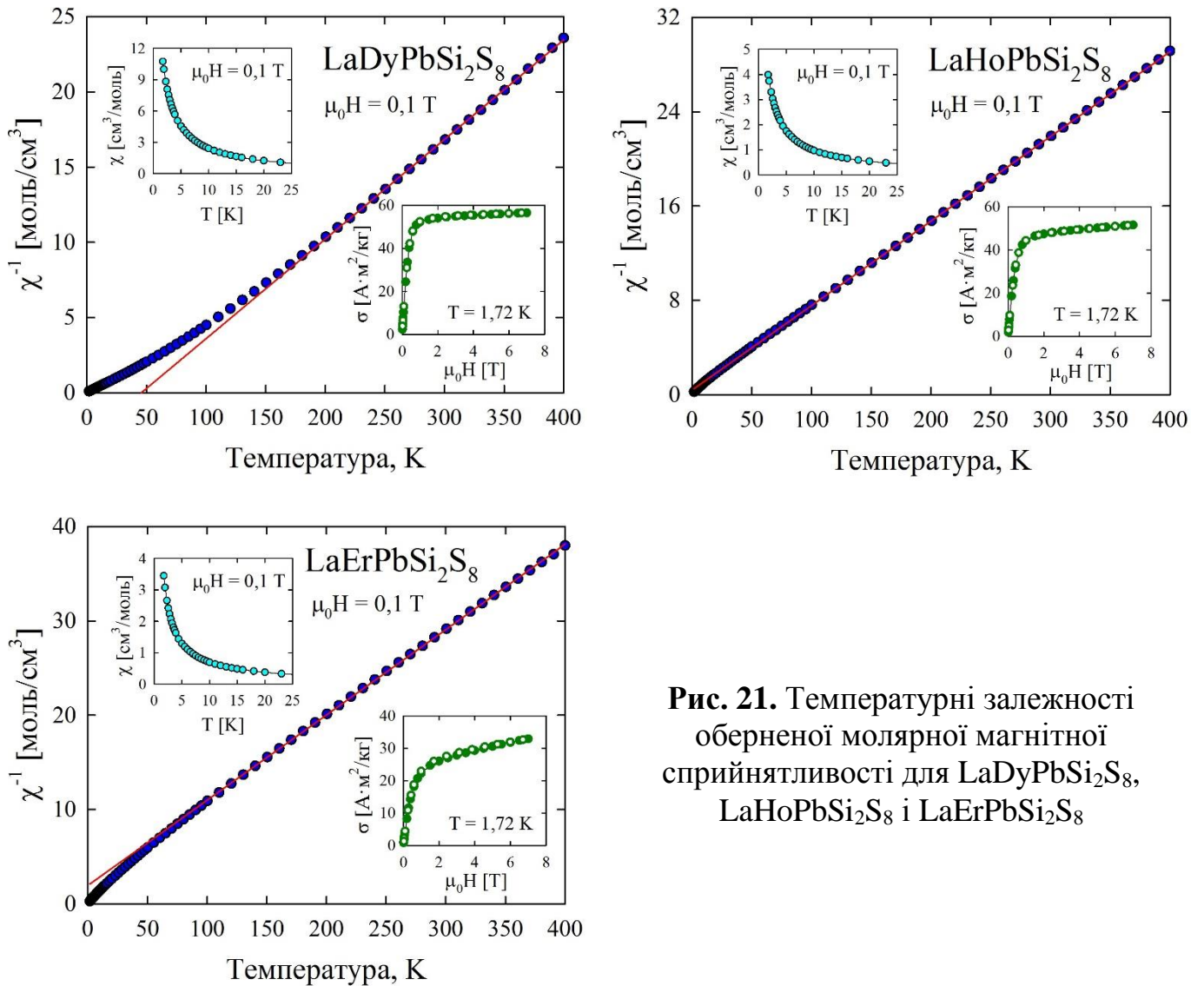


Рис. 21. Температурні залежності оберненої молярної магнітної сприйнятливості для $\text{LaDyPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{LaHoPbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{LaErPbSi}_2\text{S}_8$

Температурну залежність магнітної сприйнятливості халькогенідних фаз $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (за виключенням $\text{LaSmPbSi}_2\text{S}_8$) можна описати рівнянням Кюрі-Вайса. Обернена магнітна сприйнятливості $\text{LaSmPbSi}_2\text{S}_8$ є криволінійною в усьому дослідженому діапазоні температур. Вище температури 100 K магнітна сприйнятливості халькогенідної фази $\text{LaSmPbSi}_2\text{S}_8$ може бути описана модифікованим рівнянням Кюрі-Вайса. Халькогенідні фази $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$, (за виключенням $\text{LaYpSi}_2\text{S}_8$) характеризуються наявністю значних магнітних моментів, проте в дослідженому інтервалі температур не спостерігається магнітного впорядкування. Це підтверджується однотипним характером температурної залежності магнітної сприйнятливості за низьких температур, а також парамагнітно-подібною поведінкою намагніченості за температури 1,72 K в магнітних полях до 7 T. Останні залежності або демонструють тенденцію до насичення у зростаючих магнітних полях для $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Ce, Sm, Ho, Er), або виявляють чітке плато в сильних полях для $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Tb, Dy). Магнітні властивості халькогенідних фаз $\text{CeR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er) і $\text{PrR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er) в інтервалі температур 1,72 – 400 K є аналогічними до магнітних властивостей халькогенідних фаз $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er).

ВИСНОВКИ

1. Методами рентгенофазового аналізу досліджено понад 200 синтезованих та відпалених за температури 770 К сплавів (тривалість відпалів 500 годин) квазітернарних систем $Y_2S_3 - CoS - SnS_2$, $La_2S_3 - CoS - SnS_2$, $Pr_2S_3 - CoS - SnS_2$, $Sm_2S_3 - CoS - SnS_2$, $Tb_2S_3 - CoS - SnS_2$, $Y_2S_3 - NiS - SnS_2$, $La_2S_3 - NiS - SnS_2$, $Pr_2S_3 - NiS - SnS_2$, $Sm_2S_3 - NiS - SnS_2$ і $Tb_2S_3 - NiS - SnS_2$. Проведено ідентифікацію восьми бінарних Y_2S_3 , La_2S_3 , Pr_2S_3 , Sm_2S_3 , Tb_2S_3 , CoS , NiS , SnS_2 та семи тернарних R_2SnS_5 ($R - La, Pr, Sm, Tb$), La_4CoS_7 і La_4NiS_7 сполук. Комплекс проведених досліджень дозволив встановити фазові рівноваги та побудувати ізотермічні перерізи вище вказаних систем. У цих системах вперше встановлено утворення тетрарних сполук $R_3Co(Ni)_{0,5}SnS_7$ ($R - Y, La, Pr, Sm, Tb$). За характером взаємодії компонентів досліджені системи можна розділити на дві підгрупи: а) системи в яких тетрарні сполуки $R_3Co(Ni)_{0,5}SnS_7$ ($R - Y, Tb$) перебувають в стані термодинамічної рівноваги із трьома бінарними сполуками $Co(Ni)S$, $Y(Tb)_2S_3$ і SnS_2 ; б) системи в яких тетрарні сполуки $R_3Co(Ni)_{0,5}SnS_7$ ($R - La, Pr, Sm$) перебувають в стані термодинамічної рівноваги з двома бінарними сполуками $Co(Ni)S$, $La(Pr, Sm)_2S_3$ і однією тернарною сполукою R_2SnS_5 ($R - La, Pr, Sm$) відповідно.
2. Рентгенівськими методами монокристалу та порошку вперше вивчено кристалічну структуру тридцяти Sn-вмісних $Y_3Co_{0,5}SnS_7$, $La_3Co_{0,5}SnS_7$, $Ce_3Co_{0,5}SnS_7$, $Pr_3Co_{0,5}SnS_7$, $Nd_3Co_{0,5}SnS_7$, $Sm_3Co_{0,5}SnS_7$, $Gd_3Co_{0,5}SnS_7$, $Tb_3Co_{0,5}SnS_7$, $Dy_3Co_{0,5}SnS_7$, $Ho_3Co_{0,5}SnS_7$, $Y_3Ni_{0,5}SnS_7$, $La_3Ni_{0,5}SnS_7$, $Ce_3Ni_{0,5}SnS_7$, $Pr_3Ni_{0,5}SnS_7$, $Nd_3Ni_{0,5}SnS_7$, $Sm_3Ni_{0,5}SnS_7$, $Gd_3Ni_{0,5}SnS_7$, $Tb_3Ni_{0,5}SnS_7$, $Dy_3Ni_{0,5}SnS_7$, $Ho_3Ni_{0,5}SnS_7$, $Y_3Fe_{0,5}SnS_7$, $La_3Fe_{0,5}SnS_7$, $Ce_3Fe_{0,5}SnS_7$, $Pr_3Fe_{0,5}SnS_7$, $Nd_3Fe_{0,5}SnS_7$, $Sm_3Fe_{0,5}SnS_7$, $Tb_3Fe_{0,5}SnS_7$, $Dy_3Fe_{0,5}SnS_7$, $Gd_3Fe_{0,5}SnS_7$, $Ho_3Fe_{0,5}SnS_7$ та шести Si-вмісних $Sm_3Co_{0,5}SiS_7$, $Tb_3Co_{0,5}SiS_7$, $Dy_3Co_{0,5}SiS_7$, $Tb_3Ni_{0,5}SiS_7$, $Dy_3Ni_{0,5}SiS_7$ і $Ho_3Ni_{0,5}SiS_7$. Встановлено, що всі вони кристалізуються у гексагональній сингонії (ПГ $P6_3$, СТ $La_3Mn_{0,5}SiS_7$). Результати вивчення кристалічної структури, що отримані на основі масиву монокристалічних і порошкових даних, добре узгоджуються між собою. Для кристалічної структури Sn-вмісних сполук характерним є утворення тригональних призм $[R\ 7S]$ з одним додатковим атомом. Для кристалічної структури Si-вмісних сполук характерним є утворення тригональних призм $[R\ 8S]$ з двома додатковими атомами. У структурі усіх досліджених сполук атоми Me ($Me - Fe, Co, Ni$) з атомами Сульфуру формують октаедри, що утворюють колони $[Me\ 6S]$ в напрямку осі c . Для атомів Sn та Si характерним є $KЧ = 4$. Ці атоми із атомами Сульфуру утворюють практично симетричні тетраедри.
3. Вперше встановлено існування двадцяти одного ряду неперервних твердих розчинів $La_2PbSi_2S_8 - Y_2PbSi_2S_8$, $La_2PbSi_2S_8 - Ce_2PbSi_2S_8$, $La_2PbSi_2S_8 - Pr_2PbSi_2S_8$, $La_2PbSi_2S_8 - Sm_2PbSi_2S_8$, $La_2PbSi_2S_8 - Tb_2PbSi_2S_8$, $La_2PbSi_2S_8 - Dy_2PbSi_2S_8$, $La_2PbSi_2S_8 - Ho_2PbSi_2S_8$, $La_2PbSi_2S_8 - Er_2PbSi_2S_8$, $Ce_2PbSi_2S_8 - Y_2PbSi_2S_8$, $Ce_2PbSi_2S_8 - Pr_2PbSi_2S_8$, $Ce_2PbSi_2S_8 - Sm_2PbSi_2S_8$, $Ce_2PbSi_2S_8 - Tb_2PbSi_2S_8$, $Ce_2PbSi_2S_8 - Dy_2PbSi_2S_8$, $Ce_2PbSi_2S_8 - Ho_2PbSi_2S_8$, $Ce_2PbSi_2S_8 - Er_2PbSi_2S_8$, $Pr_2PbSi_2S_8 - Y_2PbSi_2S_8$, $Pr_2PbSi_2S_8 - Sm_2PbSi_2S_8$, $Pr_2PbSi_2S_8 - Tb_2PbSi_2S_8$, $Pr_2PbSi_2S_8 - Dy_2PbSi_2S_8$, $Pr_2PbSi_2S_8 - Ho_2PbSi_2S_8$ і $Pr_2PbSi_2S_8 - Er_2PbSi_2S_8$ та рентгенівським

методом монокристалу вивчено їх кристалічну структуру. Структура синтезованих твердих розчинів належить до структурного типу $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (тригональна сингонія, ПГ $R\bar{3}c$). Вперше встановлено, що у структурі отриманих твердих розчинів два різних РЗМ з атомами Pb утворюють статистичні суміші та заселяють ПСТ 18e. З огляду на нецентросиметричність кристалічної структури синтезовані матеріали мають перспективу використання їх у нелінійній оптиці.

4. Кристалічна структура окремих складів твердих розчинів $\text{Ce}_{0,5}\text{Tb}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_{0,5}\text{Er}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Pr}_{1,5}\text{Tb}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Pr}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Pr}_{1,5}\text{Er}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ вивчена рентгенівським методом порошку. Встановлено вплив різного співвідношення РЗМ в ПСТ 18e на параметри елементарних комірок синтезованих халькогенідів. У випадку, коли у статистичній суміші, що заселяє ПСТ 18e, міститься більша кількість РЗМ з більшим іонним радіусом параметри елементарної комірки сульфідних фаз $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – РЗМ) в ряду Tb – Y – Er практично не змінюються. У випадку, коли у статистичній суміші, що заселяє ПСТ 18e, міститься менша кількість РЗМ з більшим іонним радіусом параметр елементарної комірки $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Tb, Y, Er) зменшується від 2,6275(2) нм (для $\text{Ce}_{0,5}\text{Tb}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$) до 2,6045(3) нм (для $\text{Ce}_{0,5}\text{Er}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$).
5. Методом раманівської спектроскопії проаналізовано структурну досконалість окремих складів твердих розчинів $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Tb, Y, Er). Встановлено, що одночасне введення в їх структуру РЗМ з іонними радіусами, що суттєво відрізняються між собою, призводить до формування в кристалах структурних дефектів, які проявляються у суттєвому збільшенні напівширини смуг в Раманівських спектрах.
6. Вперше отримано температурні залежності молярної магнітної сприйнятливості та оберненої молярної магнітної сприйнятливості для тетрарних фаз складу $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}$ або Er), $\text{CeR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}$ або Er) та $\text{PrR}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}$ або Er). Синтезовані фази (за виключенням $\text{LaY}\text{PbSi}_2\text{S}_8$) проявляють парамагнітні властивості. Залежність оберненої магнітної сприйнятливості від температури описується рівнянням Кюри-Вайса (для $\text{LaSm}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ – модифікованим рівнянням Кюри-Вайса). Магнітні властивості синтезованих халькогенідів є адитивними величинами.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ ВИКЛАДЕНО В ПУБЛІКАЦІЯХ:

- праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Мельничук Х. О., Марчук О. В., Гулай Л. Д., Шемет В. Я. Фазові рівноваги у системі $\text{NiS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ за температури 770 К. Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». Вип. 51. 2015. Луцьк. 2015. С.110-113. (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий аналіз. Підготовка статті до друку).

2. Мельничук Х. О., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Кристалічна структура сполуки $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$. Науковий вісник Ужгородського університету, серія «Хімія». 2016. Вип. 2(36). С. 10-13. (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий аналіз. Підготовка статті до друку).

3. Мельничук Х. О., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Кристалічна структура сполук

$\text{Dy}_3\text{Co}(\text{Ni})_{0,5}\text{SiS}_7$. *Науковий вісник Чернівецького університету, серія «Хімія»*. 2016. Вип. 781. С.80-83. (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий аналіз. Підготовка статті до друку).

4. **Мельничук Х. О.**, Марчук О. В., Гулай Л. Д., Олексюк І. Д. Кристалічна структура сполук $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ та $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$. *Науковий вісник Ужгородського університету, серія «Хімія»*. 2017. Вип. 1(37). С.34-37. (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий аналіз. Підготовка статті до друку).

5. **Мельничук Х. О.**, Смітюх О. В., Марчук О. В., Мазур Н. В., Юхимчук В. О. Структурні дослідження халькогенідів $\text{Ce}_{0,5}\text{R}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ та $\text{Pr}_{1,5}\text{R}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' = \text{Tb}, \text{Y}, \text{Er}$). *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2020. № 1 (43). С.6-15. (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий аналіз. Підготовка статті до друку).

6. **Melnychuk Kh.**, Marchuk O., Daszkiewicz M., Gulay L. Crystal structure of novel $\text{R}_3\text{Fe}(\text{Co}, \text{Ni})_{0,5}\text{SnS}_7$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ and Ho) compounds. *Journal of Structural Chemistry*. 2020. Vol. 31. P. 1945-1957. (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий аналіз. Підготовка статті до друку).

7. Kaczorowski D., **Melnychuk Kh. O.**, Marchuk O. V., Gulay L. D., Daszkiewicz M. Crystal structure and magnetic properties of novel $\text{La}(\text{Ce}, \text{Pr})\text{R}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}$ and Er) compounds. *Journal of Solid State Chemistry*. 2020. V. 290. P. 121565. (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий аналіз. Підготовка статті до друку).

- праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **Мельничук Х.**, Марчук О., Дашкевич М., Гулай Л. Кристалічна структура сполуки $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$. *Львівські хімічні читання – 2015* : зб. наук. праць. XV наук. конф. (м. Львів 24-27 травня 2015 року). Львів. 2015. 360 с. (Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді).

2. Daszkiewicz M., **Melnychuk Kh.**, Marchuk O., Gulay L. Crystal structure of $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$. *The 57st Polish Crystallographic Meeting* : coll. ab. (Wroclaw (Poland), 25-26 June, 2015). В. 64. (Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді).

3. **Мельничук Х. О.**, Марчук О. В., Олексюк І. Д., Гулай Л. Д. Кристалічна структура сполуки $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи* : мат. IV Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів (28-29 жовтня 2016, м. Луцьк). Луцьк : РВВ Луцького НТУ. 2016. С. 44-47. (Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді).

4. **Мельничук Х. О.**, Марчук О. В., Олексюк І. Д., Гулай Л. Д. Кристалічна структура сполуки $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$. *Актуальні задачі сучасних технологій* : зб. тез доп. V Міжнар. наук.-техн. конф. молодих учених та студентів (17-18 листопада 2016 р.). Том І. Тернопіль. С.18-19. (Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді).

5. **Мельничук Х. О.**, Марчук О. В., Гулай Л. Д., Дашкевич М. Кристалічна структура сполуки $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$. *Хімічні Каразінські читання – 2017 (ХКЧ'17)* : тези доповідей IX Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів. Харків. 2017. 214 с. (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

6. **Мельничук Х. О.**, Марчук О. В., Олексеюк І. Д., Гулай Л. Д. Система $\text{NiS} - \text{Tb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ за температури 770 К. *Сучасні проблеми хімії* : тези доповідей XVIII Міжнар. конф. студентів та аспірантів (17-19 травня 2017 року). Київ : КНУ імені Т. Шевченка, 2017. 182 с. (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

7. **Мельничук Х.**, Марчук О., Гулай Л., Дашкевич М. Кристалічна структура сполуки $\text{Nd}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$. *Львівські хімічні читання – 2017* : зб. наук. праць XVI наук. конф. (28-31 травня 2017 року, м. Львів). Львів. 2017. 315 с. (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

8. **Мельничук Х. О.**, Марчук О. В., Гулай Л. Д., Дашкевич М. Кристалічна структура сполук $\text{Y}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ та $\text{Y}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$. *Актуальні проблеми фундаментальних наук* : мат. II Міжнар. наук. конф. Луцьк. 2017. С. 91-94. (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

9. **Мельничук Х. О.**, Озінська І. В., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Системи $\text{Y}(\text{Pr})_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$ за температури 770 К. *Хімічні Каразінські читання – 2018» (ХКЧ'18)* : тези доп. X Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів (23-25 квітня 2018 року). Харків. 2018. 212 с. (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

10. **Мельничук Х. О.**, Марчук О. В., Гулай Л. Д. Кристалічна структура сполук $\text{La}(\text{Nd})_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$. *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи* : матер. Всеукр. наук. конф. (16 травня 2018 року). Житомир : Вид-во ЖДУ імені І. Франка, 2018. с. 158-161. (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

11. **Мельничук Х. О.**, Жабчик А. І., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Системи $\text{Y}(\text{Sm})_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$ за температури 770 К. *Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси і матеріали». РНАОПМ-2018* : IX Міжнар. наук. конф. Мистецтво та наука ВПМЛШ-2018 : I Волинсько-Поморська міждисцип. літня школа. Луцьк. 2018. с. 77-78. (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

12. **Мельничук Х. О.**, Гулай Л. Д., Марчук О. В. Система $\text{Ho}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$ за температури 770 К. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи* : мат. V Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів (25-26 жовтня 2018 р). Луцьк. 2018. 224 с. (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

13. **Мельничук Х. О.**, Познанська М. М., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Кристалічна структура сполуки $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$. *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2019)* : зб. тез доп. II Міжнар. (XII Укр.) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (19-21 березня 2019 р., м. Вінниця) / редколегія: О. М. Шендрік (відп. ред.)

[та ін.]. Вінниця. 2019. 248 с (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

14. **Мельничук Х. О.**, Марчук О. В., Гулай Л. Д., Дашкевич М. Кристалічна структура сполук $R_3Ni_{0.5}SnS_7$ ($R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$ і Ho). *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2019)*: зб. тез доп. II Міжнар. (XII Укр.) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (19-21 березня 2019 р., м. Вінниця) / редколегія: О. М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.]. Вінниця, 2019. 248 с. (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

15. **Мельничук Х. О.**, Горбатюк А. О., Гулай Л. Д., Олексеюк І. Д., Марчук О. В. Система $Sm_2S_3 - NiS - SnS_2$ за температури 770 К. *Хімічні Каразінські читання – 2019 (ХКЧ'19)* : тези доп. XI Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів (22-24 квітня 2019 року). Харків. 2019. 189 с. (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

16. **Мельничук Х. О.**, Марчук О. В., Гулай Л. Д., Олексеюк І. Д., Дашкевич М. Кристалічна структура $LaRPbSi_2S_8$ ($R = Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er$). *Актуальні проблеми фундаментальних наук* : матер. III Міжнар. наук. конф. Луцьк – Світязь (1-5 червня 2019 р.). Луцьк. 2019. 304 с. (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

17. **Мельничук Х.**, Марчук О., Олексеюк І., Гулай Л., Дашкевич М. Кристалічна структура твердих розчинів $Pr_{2-x}R_xPbSi_2S_8$ ($R = Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er$). *Львівські хімічні читання – 2019* : зб. наук. праць: XVII наук. конф. (Львів, 2-5 червня 2019 року). Львів. 2019. 357 с. (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

18. **Melnychuk Kh.**, Daszkiewicz M., Marchuk O., Gulay L. Crystal structure of $Ce_{2-x}R_xPbSi_2S_8$ ($R = Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er$). *The 61st Polish Crystallographic Meeting* : coll. ab. (Wroclaw (Poland). 27-28 June, 2019). A. 35. (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

19. **Melnychuk Kh. O.**, Marchuk O. V., Olekseyuk I. D., Gulay L. D., Daszkiewicz M. Crystal structure of $R_3Fe_{0.5}SnS_7$ ($La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y$, and Ho). Coll. ab. of the XIV Intern. conf. on Crystal Chem. of Internet. comp. (Lviv. Ukraine (22-26 September 2019)) Lviv. 2019. P. 113. (*Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді*).

АНОТАЦІЯ

Мельничук Х. О. «Системи на основі сполук R_2S_3 , $Sn(Si)S_2$, MeS ($R = PЗМ, Me = Pb, Fe, Co, Ni$) : фазові рівноваги, кристалічна структура і властивості сульфідних фаз» - На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет», Ужгород, 2021.

Дисертація присвячена вивченню характеру взаємодії фаз у системах на основі сполук R_2S_3 , $Sn(Si)S_2$, MeS ($R = PЗМ, Me = Pb, Fe, Co, Ni$) за температури 770 К,

дослідженню кристалічної структури тетрарних сполук, що в них утворюються та дослідженню магнітних властивостей отриманих сульфідних фаз.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше: досліджено характер взаємодії у квазітернарних системах $R_2S_3 - MeS - D^{IV}S_2$ ($R - PЗМ$; $Me - Co, Ni$; $D^{IV} - Si, Sn$), побудовано 10 ізотермічних перерізів; вивчено кристалічну структуру тетрарних фаз $R_3Me_{0.5}D^{IV}S_7$ ($R - PЗМ$; $Me - Co, Ni$; $D^{IV} - Si, Sn$), що утворюються в досліджених та споріднених до них системах; встановлено існування двадцяти одного ряду неперервних твердих розчинів $La_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$, $Ce_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ і $Pr_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ ($R' - PЗМ$) та вивчено їх кристалічну структуру; проведено дослідження магнітних властивостей двадцяти халькогенідних фаз $LaR'PbSi_2S_8$, $CeR'PbSi_2S_8$ і $PrR'PbSi_2S_8$ ($R' - PЗМ$), у структурі яких одночасно міститься два різних $PЗМ$, які з атомами Pb утворюють статистичні суміші. Методом раманівської спектроскопії проаналізовано структурну досконалість синтезованих твердих розчинів.

Практичне значення отриманих результатів. Аналіз досліджених квазітернарних систем та вивчення кристалічної структури тетрарних сполук, що в них утворюються дасть можливість з'ясувати природу хімічної взаємодії у системах аналогічного типу. Інформація про кристалічну структуру синтезованих халькогенідів є важливим внеском в кристалохімію халькогенідів та може бути використана як довідковий матеріал у галузі напівпровідникового матеріалознавства.

Ключові слова: фазові рівноваги, квазітернарні системи, ізотермічні перерізи, тетрарні сполуки, кристалічна структура, тверді розчини, магнітна сприйнятливність, раманівська спектроскопія.

АНОТАЦИЯ

Мельничук К. О. «Системы на основе соединений R_2S_3 , $Sn(Si)S_2$, MeS ($R - PЗМ$, $Me - Pb, Fe, Co, Ni$) : фазовые равновесия, кристаллическая структура и свойства сульфидных фаз». – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Государственное высшее учебное заведение «Ужгородский национальный университет», Ужгород, 2021.

Диссертация посвящается изучению характера взаимодействия фаз в системах на основе соединений R_2S_3 , $Sn(Si)S_2$, MeS ($R - PЗМ$, $Me - Pb, Fe, Co, Ni$) за температуры 770 К, исследованию кристаллической структуры тетрарных соединений и свойств синтезированных сульфидных фаз.

Впервые исследован характер взаимодействия в квазитройных системах $R_2S_3 - MeS - SnS_2$ ($R - PЗЭ$; $Me - Co, Ni$); построено 10 изотермических сечений, изучена кристаллическая структура сложных сульфидов $R_3Me_{0.5}D^{IV}S_7$ ($R - PЗМ$; $Me - Co, Ni$; $D^{IV} - Si, Sn$), что образуются в исследуемых и сродных к ним системах; синтезировано 60 образцов и подтверждено существование 21 нового ряда непрерывных твердых растворов $La_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$, $Ce_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ і $Pr_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ ($R' - PЗМ$), изучено их кристаллическую структуру; проведено исследование магнитных свойств 20 халькогенидных фаз $LaR'PbSi_2S_8$, $CeR'PbSi_2S_8$ і $PrR'PbSi_2S_8$ ($R' - PЗЭ$), в

структуре которых одновременно присутствуют два разных РЗЭ, которые, вместе с атомами Pb образуют статистические смеси. Методом рамановской спектроскопии было проанализировано структурное совершенство синтезированных твердых растворов.

Ключевые слова: фазовые равновесия, квазитройные системы, изотермические сечения, тетрарные соединения, кристаллическая структура, твердые растворы, магнитная восприимчивость, рамановская спектроскопия.

SUMMARY

Melnychuk Kh. O. Systems based on the compounds R_2S_3 , MeS, $Sn(Si)S_2$ ($R - Ln$, Me – Pb, Fe, Co, Ni): phase equilibria, crystal structure and properties of the sulfide phases. – Qualifying scientific work equated to manuscript.

Dissertation for the degree of a candidate of chemical sciences in the specialty 02.00.01 – Inorganic Chemistry. – State Higher Educational Institution «Uzhgorod National University», Uzhhorod, 2021.

The thesis is devoted to the study of the nature of phase interaction in the $R_2S_3 - MeS - SnS_2$ systems, the crystal structure of quaternary compounds, the measurement of magnetic characteristics, and the determination of the patterns of the interactions between components.

For the first time interactions in quasi-ternary systems $R_2S_3 - MeS - D^{IV}S_2$ ($R - Ln$; Me – Co, Ni; $D^{IV} - Si, Sn$) were studied; ten isothermal sections of quasi-ternary systems $R_2S_3 - MeS - SnS_2$ ($R - Y, La, Pr, Sm, Tb$; Me – Co, Ni) at 770 K were constructed; for the first time, 60 samples were synthesized and the existence of twenty new continuous solid solution series $La_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$, $Ce_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ and $Pr_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ ($R - Ln$) was confirmed; magnetic properties of twenty one chalcogenide phases $LaR'PbSi_2S_8$, $CeR'PbSi_2S_8$ and $PrR'PbSi_2S_8$ ($R - Ln$) were studied for the first time, their structure contains simultaneously two different rare-earths which form statistical mixtures with Pb atoms; structural perfection of the synthesized solid solutions was analyzed by Raman spectroscopy.

Keywords: phase equilibria, quasi-ternary systems, isothermal sections, quaternary compounds, crystal structure, solid solutions, magnetic susceptibility, Raman spectroscopy.