

Волинський національний університет імені Лесі Українки

Міністерство освіти і науки України

Державний вищий навчальний заклад

«Ужгородський національний університет»

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МЕЛЬНИЧУК ХРИСТИНА ОЛЕГІВНА

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

ДИСЕРТАЦІЯ

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

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Х. О. Мельничук

Науковий керівник: Марчук Олег Васильович, кандидат хімічних наук,
доцент

Луцьк – 2021

АНОТАЦІЯ

Мельничук Х. О. «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». – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 «Неорганічна хімія». – Волинський національний університет імені Лесі Українки, м. Луцьк. – 2021. – Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет», м. Ужгород, 2021.

Дисертація присвячена вивченню взаємодії компонентів у квазітернарних системах R_2S_3 – MeS – SnS_2 , розшифровці кристалічної структури синтезованих тетрарних фаз, вимірюванні їх магнітних характеристик, а також встановленню закономірностей взаємодії компонентів.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше побудовано та проаналізовано десять ізотермічних перерізів квазітернарних систем R_2S_3 – MeS – SnS_2 (R – Y, La, Pr, Sm, Tb; Me – Co, Ni) за температури 770 К. Рентгенівськими методами порошку та монокристалу вивчено кристалічну структуру тридцяти шести нових тетрарних сполук $R_3Me_{0,5}SnS_7$ (R – РЗМ, Me – Fe, Co, Ni) та деяких споріднених. Встановлено приналежність структури цих сполук до структурного типу $La_3Mn_{0,5}SiS_7$ (ПГ $P6_3$). Вперше встановлено існування двадцяти одного ряду неперервних твердих розчинів $La_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$, $Ce_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ і $Pr_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ ($x = 0 - 2$, R' – РЗМ). Рентгенівським методом монокристалу вивчено їх кристалічну структуру. Структура синтезованих твердих розчинів належить до структурного типу $La_2PbSi_2S_8$ (ПГ $R\bar{3}c$).

Вперше встановлено залежність параметрів елементарної комірки синтезованих сульфідних фаз від різного кількісного співвідношення РЗМ в ПСТ 18 *e* (для структурного типу $La_2PbSi_2S_8$ (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' – РЗМ). Отримані фази, за виключенням $\text{LaY}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, проявляють парамагнітні властивості. Залежність оберненої магнітної сприйнятливості від температури описується рівнянням Кюрі-Вайса (для $\text{LaSm}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ – модифікованим рівнянням Кюрі-Вайса). Магнітні характеристики халькогенідів $\text{La}(\text{Ce}, \text{Pr})\text{R}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ є адитивними величинами.

Практичне значення отриманих результатів Експериментальні 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.

В ході роботи були отриманні наступні результати:

1. За результатами рентгенофазового аналізу синтезованих 220 зразків побудовано та проаналізовано десять ізотермічних перерізів квазітернарних систем $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{MeS} - \text{SnS}_2$ ($\text{R} - \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}$; $\text{Me} - \text{Co}, \text{Ni}$) за температури 770 К.

2. Рентгенівськими методами порошку та монокристалу вивчено кристалічну структуру тридцяти нових тетрарних сполук $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{SnS}_7$ ($\text{R} - \text{РЗМ}, \text{Me} - \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), які кристалізуються у структурному типі $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$ (ПГ $P6_3$). При порівнянні цих структур з германійвмісними встановлено

значне скорочення міжатомних відстаней $\delta(R - S)$, що призводить до зменшення координаційного числа атома РЗМ з восьми до семи.

3. Вперше синтезовано 60 зразків та підтверджено існування двадцяти одного нового 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 $\text{Pr}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{РЗМ}$). Рентгенівським методом монокристалу вивчено кристалічну структуру цих твердих розчинів. Встановлено, що їх структура належить до структурного типу $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (ПГ $R\bar{3}c$, тригональна сингонія). З огляду на нецентросиметричність кристалічної структури халькогенідних фаз, синтезовані матеріали мають перспективу використання їх у нелінійній оптиці.

4. Вперше проведено дослідження магнітних властивостей двадцяти халькогенідних фаз $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{CeR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{PrR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{РЗМ}$), у структурі яких одночасно міститься два різних РЗМ, які з атомами Pb утворюють статистичні суміші. Отримані фази, за виключенням $\text{LaY}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, проявляють парамагнітні властивості. Залежність оберненої магнітної сприйнятливості від температури описується рівнянням Кюрі-Вайса (для $\text{LaSm}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ – модифікованим рівнянням Кюрі-Вайса). Встановлено, що магнітні характеристики халькогенідів $\text{La}(\text{Ce}, \text{Pr})\text{R}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ є адитивними величинами.

5. Методом раманівської спектроскопії було проаналізовано структурну досконалість синтезованих твердих розчинів. Встановлено, що одночасне введення в структуру халькогенідних фаз $\text{RR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ 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.

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

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові 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»*. Випуск № 51. 2015. Луцьк : РВВ ЛНТУ. 2015. С. 110-113.
2. **Мельничук Х. О.,** Марчук О. В., Гулай Л. Д. Кристалічна структура сполуки $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$. *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2016. Вип. № 2(36). С. 10-13.
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.
4. **Мельничук Х. О.,** Марчук О. В., Гулай Л. Д., Олексеюк І. Д. Кристалічна структура сполук $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ та $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$. *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2017. Вип. № 1(37). С. 34-37.
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 $\text{Pr}_{1,5}\text{R}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Tb}, \text{Y}, \text{Er}$). *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2020, № 1 (43). С. 6-15.
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.
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.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

8. **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 : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2015. 360 с.

9. Daszkiewicz M., **Melnychuk Kh.**, Marchuk O., Gulay L. Crystal structure of $\text{La}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$. *57st Polish Crystallographic Meeting : Collected Abstracts*. (Wroclaw (Poland), 25-26 June, 2015). В. 64.

10. **Мельничук Х. О.**, Марчук О. В., Олексеюк 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.

11. **Мельничук Х. О.**, Марчук О. В., Олексеюк 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.

12. **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 : ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2017. 214 с.

13. **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.

14. **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 : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2017. 315 с.

15. **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 : Вежа-Друк. 2017. С. 91-94.

16. **Мельничук Х. О.**, Озірська І. В., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Системи $Y(Pr)_2S_3 - NiS - SnS_2$ 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 : ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2018. 212 с.

17. **Мельничук Х. О.**, Марчук О. В., Гулай Л. Д. Кристалічна структура сполук $La(Nd)_3Fe_{0,5}SnS_7$. *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.

18. **Мельничук Х. О.**, Жабчик А. І., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Системи $Y(Sm)_2S_3 - CoS - SnS_2$ за температури 770 К. *Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси і матеріали». РНАОПМ-2018* : IX Міжнар. наук. конф. *Мистецтво та наука ВПМЛШ-2018* : І Волинсько-Поморська міждисцип. літня школа. Луцьк : Вежа-Друк, 2018. с. 77-78.

19. **Мельничук Х. О.**, Гулай Л. Д., Марчук О. В. Система $Ho_2S_3 - NiS - SnS_2$ 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 : IBV Луцького НТУ, 2018. 224 с.

20. **Мельничук Х. О.**, Познанська М. М., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Кристалічна структура сполуки $Tb_3Ni_{0,5}SiS_7$. *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). Донецький національний університет імені Василя Стуса; редколегія : О. М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.]. Вінниця. 2019. 248 с.

21. **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). Донецький національний університет імені Василя Стуса; редколегія : О. М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.]. Вінниця, 2019. 248 с.

22. **Мельничук Х. О.**, Горбатюк А. О., Гулай Л. Д., Алексеюк І. Д., Марчук О. В. Система $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$ 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. ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2019. 189 с.

23. **Мельничук Х. О.**, Марчук О. В., Гулай Л. Д., Алексеюк І. Д., Дашкевич М. Кристалічна структура $\text{LaRPbSi}_2\text{S}_8$ ($R = \text{Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$). *Актуальні проблеми фундаментальних наук* : матер. III Міжнар. наук. конф. Луцьк – Світязь (1-5 червня 2019 р.). Луцьк : Вежа - Друк, 2019. 304 с.

24. **Мельничук Х.**, Марчук О., Алексеюк І., Гулай Л., Дашкевич М. Кристалічна структура твердих розчинів $\text{Pr}_{2-x}\text{R}_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($R = \text{Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$). *Львівські хімічні читання – 2019* : зб. наук. праць: XVII наук. конф. (Львів, 2-5 червня 2019 року). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2019. 357 с.

25. **Melnychuk Kh.**, Daszkiewicz M., Marchuk O., Gulay L. Crystal structure of $\text{Ce}_{2-x}\text{R}_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($R = \text{Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$). *61st Polish Crystallographic Meeting* : coll. ab. (Wroclaw (Poland). 27-28 June, 2019). A. 35.

26. **Melnychuk Kh O.**, Marchuk O. V., Olekseyuk I. D., Gulay L. D., Daszkiewicz M. Crystal structure of $\text{R}_3\text{Fe}_{0.5}\text{SnS}_7$ ($\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y, and Ho}$). Coll. ab. of the XIV Intern. conf. on Crystal Chem. of Internet. comp. Lviv. Ukraine (22-26 September 2019). Ivan Franko National University of Lviv. 2019. P. 113.

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.

Thesis for obtaining an Academic Degree of a Candidate of Chemical Sciences. Specialty 02.00.01 – inorganic chemistry. – Lesya Ukrainka Volyn National University, Lutsk. – State University «Uzhhorod 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.

Scientific novelty of obtained results. Ten isothermal sections of quaternary systems $R_2S_3 - MeS - SnS_2$ ($R - Y, La, Pr, Sm, Tb$; Me – Co, Ni) at 770 K were constructed and analyzed for the first time. Thirty six new $R_3Me_{0.5}SnS_7$ ($R - Ln$, Me – Fe, Co, Ni) and related compounds were investigated by X-ray powder and single crystal methods. The quaternary compounds belong to the $La_3Mn_{0.5}SiS_7$ structural type (SG $P6_3$). The existence of twenty one continuous solid solution series $La_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$, $Ce_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ and $Pr_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ ($x = 0 - 2$, $R' - Ln$) was established for the first time. Their crystal structure was studied by X-ray single crystal method. The structure of the synthesized solid solutions belongs to the $La_2PbSi_2S_8$ structural type (SG $R\bar{3}c$). For the first time, the magnetic properties of twenty sulfide phases $LaR'PbSi_2S_8$, $CeR'PbSi_2S_8$ and $PrR'PbSi_2S_8$ ($R' - Ln$) were studied. Obtained phases exhibit paramagnetic properties (except $LaYPbSi_2S_8$). The dependence of inverse magnetic susceptibility on temperature is described by the Curie-Weiss equation (the modified Curie-Weiss equation for $LaSmPbSi_2S_8$). The magnetic properties of the synthesized chalcogenides are an additive quantity.

Practical value of the results. Experimental data on isothermal sections of the $R_2S_3 - MeS - Sn(Si)S_2$ systems and the crystal structure of sulfide phases formed in these and related systems broaden the knowledge about the component

interaction in systems involving sulfides of *f*-, *d*- and *p*-elements. The methods of sulfide synthesis used in the work can be used to obtain new functional materials. The results of the thesis research can also be used to predict the nature of the chemical interaction of components in similar systems. The magnetic characteristics of individual compositions of solid solutions can be used to develop new magnetic materials based on rare-earth chalcogenides. Obtained results can be used as reference material in the field of inorganic chemistry, materials science and semiconductor technologies.

The following results were obtained during the work:

1. 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 according to the results of X-ray phase analysis of synthesized 220 samples.

2. The crystal structure of thirty new quaternary compounds $R_3Me_{0.5}SnS_7$ ($R - Ln, Me - Fe, Co, Ni$) was studied by X-ray powder and single crystal methods. The compounds crystallize in the $La_3Mn_{0.5}SiS_7$ structural type (SG $P6_3$). Comparing these structures with germanium-containing compounds, a significant reduction in the interatomic distances $\delta(R - S)$ was found which leads to the decrease in the coordination number of the rare-earth atom from eight to seven.

3. For the first time, 60 samples were synthesized and the existence of twenty one 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. The crystal structure of these solid solutions was studied by X-ray single crystal method. It was established that their structure belongs to the structural type $La_2PbSi_2S_8$ (SG $R\bar{3}c$, trigonal symmetry). Given the non-centrosymmetric crystal structure of chalcogenide phases, the synthesized materials have the prospects of the use in nonlinear optics.

4. Magnetic properties of twenty 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. Obtained phases exhibit paramagnetic properties (except $LaYPbSi_2S_8$). The dependence of the inverse magnetic susceptibility on

temperature is described by the Curie-Weiss equation (the modified Curie-Weiss equation for $\text{LaSmPbSi}_2\text{S}_8$). The magnetic properties of the synthesized chalcogenides are an additive quantity.

5. Structural perfection of the synthesized solid solutions was analyzed by Raman spectroscopy. It was established that the simultaneous introduction into the structure of the $\text{RR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ chalcogenide phases of rare earths with significantly differing ionic radii leads to the formation of structural defects in crystals which are manifested in a substantial increase in the half-width of the bands in the Raman spectra.

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

List of publications

Publications in which the major scientific results of the thesis were published:

1. **Melnychuk Kh. O.,** Marchuk O. V., Gulay L. D., Shemet V. Ya. Phase equilibria in the systems $\text{NiS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ at 770K. *Interuniversity Collection «Science Notes»*. V. 51. 2015. Lutsk : EPD LNTU, 2015. P. 110-113.
2. **Melnychuk Kh. O.,** Marchuk O. V., Gulay L. D. Crystal structure of the $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SiS}_7$. *Collection of scientific works Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry»*. 2016, V. 2 (36) P. 10-13.
3. **Melnychuk Kh. O.,** Marchuk O. V., Gulay L. D. Crystal structure of $\text{Dy}_3\text{Co}(\text{Ni})_{0.5}\text{SiS}_7$. *Collection of scientific works Scientific Bulletin of the Chernivtsi University. Series «Chemistry»*. 2016. Vol. 781. P. 80-83.
4. **Melnychuk Kh. O.,** Marchuk O. V., Gulay L. D. Crystal structure of the $\text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$ and $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$. *Collection of scientific works Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry»*. 2017. Vol. 1(37). P. 34-37.
5. **Melnychuk Kh. O.,** Smitiukh O. V., Marchuk O. V., Mazur N. V., Yukhymchuk V. O. Structural investigations of the chalcogenides $\text{Ce}_{0.5}\text{R}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ and $\text{Pr}_{1.5}\text{R}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Tb, Y, Er}$). *Collection of scientific works Scientific*

Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry». 2020, Vol. 1(43). P. 6-15.

6. **Kh. Melnychuk**, Marchuk O., Daszkiewicz M., Gulay L. Crystal structure of novel $R_3Fe(Co, Ni)_{0.5}SnS_7$ ($R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$ and Ho) compounds. *Journal of Structural Chemistry*. 2020. V. 31. P. 1945-1957.

7. Kaczorowski D., **Melnichuk Kh. O.**, Marchuk O. V., Gulay L. D., Daszkiewicz M. Crystal structure and magnetic properties of novel $La(Ce, Pr)R'PbSi_2S_8$ ($R' = Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho$ and Er) compounds. *Journal of Solid State Chemistry*. 2020. V. 290. P. 121565.

Publications which certify the approbation of the scientific results of the thesis:

8. **Melnichuk Kh.**, Marchuk O., Daszkiewicz M., Gulay L. Crystal structure of the $Sm_3Ni_{0.5}SnS_7$. *Lviv Chemical Readings – 2015* : coll. of the XV sci. conf. Lviv (May 24-27, 2015). Lviv : Ivan Franko National University of Lviv Publishing Center, 2015. 360 p.

9. Daszkiewicz M., **Melnichuk Kh.**, Marchuk O., Gulay L. Crystal structure of $La_3Co_{0.5}SnS_7$. *The 57st Polish Crystallographic Meeting* : coll. ab. Wroclaw (Poland) (25-26 June, 2015). B. 64.

10. **Melnichuk Kh. O.**, Marchuk O. V., Olekseyuk I. D., Gulay L. D. Crystal structure of the $Ce_3Fe_{0.5}SnS_7$. *Solid State Physics and Chemistry. Status, achievements and prospects* : proc. of the IV All-Ukr. sci.-pract. conf. of young scientists and students (October 28-29, 2016, Lutsk). Lutsk : Publishing Center of Lutsk National Technical University, 2016. P. 44-47.

11. **Melnichuk Kh. O.**, Marchuk O. V., Olekseyuk I. D., Gulay L. D. Crystal structure of the $Sm_3Co_{0.5}SnS_7$. *Current Problems of Modern Technologies* : coll. ab. of the V intern. sci. and techn. conf. of young scientists and students. T. I. Ternopil (November 17-18, 2016). P. 18-19.

12. **Melnichuk Kh. O.**, Marchuk O. V., Gulay L. D., Daszkiewicz M. Crystal structure of $Ce_3Co_{0.5}SnS_7$. *Chemical Karazin Readings – 2017 (CKR'17)* : coll. ab.

of the IX All-Ukr. sci. conf. of students and postgraduates (April 18-20, 2017). Kharkiv. 2017. 214 p.

13. **Melnychuk Kh. O.**, Marchuk O. V., Olekseyuk I. D., Gulay L. D. System $\text{NiS} - \text{Tb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ at 770 K. *Modern Problems of Chemistry* : coll. ab. of the XVIII Intern. conf. of students and postgraduates (May 17-19, 2017). Kyiv. 2017. 182 p.

14. **Melnychuk Kh.**, Marchuk O., Gulay L., Daszkiewicz M. Crystal structure of $\text{Nd}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$. *Lviv Chemical Readings – 2017* : coll. ab. of the XVI sci. conf. Lviv (May 28-31, 2017). Lviv: Ivan Franko National University of Lviv Publishing Center. 2017. 315 p.

15. **Melnychuk Kh. O.**, Marchuk O. V., Gulay L. D., Daszkiewicz M. Crystal structure of $\text{Y}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$ and $\text{Y}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$. *Actual Problems of Basic Sciences* : mat. of the II Intern. sci. conf. Lutsk: Vezha-Druk. 2017. P. 91-94.

16. **Melnychuk Kh. O.**, Ozirska I. V., Marchuk O. V., Gulay L. D. Systems $\text{Y}(\text{Pr})_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$ at 770 K. *Chemical Karazin Readings – 2018. (CKR'18)* : ab. of the X All-Ukr. sci. conf. of students and postgraduates (April 23-25, 2018). Kharkiv. 2018. 212 p.

17. **Melnychuk Kh. O.**, Marchuk O. V., Gulay L. D. Crystal structure of $\text{La}(\text{Nd})_3\text{Fe}_{0.5}\text{SnS}_7$. *Actual Problems of Chemistry: Research and Prospects* : conf. mat. of the All-Ukr. sci. conf. (May 16, 2018). Zhytomyr: Ivan Franko State University Publishing House. 2018. P. 158-161.

18. **Melnychuk Kh. O.**, Zhabchyk A. I., Marchuk O. V., Gulay L. D. Systems $\text{Y}(\text{Sm})_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$ at 770 K. *Relaxation, nonlinear, acousto-optical processes and materials. RNAOPM-2018* : IX Intern. sci. conf. And Art and Science. VPMLSH-2018 Volyn-Pomeranian interdisc. summer school intern. sci. Lutsk: Vezha-Druk. 2018. P. 77-78.

19. **Melnychuk Kh. O.**, Gulay L. D., Marchuk O. V. System $\text{Ho}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$ at 770 K. *Solid State Physics and Chemistry. Status, achievements and prospects* : proc. of the V All-Ukr. sci.-pract. conf. of young scientists and students (October 25-26, 2018). Lutsk : Publishing Center of Lutsk National Technical University. 2018. 224 p.

20. **Melnychuk Kh. O.**, Poznanska M. M., Marchuk O. V., Gulay L. D. Crystal structure of $Tb_3Ni_{0.5}SiS_7$. *Chemical Problems of Today (CPT-2019)* : coll. ab. of the II Intern. (XII Ukr.) sci. conf. of students, graduate students and young scientists (March 19-21, 2019). / editorial board: O. M. Shendryk (responsible editor) [etc.]. Vinnytsia, 2019. 248 p.
21. **Melnychuk Kh. O.**, Marchuk O. V., Gulay L. D., Daszkiewicz M. Crystal structure of $R_3Ni_{0.5}SnS_7$ ($R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$ i Ho). *Chemical Problems of Today (CPT-2019)* : coll. ab. of the II Intern. (XII Ukr.) sci. conf. of students, graduate students and young scientists (March 19-21, 2019). / editorial board: O. M. Shendryk (responsible editor) [etc.]. Vinnytsia, 2019. 248 p.
22. **Melnychuk Kh. O.**, Horbatiuk A. O., Gulay L. D., Olekseyuk I. D., Marchuk O. V. System $Sm_2S_3 - NiS - SnS_2$ at 770 K. *Chemical Karazin Readings – 2019. (CKR'19)* : ab. of the XI All-Ukr. sci. conf. of students and postgraduates (April 22-24, 2019). Kharkiv. 2019. 189 p.
23. **Melnychuk Kh. O.**, Marchuk O. V., Gulay L. D., Olekseyuk I. D., Daszkiewicz M. Crystal structure $LaR_2PbSi_2S_8$ ($R = Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er$). *Actual Problems of Basic Sciences* : mater. III Intern. sci. conf. (Lutsk - Svityaz, June 1-5, 2019). Lutsk : Vezha-Druk, 2019. 304 p.
24. **Melnychuk Kh.**, Marchuk O., Olekseyuk I., Gulay L., Daszkiewicz M. Crystal structure of solid solution $Pr_{2-x}R_xPbSi_2S_8$ ($R = Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er$). *Lviv Chemical Readings – 2019* : coll. ab. of the XVII sci. conf. (Lviv, June 2-5, 2019). Lviv: Ivan Franko National University of Lviv Publishing Center. 2019. 357 p.
25. **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.
26. **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). Ivan Franko National University of Lviv, 2019. P. 113.

ЗМІСТ	ст.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	4
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	11
1.1. Бінарні системи	11
1.1.1. Системи R – S (R – PЗМ)	11
1.1.2. Системи Me – S (Me – Co, Ni)	16
1.1.3. Система Sn – S	17
1.2. Квазібінарні системи	18
1.2.1. Системи $R_2S_3 - D^{IV}S_2$ (R – PЗМ; D^{IV} – Si, Sn)	18
1.2.2. Системи $R_2S_3 - MeS$ (R – PЗМ; Me – Pb, Fe, Co, Ni)	21
1.2.3. Системи $MeS - D^{IV}S_2$ (Me – Pb, Fe, Co, Ni; D^{IV} – Si, Sn)	24
1.3. Квазітернарні системи	25
1.3.1. Системи $R_2S_3 - Fe(Co, Ni)S - Si(Sn)S_2$ (R – PЗМ)	25
1.3.2. Системи $R_2S_3 - PbS - SiS_2$ (R – PЗМ)	26
1.4. Структурні типи бінарних, тернарних та тетрарних сполук	27
ВИСНОВКИ З ЛІТЕРАТУРНОГО ОГЛЯДУ	36
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	38
2.1. Характеристика вихідних речовин та синтез сплавів	38
2.2. Рентгенівський метод порошку	38
2.3. Рентгенівський метод монокристалу	39
2.4. Розрахунок кристалічних структур сполук і твердих розчинів	39
2.5. Раманівська спектроскопія	42
2.6. Поміри магнітних властивостей	42
РОЗДІЛ 3. СИСТЕМИ $R_2S_3 - MeS - SnS_2$ (R – PЗМ, Me – Co, Ni)	
ТА СПОРІДНЕНІ	44
3.1. Квазібінарні системи $R_2S_3 - MeS$, $R_2S_3 - SnS_2$, $MeS - SnS_2$ (R – Y, La, Pr, Sm, Tb; Me – Co, Ni)	44
3.2. Квазітернарні системи $R_2S_3 - MeS - SnS_2$ (R – PЗМ, Me – Co, Ni)	44

3.2.1.	Ізотермічні перерізи систем $R_2S_3 - CoS - SnS_2$ ($R - Y, La, Pr, Sm, Tb$) за температури 770 K	45
3.2.2.	Ізотермічні перерізи систем $R_2S_3 - NiS - SnS_2$ ($R - Y, La, Pr, Sm, Tb$) за температури 770 K	49
3.3.	Кристалічна структура сполук $R_3Me_{0,5}Sn(Si)S_7$ ($R - PЗМ, Me - Co, Ni, Fe$)	54
3.3.1.	Сполуки $R_3Co_{0,5}SnS_7$	55
3.3.2.	Сполуки $R_3Ni_{0,5}SnS_7$	60
3.3.3.	Сполуки $R_3Fe_{0,5}SnS_7$	67
3.3.4.	Сполуки $R_3Co(Ni)_{0,5}SiS_7$	75
3.3.5.	Особливості кристалічної структури сполук $R_3Me_{0,5}Si(Ge, Sn)S_7$ ($R - PЗМ, Me - Fe, Co, Ni$)	80
	РОЗДІЛ 4. СИСТЕМИ $R_2S_3 - R'_2S_3 - SiS_2$ ($R, R' - PЗМ$)	87
4.1.	Тверді розчини $La_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$, $Ce_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ і $Pr_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ ($x = 0 - 2, R' - PЗМ$)	88
4.2.	Кристалічна структура сульфідних фаз $LaR'PbSi_2S_8$, $CeR'PbSi_2S_8$ і $PrR'PbSi_2S_8$ ($R' - PЗМ$)	92
4.3.	Кристалічна структура сульфідних фаз $Ce_{0,5}R_{1,5}PbSi_2S_8$ і $Pr_{1,5}R_{0,5}PbSi_2S_8$ ($R' - Tb, Y, Er$)	107
4.4.	Магнітні властивості сульфідних фаз $LaR'PbSi_2S_8$, $CeR'PbSi_2S_8$ і $PrR'PbSi_2S_8$ ($R' - PЗМ$)	119
	ВИСНОВКИ	132
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	135
	ДОДАТОК А	152
	ДОДАТОК Б	158
	ДОДАТОК В	164
	ДОДАТОК Г	177
	ДОДАТОК Д	183
	ДОДАТОК Е	190
	ДОДАТОК Є	196

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

Літ.	—	література
РЗМ	—	рідкісноземельні метали
СТ	—	структурний тип
ПГ	—	просторова група
КРС	—	комбінаційне розсіювання світла
ГДГ	—	генерація другої гармоніки
КЧ	—	координаційне число
КЧ _R	—	координаційне число РЗМ
ПСТ	—	правильна система точок
КЗП	—	коефіцієнт заповнення позиції
x, y, z	—	координати атомів
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	—	параметри елементарної комірки
V	—	об'єм елементарної комірки
δ	—	міжатомна відстань
МНК	—	метод найменших квадратів
BT		високотемпературна модифікація
HT		низькотемпературна модифікація
CRI		індекс кольоропередачі
CCT		корельована колірна температура

ВСТУП

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 багатофункціональних 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 халькогенідних 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 $R_3Me_{0,5}SnS_7$ та деяких споріднених ($R - PЗМ$, $Me - Fe, Co, Ni$);
- 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 $R_2S_3 - MeS - SnS_2$ ($R - Y, La, Ce, Pr, Tb$; $Me - Co, Ni$) за температури 770 К, кристалічна структура тетрарних сполук, що утворюються у цих та споріднених системах; неперервні ряди твердих розчинів $La_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$, $Ce_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ і $Pr_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ ($x = 0 - 2$, $R' - PЗМ$).

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 $R_2S_3 - MeS - SnS_2$ ($R - Y, La, Pr, Sm, Tb$; $Me - Co, Ni$) за температури 770 К. Рентгенівськими методами порошку та монокристалу вивчено кристалічну структуру тридцяти шести нових тетрарних сполук $R_3Me_{0,5}SnS_7$ ($R - PЗМ, Me - Fe, Co, Ni$) та деяких споріднених. Встановлено приналежність структури цих сполук до структурного типу $La_3Mn_{0,5}SiS_7$ (ПГ $P6_3$). Вперше встановлено існування двадцяти одного нового ряду неперервних твердих розчинів $La_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$, $Ce_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ і $Pr_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ ($x = 0 - 2$, $R' - PЗМ$). Рентгенівським методом монокристалу вивчено їх кристалічну структуру. Структура синтезованих твердих розчинів належить до структурного типу $La_2PbSi_2S_8$ (ПГ $R\bar{3}c$).

Вперше встановлено залежність параметрів елементарної комірки синтезованих сульфідних фаз від різного кількісного співвідношення $PЗМ$ в ПСТ $18e$ (для структурного типу $La_2PbSi_2S_8$ (ПГ $R\bar{3}c$)).

Вперше проведено дослідження магнітних властивостей двадцяти сульфідних фаз $LaR'PbSi_2S_8$, $CeR'PbSi_2S_8$ і $PrR'PbSi_2S_8$ ($R' - PЗМ$). Отримані фази, за виключенням $LaYPbSi_2S_8$, проявляють парамагнітні властивості. Залежність оберненої магнітної сприйнятливості від температури описується рівнянням Кюрі-Вайса (для $LaSmPbSi_2S_8$ - модифікованим рівнянням Кюрі-Вайса). Магнітні характеристики халькогенідів $La(Ce, Pr)R'PbSi_2S_8$ є адитивними величинами.

Практичне значення одержаних результатів. Відомості про ізотермічні перерізи систем $R_2S_3 - MeS - SnS_2$ 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. Олексеюком 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. Повний обсяг дисертації складає 215 сторінок, з них основного тексту – 131 сторінка, вона вміщує 91 таблицю (з них 40 в додатках), 84 рисунки.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

У розділі представлено огляд діаграм стану бінарних систем R – S (R – PЗМ), Me – S (Me – Co, Ni) і D^{IV} – S (D^{IV} – Si, Sn), у яких утворюються бінарні сполуки R₂S₃, CoS, NiS, SiS₂ і SnS₂.

Наведено кристалографічні характеристики бінарних та тернарних сполук, що утворюються у відповідних системах.

1.1. Бінарні системи

1.1.1. Системи R – S (R – PЗМ)

Діаграми стану систем R – S (R – Y, Nd, Tb, Ho) не побудовані. З літературних джерел відомо, що в цих системах можливим є утворення сполук складу: YS [1], Y₅S₇ [2], Y₂S₃ [3], [4], YS₂ [5], NdS [6], Nd₅S₇ [7], Nd₂S₃ [8], [9], NdS_{2,67} [11], NdS₂ та Nd₄S₇ [12], NdS_{1,9} [13], NdS₂ [6], NdS₂ [14], TbS [15], Tb₅S₇ [16], Tb₂S₃ [17-19], TbS₂ [20], HoS [21], Ho₅S₇ [3], Ho₂S₃ [8], [22], [23] і HoS₂ [5].

Діаграма стану системи La – S (рис. 1.1) побудована у концентраційному діапазоні (0 ÷ 70 ат. % S). У цій системі утворюється ряд сполук: LaS [6], La₅S₇ [24], La₂S₃ [7], [10], [25], LaS_{1,9} [13] та LaS₂ [13], [26] і [27].

Сполука La₂S₃ має три алотропні модифікації. Низькотемпературна модифікація (α -La₂S₃) кристалізується в орторомбічній сингонії (табл. 1.1) і є стабільною до температури 925 К.

У системі Ce – S (рис. 1.2) утворюються сполуки складу CeS [6], Ce₃S₄ [25], Ce₅S₇ [28], Ce₂S₃ [29], CeS_{1,9} [13], CeS₂ [6], [30] і [31]. Сполука Ce₂S₃ плавиться конгруентно за температури 2163 К. Згідно літературних даних [32] сполука Ce₂S₃ зазнає поліморфного перетворення за температури 1373 К.

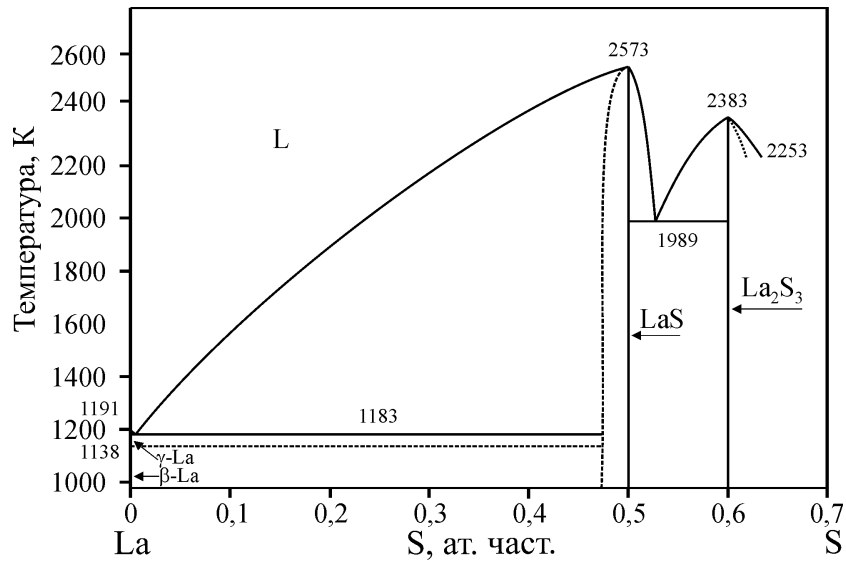


Рис. 1.1. Діаграма стану системи La – S

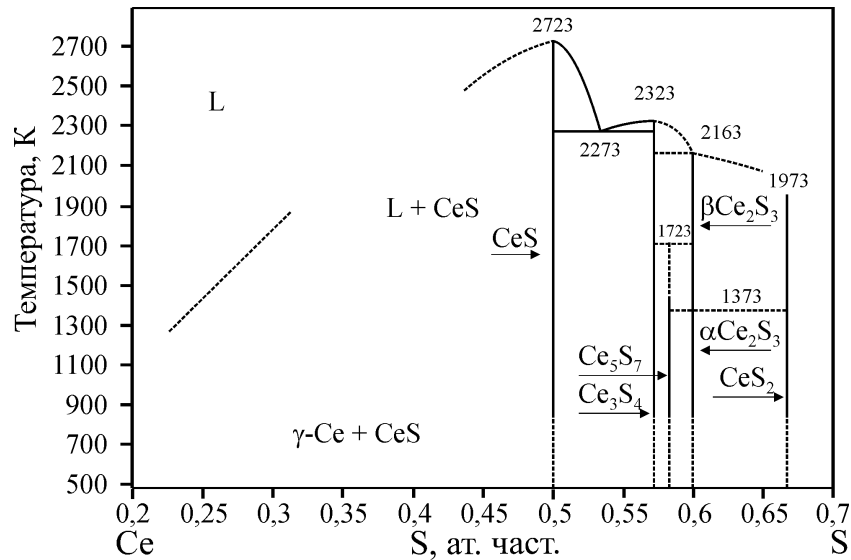


Рис. 1.2. Діаграма стану системи Ce – S.

Згідно роботи [33] діаграма стану системи Pr – S (рис. 1.3) досліджена в повному концентраційному інтервалі. У системі утворюється ряд сполук, серед яких варто виділити PrS, Pr₃S₄, Pr₂S₃ і PrS₂ [34-38].

Сполука PrS утворюється конгруентно за температури 2503 К. Сполуки Pr₃S₄, Pr₂S₃ і PrS₂ утворюються за перитектичними реакціями $L + \text{PrS} \rightleftharpoons \delta\text{-Pr}_3\text{S}_4$, $L + \delta\text{-Pr}_3\text{S}_4 \rightleftharpoons \gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ та $L + \beta\text{-Pr}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{PrS}_2$ за температур 2373 К, 2038 К і 1480 К відповідно. Сполука Pr₄S₇ утворюється за твердофазним процесом $2\text{PrS}_2 + \alpha\text{-Pr}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{Pr}_4\text{S}_7$ за температури 700 К. Згідно літературного джерела [7] в системі Pr – S утворюється сполука Pr₅S₇. Авторами [32]

існування сполуки такого складу не підтверджено. Взаємодія PrS та Pr_2S_3 з вихідними компонентами системи має евтектичний характер. Евтектики зміщені до вихідних компонентів і є виродженими.

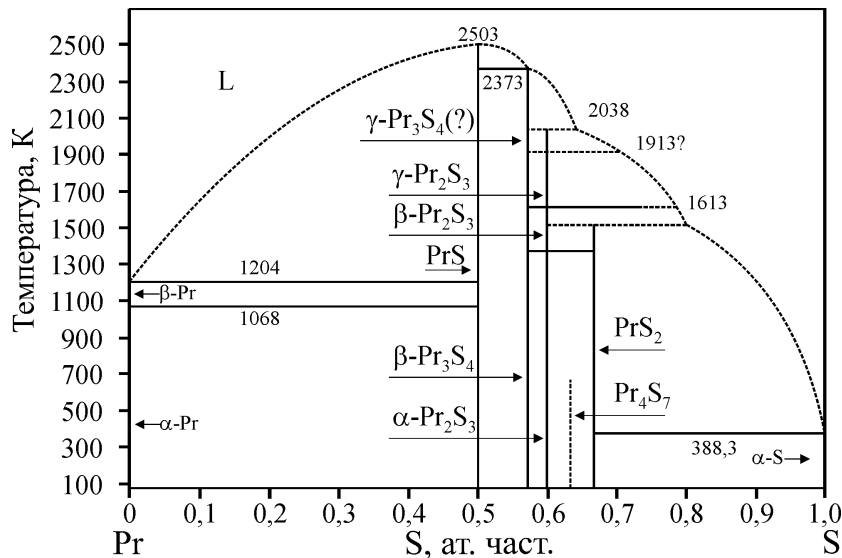


Рис. 1.3. Діаграма стану системи $\text{Pr} - \text{S}$.

Діаграма стану системи $\text{Sm} - \text{S}$ наведена на рис. 1.4. Згідно літературних даних у системі утворюються бінарні сполуки SmS [39], Sm_3S_4 [40], Sm_2S_3 [41], [42], Sm_5S_7 [7] і SmS_2 [43].

Кристалографічні характеристики сполуки Sm_2S_3 представлені у таблиці 1.1.

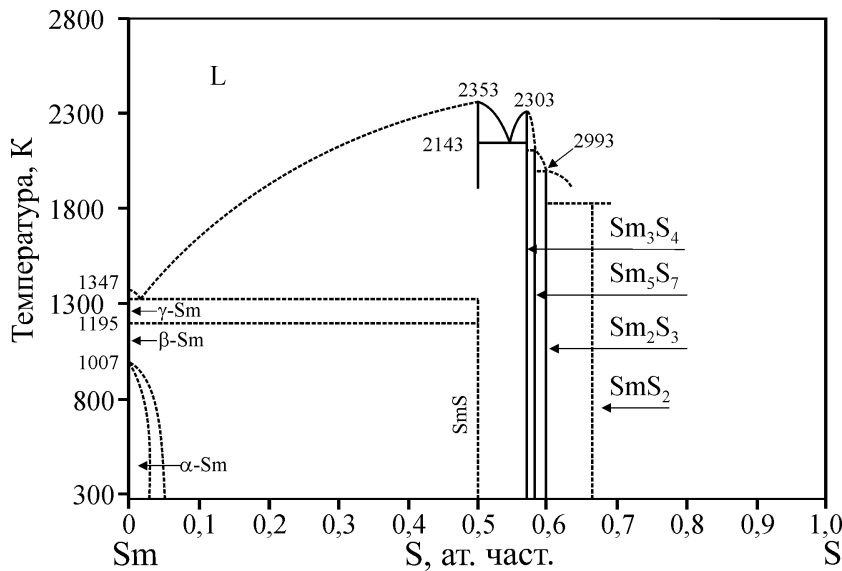


Рис. 1.4. Діаграма стану системи $\text{Sm} - \text{S}$.

Згідно літературних даних у системі $\text{Gd} - \text{S}$ (рис. 1.5) утворюються бінарні сполуки GdS [44], [45], Gd_3S_4 [46], Gd_2S_3 [47] (табл. 1.1) і GdS_2 [6].

В області існування сполуки Gd_2S_3 за низьких температур [48] виявлено чотири фази, для яких рентгенограми є схожими, проте інтенсивності ліній дещо відрізняються, що вказує на ймовірність існування фазових переходів в цій області.

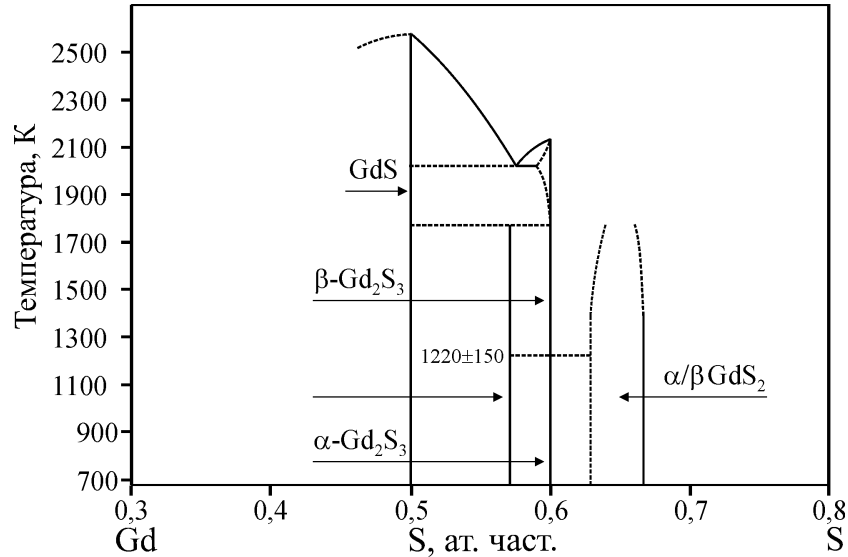


Рис. 1.5. Діаграма стану системи Gd – S.

Система Dy – S (рис. 1.6) характеризується утворенням бінарних халькогенідів: DyS [49], Dy_5S_7 [50], Dy_2S_3 [51], [52] та DyS_2 [25].

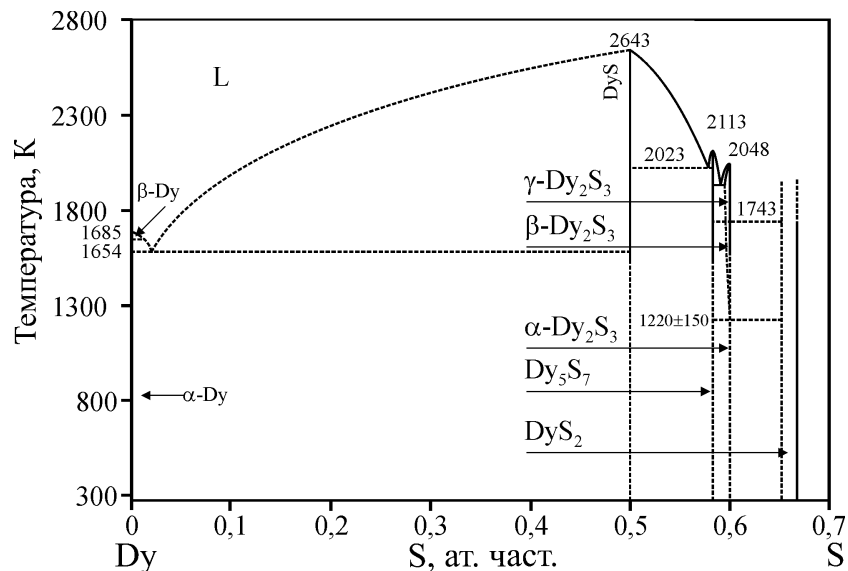


Рис. 1.6. Діаграма стану системи Dy – S.

Автори робіт [53] і [54] стверджують, що сульфід Dy_2S_3 (табл. 1.1) зазнає двох поліморфних перетворень: $\alpha\text{-Dy}_2\text{S}_3$ стабільний від кімнатної температури до 1220 K, $\beta\text{-Dy}_2\text{S}_3$ стабільний в інтервалі температур від 1220 K

до 1743 К, $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ існує від температури 1743 К і аж до температури плавлення.

Таблиця 1.1

Кристалографічні характеристики халькогенідів R_2S_3 (R – РЗМ)

Сполука	СТ	ПГ	Параметри елементарної комірки,			Літ.
			нм			
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Y ₂ S ₃	U ₂ S ₃	<i>Pnma</i>	1,0602	0,3858	1,0436	[4]
Y ₂ S ₃	Ho ₂ S ₃	<i>P2₁/m</i>	1,72339	0,40107	1,01736	[3]
			<i>β</i> = 98,60			
Y ₂ S ₃	Th ₃ P ₄	<i>I43d</i>	0,8306	—	—	[23]
α-La ₂ S ₃	власний	<i>Pnma</i>	0,7660	0,422	1,595	[7]
β-La ₂ S ₃	Th ₃ P ₄	<i>I43d</i>	0,8723	—	—	[28]
α-Ce ₂ S ₃	La ₂ S ₃	<i>Pnma</i>	0,784	0,428	1,545	[55]
α-Ce ₂ S ₃	La ₂ S ₃	<i>Pnma</i>	0,75323	0,40967	1,57276	[29]
β-Ce ₂ S ₃	Th ₃ P ₄	<i>I43d</i>	0,86524	—	—	[29]
β-Pr ₂ S ₃	La ₂ S ₃	<i>Pnma</i>	0,7493	0,40554	1,5616	[35]
γ-Pr ₂ S ₃	Th ₃ P ₄	<i>I43d</i>	0,857	—	—	[37]
α-Nd ₂ S ₃	La ₂ S ₃	<i>Pnma</i>	0,74397	0,40278	1,55196	[8]
γ-Nd ₂ S ₃	Th ₃ P ₄	<i>I43d</i>	0,8529	—	—	[9]
α-Sm ₂ S ₃	La ₂ S ₃	<i>Pnma</i>	0,733	0,400	1,546	[7]
α-Sm ₂ S ₃	La ₂ S ₃	<i>Pnma</i>	0,73764	0,39744	1,53626	[41]
β-Sm ₂ S ₃	Th ₃ P ₄	<i>I43d</i>	0,8429	—	—	[41]
α-Gd ₂ S ₃	U ₂ S ₃	<i>Pnma</i>	1,07447	0,38985	1,05462	47]
β-Gd ₂ S ₃	Th ₃ P ₄	<i>I43d</i>	0,83847	—	—	[56]
α-Tb ₂ S ₃	U ₂ S ₃	<i>Pnma</i>	1,06787	0,38806	1,04907	[17]
β-Tb ₂ S ₃	La ₂ S ₃	<i>Pnma</i>	0,7319	0,3898	1,5224	[57]

$\alpha\text{-Dy}_2\text{S}_3$	U_2S_3	$Pnma$	1,0609	0,3864	1,0429	[51]
$\beta\text{-Dy}_2\text{S}_3$	La_2S_3	$Pnma$	0,7284	0,3881	1,5143	[51]
$\alpha\text{-Ho}_2\text{S}_3$	Ho_2S_3	$P2_1/m$	1,750	0,4002	1,015	[22]
			$\beta = 99,4$			
$\beta\text{-Ho}_2\text{S}_3$	La_2S_3	$Pnma$	1,05724	0,38448	1,04115	[8]
$\gamma\text{-Ho}_2\text{S}_3$	Th_3P_4	$I\bar{4}3d$	0,8265	—	—	[23]

1.1.2. Системи Me – S (Me – Co, Ni)

Для системи Co – S (рис. 1.7) характерним є утворення значної кількості сполук із кількісним складом, наближеним до складу CoS, а саме: Co_4S_3 , Co_9S_8 , $\text{Co}_{0,90}\text{S}$, $\text{Co}_{0,88}\text{S}$, Co_3S_4 , CoS_2 [33], [58-61]. Моносульфід CoS утворюється при співвідношенні вихідних компонентів 1 : 1 і характеризується конгруентним характером плавлення за температури 1455 К. Кристалографічні характеристики моносульфіду CoS наведені у таблиці 1.2.

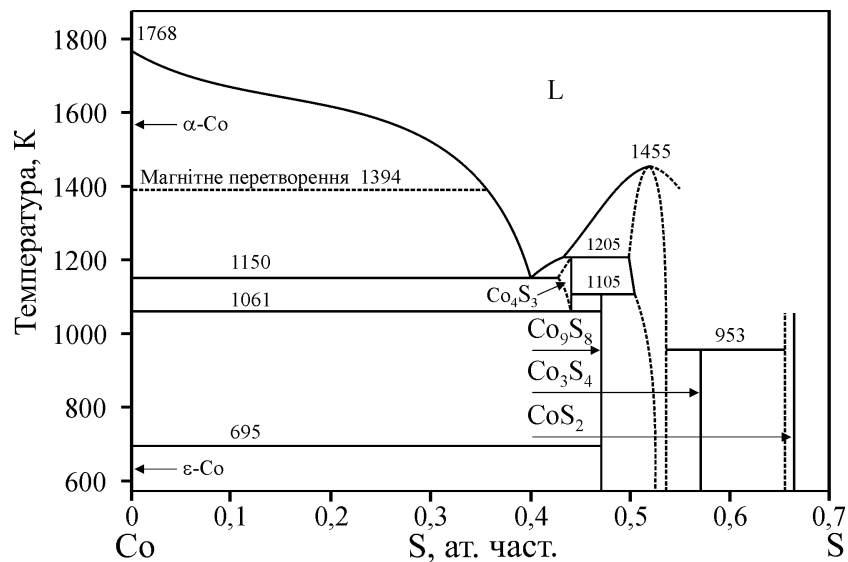


Рис. 1.7. Діаграма стану системи Co – S.

Сполуки, які утворюються в системі Ni – S (рис. 1.8), характеризуються різноманітністю структур та складів: Ni_3S_2 [62], [63], Ni_4S_3 [58], $\text{Ni}_{5,6}\text{S}_{4,9}$ [64], Ni_9S_8 [65], NiS [66], [67], $\text{Ni}_{17}\text{S}_{18}$ [68], Ni_3S_4 [69], NiS_2 [70].

Моносульфід NiS має конгруентний характер плавлення за температури 1273 К та значну область гомогенності на основі високотемпературної модифікації. Температура фазового переходу α -NiS \Leftrightarrow β -NiS становить 673 К. Кристалографічні характеристики моносульфіду NiS наведені у таблиці 1.2.

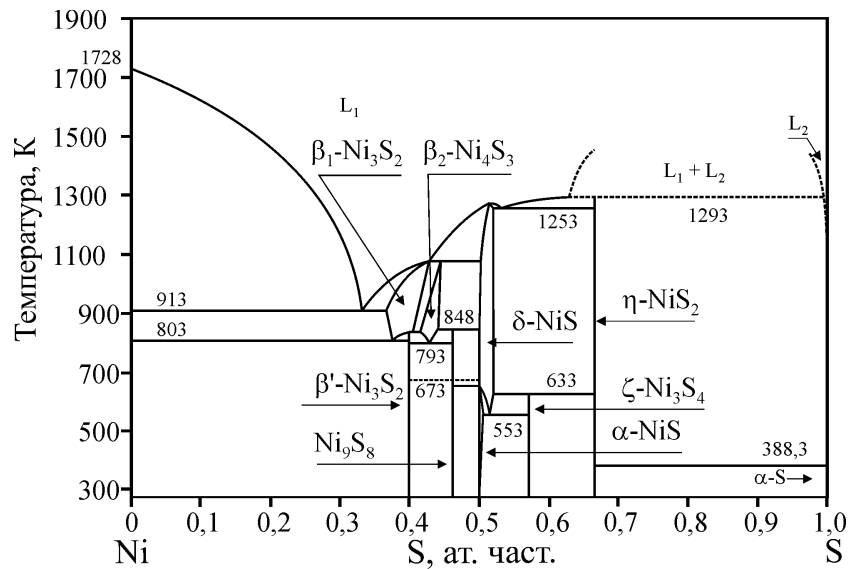


Рис. 1.8. Діаграма стану системи Ni – S.

Таблиця 1.2

Кристалографічні характеристики сполук MeS (Me – Co, Ni)

Сполука	СТ	ПГ	Параметри елементарної комірки,			Літ.
			нм			
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
CoS	NiAs	$P6_3/mmc$	0,337	–	0,516	[71]
α -NiS	α -NiS	$P6_3/mmc$	0,3448	–	0,5359	[72]
α -NiS	NiAs	$P6_3/mmc$	0,34361	–	0,5290	[73]
β -NiS	β -NiS	$R3m$	0,9097	–	0,29934	[74]

1.1.3. Система Sn – S

Діаграму стану системи Sn – S представлено на рис. 1.9. Згідно літературних даних [75], [76] у цій системі утворюються сполуки: SnS [77], [78], Sn₂S₃ [79], SnS₂ [80], [81], Sn₃S₄ [82]. Сполуки SnS і SnS₂ плавляться

конгруентно за температур 1155 К та 1143 К відповідно (рис. 1.9). Сполука Sn_3S_4 утворюється за перитектичним процесом $\text{L} + \text{Sn}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{Sn}_3\text{S}_4$ за температури 983 К і має евтектичну взаємодію з моноссульфідом Стануму за теператури 978 К. Сполука Sn_2S_3 утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{SnS}_2 \rightleftharpoons \text{Sn}_2\text{S}_3$ за температури 1018 К. Кристали дисульфїду олова мають пластичну форму і кристалізуються в структурному типі CdJ_2 . Кристалографічні характеристики сполуки SnS_2 наведені у таблиці 1.3.

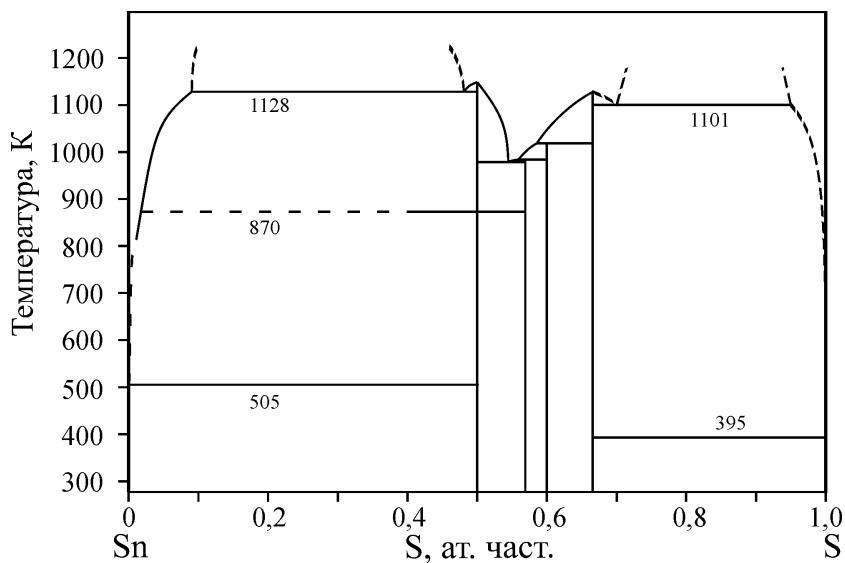


Рис. 1.9. Діаграма стану системи Sn – S.

Таблиця 1.3

Кристалографічні характеристики сполуки SnS_2

Сполука	СТ	ПГ	Параметри елементарної комірки, нм			Літ.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
SnS_2	CdI_2	$P6_3mc$	0,3645	—	1,1802	[80]
SnS_2	CdI_2	$P\bar{3}m1$	0,3643	—	0,5894	[83]
SnS_2	CdI_2	$P\bar{3}m1$	0,3640	—	0,5896	[84]

1.2. Квазібінарні системи

1.2.1. Системи $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{S}_2$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Sn}$)

Для систем $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{S}_2$ ($\text{R} - \text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Sn}$) діаграми стану не побудовані. Із літертурних джерел відомо

про існування сполук окремих складів, кристалографічні характеристики яких представлені у таблиці 1.4.

Згідно літературних даних у ситемах $R_2S_3 - SiS_2$ можливим є утворення сполук чотирьох стехіометричних складів: R_2SiS_5 ($R - La, Ce, Pr$ і Nd), $R_3Si_{1,25}S_7$ ($R - Y, Gd, Tb, Dy$ і Ho), $R_4Si_3S_{12}$ ($R - Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb$ і Dy), $R_6Si_4S_{17}$ (Ce, Pr, Nd і Sm).

Сполуки R_2SiS_5 кристалізуються в моноклінній сингонії (СТ La_2GeS_5 , ПГ $P2_1/c$). У їх структурі атоми R (РЗМ) заселяють лише одну ПСТ $4e$ і координують навколо себе по вісім або по дев'ять атомів Сульфуру.

Сполуки $R_3Si_{1,25}S_7$ ($R - Y, Gd, Tb, Dy$ і Ho) кристалізуються в гексагональній сингонії (ПГ $P6_3$, СТ $Dy_3Ge_{1,25}S_7$). Атоми R (РЗМ) у структурі сполук $R_3Si_{1,25}S_7$ характеризуються КЧ = 7 і заселяють лише одну із трьох можливих ПСТ ($2a, 2b, 6c$), а саме $6c$.

Сполуки $R_4Si_3S_{12}$ ($R - Ce, Pr, Nd, Sm$) кристалізуються в тригональній сингонії (СТ $La_4Ge_3S_{12}$, ПГ $R3c$). У структурі цих сполук атоми R (РЗМ) заселяють дві ПСТ $6a$ та $18b$. У першому випадку для атомів R (РЗМ) характерним є КЧ = 9 (тригональна призма з трьома додатковими атомами), в другому випадку – КЧ = 7 (тригональна призма з одним додатковим атомом).

Сполуки $R_4Si_3S_{12}$ ($R - Gd, Tb$ і Dy) кристалізуються в моноклінній сингонії (СТ $Dy_4Si_3S_{12}$, ПГ $P2_1/n$). У їх структурі атоми РЗМ (R) заселяють лише одну ПСТ $6e$ і координують навколо себе по сім або по вісім атомів Сульфуру.

Сполуки $R_6Si_4S_{17}$ кристалізуються у триклінній сингонії (СТ $Ce_6Si_4S_{17}$, ПГ $P1$). У структурі сполук $R_6Si_4S_{17}$ атоми R (РЗМ) утворюють многогранники трьох видів: тригональні призми з одним додатковим атомом (КЧ = 7), тригональні призми з двома додатковими атомами (КЧ = 8) і тригональні призми з трьома додатковими атомами (КЧ = 9).

Для станумвмісних систем $R_2S_3 - SnS_2$ характерним є утворення сполук із загальною формулу R_2SnS_5 ($R - La, Ce, Pr, Nd, sm, Gd, Tb$ і Dy). Ці сполуки кристалізуються в орторомбічній сингонії (СТ La_2SnS_5 , ПГ $Pbam$).

Особливістю кристалічної структури цих сполук є те, що для атомів РЗМ характерним є $KЧ = 9$ (утворюють тригональні призми з трьома додатковими атомами). Атоми Sn координують навколо себе по чотири атоми Сульфуру, утворюючи симетричні тетраедри [85].

Таблиця 1.4

**Кристалографічні характеристики сполук
систем $R_2S_3 - D^{IV}S_2$ ($R - \text{РЗМ}$; $D^{IV} - \text{Si, Sn}$)**

Сполука	СТ	ПГ	Параметри елементарної комірки, нм			Літ.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Y ₃ Si _{1,25} S ₇	Dy ₃ Ge _{1,25} S ₇	<i>P</i> 6 ₃	0,97449	–	0,56985	[86]
La ₂ SiS ₅	La ₂ GeS ₅	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	0,7606	1,2627	0,7857	[87]
			<i>β</i> = 101,55			
Ce ₂ SiS ₅	La ₂ GeS ₅	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	0,75475	1,25581	0,78286	[88]
			<i>β</i> = 101,55			
Ce ₄ Si ₃ S ₁₂	La ₄ Ge ₃ S ₁₂	<i>R</i> 3 <i>c</i>	1,91745	–	0,79943	[89]
Ce ₆ Si ₄ S ₁₇	Ce ₆ Si ₄ S ₁₇	<i>P</i> $\bar{1}$	0,89576 <i>α</i> =82,188	1,00022 <i>β</i> =86,889	1,42651 <i>γ</i> =89,515	[88]
Pr ₂ SiS ₅	La ₂ GeS ₅	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	0,7514	1,2489	0,7775	[87]
			<i>β</i> = 101,62			
Pr ₄ Si ₃ S ₁₂	La ₄ Ge ₃ S ₁₂	<i>R</i> 3 <i>c</i>	1,911	–	0,793	[89]
Pr ₆ Si ₄ S ₁₇	Ce ₆ Si ₄ S ₁₇	<i>P</i> $\bar{1}$	0,8902	0,9934	1,4206	[90]
			<i>α</i> = 82,19	<i>β</i> = 86,94	<i>γ</i> = 89,40	
Nd ₆ Si ₄ S ₁₇	Ce ₆ Si ₄ S ₁₇	<i>P</i> $\bar{1}$	0,8880	0,9903	1,4168	[90]
			<i>α</i> = 82,11	<i>β</i> = 87,04	<i>γ</i> = 89,31	
Nd ₂ SiS ₅	La ₂ GeS ₅	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	0,7480	1,2434	0,7740	[88]
			<i>β</i> = 101,66			
Nd ₄ Si ₃ S ₁₂	La ₄ Ge ₃ S ₁₂	<i>R</i> 3 <i>c</i>	1,906	–	0,790	[89]
Sm ₄ Si ₃ S ₁₂	La ₄ Ge ₃ S ₁₂	<i>R</i> 3 <i>c</i>	1,897	–	0,783	[89]

Sm ₆ Si ₄ S ₁₇	Ce ₆ Si ₄ S ₁₇	$P\bar{1}$	0,88300	0,9779	1,4047	[90]
			$\alpha = 82,13$	$\beta = 87,34$	$\gamma = 89,02$	
Gd ₄ Si ₃ S ₁₂	Dy ₄ Si ₃ S ₁₂	$P2_1/n$	0,9867	1,09969	1,6462	[91]
			$\beta = 102,67$			
Gd ₃ Si _{1,25} S ₇	Dy ₃ Ge _{1,25} S ₇	$P6_3$	0,987	–	0,571	[92]
Tb ₄ Si ₃ S ₁₂	Dy ₄ Si ₃ S ₁₂	$P2_1/n$	0,9836	1,0964	1,6391	[93]
			$\beta = 102,76$			
Tb ₃ Si _{1,25} S ₇	Dy ₃ Ge _{1,25} S ₇	$P6_3$	0,982	–	0,570	[94]
Dy ₄ Si ₃ S ₁₂	власний	$P2_1/n$	0,9813	1,0938	1,6360	[95]
			$\beta = 102,86$			
Dy ₃ Si _{1,25} S ₇	Dy ₃ Ge _{1,25} S ₇	$P6_3$	0,975	–	0,570	[94]
Ho ₃ Si _{1,25} S ₇	Dy ₃ Ge _{1,25} S ₇	$P6_3$	0,97306	–	0,57001	[96]
La ₂ SnS ₅	власний	$Pbam$	1,122	0,7915	0,396	[97]
Ce ₂ SnS ₅	La ₂ SnS ₅	$Pbam$	1,124	0,786	0,395	[98]
Pr ₂ SnS ₅	La ₂ SnS ₅	$Pbam$	0,78195	1,12145	0,39462	[99]
Nd ₂ SnS ₅	La ₂ SnS ₅	$Pbam$	1,115	0,778	0,392	[99]
Sm ₂ SnS ₅	La ₂ SnS ₅	$Pbam$	1,118	0,776	0,390	[85]
Gd ₂ SnS ₅	La ₂ SnS ₅	$Pbam$	1,116	0,775	0,388	[98]
Tb ₂ SnS ₅	La ₂ SnS ₅	$Pbam$	1,115	0,775	0,387	[98]
Dy ₂ SnS ₅	La ₂ SnS ₅	$Pbam$	1,114	0,775	0,386	[98]

1.2.2. Системи R₂S₃ – MeS (R – PЗМ; Me – Pb, Fe, Co, Ni)

Діаграми стану систем R₂S₃ – PbS (R – PЗМ) не побудовані. У цих системах сполуки складу R₂PbS₄ (R – Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm) [101, 105, 106] утворюються при співвідношенні вихідних компонентів 1 : 1.

Сполуки R₂PbS₄ (R – La, Ce, Pr, Nd, Sm та Gd) (табл. 1.5), кристалізуються у кубічній сингонії (СТ Th₃P₄, ПГ $I\bar{4}3d$). У структурі цих

сполук атоми R (PЗМ) разом із атомами Pb утворюють статистичні суміші M ($2/3 R + 1/3 Pb$). Атоми статистичних сумішей зосереджені в ПСТ 12a і координують навколо себе по вісім атомів Сульфуру.

Сполуки Y_2PbS_4 і Dy_2PbS_4 , а також високотемпературні модифікації сполук R_2PbS_4 (R – Ho, Er, Tm) кристалізуються в орторомбічній сингонії, (СТ Er_2PbS_4 , ПГ $Cmc2_1$). Характерним для цього структурного типу є те, що атоми R (PЗМ) координують навколо себе по шість атомів Сульфуру, утворюючи октаедри. Атоми Плюмбуму утворюють два види поліедрів – тригональні призми з одним або двома додатковими атомами.

Низькотемпературні модифікації сполук R_2PbS_4 (R – Ho, Er, Tm) кристалізуються в орторомбічній сингонії (СТ $CaFe_2O_4$, ПГ $Pnma$). Для структурного типу $CaFe_2O_4$ [100] характерним є те, що атоми R (PЗМ) координують навколо себе по шість атомів Сульфуру, утворюючи октаедри, а атоми Плюмбуму координують навколо себе по вісім атомів Сульфуру.

Для систем $R_2S_3 - MeS$ (R – PЗМ; Me – Fe, Co, Ni) характерним є утворення тернарних сульфідів $R_4Fe(Co, Ni)S_7$.

Система $La_2S_3 - FeS$ характеризується утворенням сполуки $La_2Fe_2S_5$, що кристалізується в ромбічній сингонії (ПГ $Cmc2_1$) [101], [102].

Сполуки R_4FeS_7 (R – Y, Dy, Ho, Er і Tm) кристалізуються в моноклінній сингонії (СТ Y_5S_7 , ПГ $C2/m$) [50]. У структурі цих сполук половина атомів R (PЗМ) заселяють одну з двох можливих ПСТ (4i), утворюючи з атомами Сульфуру тригональні призми з одним додатковим атомом. Друга половина атомів R (PЗМ) з атомами Fe утворюють статистичні суміші M ($2/3 R + 1/3 Fe$). Атоми статистичних сумішей зосереджені в двох ПСТ 2a і 4i та координують навколо себе по вісім та по чотири атоми Сульфуру відповідно.

Сполуки R_4FeS_7 (R – La, Ce, Pr і Nd), $BT-La_4CoS_7$, $BT-La_4NiS_7$, Ce_4CoS_7 , Gd_4CoS_7 і Sm_4NiS_7 кристалізуються в гексагональній сингонії (СТ La_3CuSiS_7 , ПГ $P6_3$, [103]). У структурі сполук R_4FeS_7 , що кристалізуються в структурному типі La_3CuSiS_7 атоми R (PЗМ), заселяють дві ПСТ (6c і 2b) та

координують навколо себе по вісім атомів Сульфуру. Для атомів Fe, що заселяють ПСТ $2a$ характерним є октаедричне оточення із атомів Сульфуру.

НТ- La_4NiS_7 , R_4NiS_7 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) кристалізуються в тетрагональній сингонії (СТ La_4NiS_7 ; ПГ $I4/mmm$). Атоми R (РЗМ) характеризуються КЧ, яке дорівнює 7 або 8, для атомів Ni характерним є КЧ 6 (7). Обидві позиції Ni частково зайняті. Також дві з чотирьох позицій S є частково вакантні [104].

Таблиця 1.5

Кристалографічні характеристики сполук систем

$\text{R}_2\text{S}_3 - \text{MeS}$ ($\text{R} = \text{РЗМ}$; $\text{Me} = \text{Pb}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)

Сполука	СТ	ПГ	Параметри елементарної комірки, нм			Літ.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Y ₂ PbS ₄	Er ₂ PbS ₄	<i>Cmc2</i> ₁	0,79301	2,86967	1,20511	[105]
La ₂ PbS ₄	Th ₃ P ₄	<i>I</i> $\bar{4}$ 3 <i>d</i>	0,8767	—	—	[106]
Ce ₂ PbS ₄	Th ₃ P ₄	<i>I</i> $\bar{4}$ 3 <i>d</i>	0,8705	—	—	[106]
Pr ₂ PbS ₄	Th ₃ P ₄	<i>I</i> $\bar{4}$ 3 <i>d</i>	0,8675	—	—	[106]
Nd ₂ PbS ₄	Th ₃ P ₄	<i>I</i> $\bar{4}$ 3 <i>d</i>	0,8632	—	—	[106]
Sm ₂ PbS ₄	Th ₃ P ₄	<i>I</i> $\bar{4}$ 3 <i>d</i>	0,8572	—	—	[106]
Gd ₂ PbS ₄	Th ₃ P ₄	<i>I</i> $\bar{4}$ 3 <i>d</i>	0,8522	—	—	[106]
Dy ₂ PbS ₄	Er ₂ PbS ₄	<i>Cmc2</i> ₁	0,79484	2,8721	1,2039	[105]
Ho ₂ PbS ₄	CaFe ₂ O ₄	<i>Pnma</i>	1,189	0,401	1,425	[106]
Ho ₂ PbS ₄	Er ₂ PbS ₄	<i>Cmc2</i> ₁	0,79081	2,86222	1,20220	[105]
Er ₂ PbS ₄	CaFe ₂ O ₄	<i>Pnma</i>	1,185	0,400	1,417	[106]
Er ₂ PbS ₄	Er ₂ PbS ₄	<i>Cmc2</i> ₁	0,7863	2,8525	1,1995	[105]
Tm ₂ PbS ₄	CaFe ₂ O ₄	<i>Pnma</i>	1,183	0,398	1,410	[101]
Tm ₂ PbS ₄	Er ₂ PbS ₄	<i>Cmc2</i> ₁	0,78419	2,84184	1,19655	[105]
Y ₄ FeS ₇	Y ₅ S ₇	<i>C2/m</i>	1,2614	0,3788	1,1368	[2]
			<i>β</i> = 105,78			
Dy ₄ FeS ₇	Y ₅ S ₇	<i>C2/m</i>	1,260	0,382	1,138	[107]
			<i>β</i> = 106,00			

Ho ₄ FeS ₇	Y ₅ S ₇	C2/ <i>m</i>	1,2570	0,3778	1,1341	[2]
			$\beta = 105,70$			
Er ₄ FeS ₇	Y ₅ S ₇	C2/ <i>m</i>	1,2521	0,3756	1,1317	[2]
			$\beta = 105,61$			
Tm ₄ FeS ₇	Y ₅ S ₇	C2/ <i>m</i>	1,2499	0,3746	1,1298	[2]
			$\beta = 105,52$			
La ₄ FeS ₇	La ₃ CuSiS ₇	<i>P</i> 6 ₃	1,0311	–	0,5749	[108]
Ce ₄ FeS ₇	La ₃ CuSiS ₇	<i>P</i> 6 ₃	1,0202	–	0,5657	[108]
Pr ₄ FeS ₇	La ₃ CuSiS ₇	<i>P</i> 6 ₃	1,0152	–	0,5553	[108]
Nd ₄ FeS ₇	La ₃ CuSiS ₇	<i>P</i> 6 ₃	1,0098	–	0,5542	[108]
La ₄ CoS ₇	La ₃ CuSiS ₇	<i>P</i> 6 ₃	1,0285	–	0,5740	[107]
Ce ₄ CoS ₇	La ₃ CuSiS ₇	<i>P</i> 6 ₃	1,0193	–	0,5645	[108]
Gd ₄ CoS ₇	La ₃ CuSiS ₇	<i>P</i> 6 ₃	1,000	–	0,5220	[107]
La ₄ NiS ₇	La ₃ CuSiS ₇	<i>P</i> 6 ₃	1,0264	–	0,5744	[107]
Sm ₄ NiS ₇	La ₃ CuSiS ₇	<i>P</i> 6 ₃	1,0234	–	0,5700	[107]
La ₄ NiS ₇	La ₄ NiS ₇	<i>I</i> 4/ <i>mmm</i>	0,4081	–	1,6334	[104]
Ce ₄ NiS ₇	La ₄ NiS ₇	<i>I</i> 4/ <i>mmm</i>	0,4040	–	1,6175	[104]
Pr ₄ NiS ₇	La ₄ NiS ₇	<i>I</i> 4/ <i>mmm</i>	0,4017	–	1,6139	[104]
Nd ₄ NiS ₇	La ₄ NiS ₇	<i>I</i> 4/ <i>mmm</i>	0,3995	–	1,6037	[104]

1.2.3. Системи MeS – D^{IV}S₂ (Me – Pb, Fe, Co, Ni; D^{IV} – Si, Sn)

У восьми системах MeS – D^{IV}S₂ (Me – Pb, Fe, Co, Ni; D^{IV} – Si, Sn) існування сполук характерним є лише для систем PbS – SiS₂, PbS – SnS₂, FeS – SiS₂ і FeS – SnS₂ [109-112]. У цих системах утворюються тернарні халькогеніди Pb₂SiS₄, PbSnS₃, Fe₂SiS₄ і Fe₂SnS₄ відповідно (табл. 1.6). Pb₂SiS₄ і Fe₂SnS₄ кристалізуються у власних структурних типах, для PbSnS₃ і Fe₂SiS₄ характерною є ромбічна структура. У Co- та Ni-вмісних системах сполуки не утворюються.

Кристалографічні характеристики сполук систем

 $\text{MeS} - \text{D}^{\text{IV}}\text{S}_2$ (Me – Pb, Fe, Co, Ni; D^{IV} – Si, Sn)

Сполука	СТ	ПГ	Параметри елементарної комірки, нм			Літ.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Pb ₂ SiS ₄	власний	<i>P2₁/c</i>	0,64721	0,66344	1,6832	[109]
			<i>β</i> = 108,81			
PbSnS ₃	[NH ₄]CdCl ₃	<i>Pnma</i>	0,64721	0,66344	1,6832	[110]
Fe ₂ SiS ₄	Mg ₂ SiO ₄	<i>Pnma</i>	1,24050	0,71997	0,58125	[111]
Fe ₂ SnS ₄	власний	<i>I4₁/a</i>	0,7308	—	1,0338	[112]

1.3. Квазітернарні системи

1.3.1. Системи $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{Fe}(\text{Co}, \text{Ni})\text{S} - \text{Si}(\text{Sn})\text{S}_2$ (R – PЗМ)

Аналіз літературних джерел дозволяє обґрунтовано стверджувати, що квазітернарні системи $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{MeS} - \text{D}^{\text{IV}}\text{S}_2$ (R – PЗМ; Me – Fe, Co, Ni; D^{IV} – Si, Sn) є практично невивченими. Обмежена кількість літературних джерел стосується кристалічної структури тетрарних сполук $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{SiS}_7$ (R – PЗМ; Me – Fe, Co, Ni) (табл. 1.7). Ці сполуки кристалізуються в гексагональній сингонії (СТ $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$, ПГ $P6_3$). Інформація про кристалічну структуру сполук у системах $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{MeS} - \text{SnS}_2$ (R – PЗМ; Me – Fe, Co, Ni) відсутня.

Таблиця 1.7

Кристалографічні характеристики сполук $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{SiS}_7$

(R – PЗМ; Me – Fe, Co, Ni)

Сполука	СТ	ПГ	Параметри елементарної комірки, нм			Літ.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\text{Y}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SiS}_7$ *	$\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$	$P6_3$	0,9800	–	0,5650	[113]
$\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SiS}_7$ *	$\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$	$P6_3$	1,0320	–	0,5760	[113]

$\text{Sm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SiS}_7$ **	$\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$	$P6_3$	0,9982	—	0,5660	[114]
$\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ *	$\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$	$P6_3$	1,0290	—	0,5763	[115]
$\text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ *	$\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$	$P6_3$	1,0293	—	0,5744	[115]

* – структура вивчалась рентгенівським методом порошку;

** – структура вивчалась рентгенівським методом монокристалу.

Кристалічна структура тетрарних халькогенідів, що кристалізуються в структурному типі $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$, є нецентросиметричною, тому, вони можуть проявляти найрізноманітніші фізичні властивості, які є наслідком їх внутрішньої будови. Авторами робіт [116-118] встановлено, що деякі з цих халькогенідів ($\text{La}_3\text{Ga}_{0,5}(\text{Ge}_{0,5}\text{Ga}_{0,5})\text{S}_7$, $\text{La}_3\text{In}_{0,5}(\text{Ge}_{0,5}\text{In}_{0,5})\text{S}_7$, $\text{Y}_3\text{Zn}_{0,5}\text{SiS}_7$, $\text{La}_3\text{Sb}_{0,33}\text{SiS}_7$) виявляють нелінійно-оптичні властивості (ГДГ) або фотопровідність ($\text{Ce}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SiSe}_7$, $\text{La}_3\text{CuGaSe}_7$).

Побудова ізотермічних перерізів систем $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{MeS} - \text{D}^{\text{IV}}\text{S}_2$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$, $\text{Me} - \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si}, \text{Sn}$) дозволить встановити закономірності та особливості взаємодії бінарних халькогенідів R_2S_3 , MeS і $\text{D}^{\text{IV}}\text{S}_2$, а також спрогнозувати характер взаємодії компонентів у споріднених системах.

Інформація про деталі кристалічної структури тетрарних халькогенідів $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{Si}(\text{Sn})\text{S}_7$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$; $\text{Me} - \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) розширить існуючі бази кристалографічних даних. З огляду на нецентросиметричність структури халькогенідів $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{Si}(\text{Sn})\text{S}_7$, останні можуть бути запропоновані як вихідні компоненти для створення багатофункціональних матеріалів для потреб напівпровідникових виробництв та технологій.

1.3.2. Системи $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SiS}_2$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$)

Квазітернарні системи $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SiS}_2$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$) за температури 770 К характеризуються утворенням тетрарних сульфідів $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ [119] і [120], що проявляють магнітні властивості. Ці сполуки кристалізуються в структурному типі $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (ПГ $R\bar{3}c$).

Характерним для кристалічної структури $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ є те, що атоми статистичної суміші М (La + Pb) заселяють одну ПСТ (18e) і координують навколо себе по вісім атомів Сульфуру, утворюючи тригональні призми з двома додатковими атомами.

Унікальність кристалічної структури $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ полягає в тому, що заселяючи ПСТ (18e) атомами металів різної хімічної природи, можна отримувати матеріали, що матимуть практичне застосування. Прикладом таких матеріалів є халькогеніди $\text{CaY}_2\text{Si}_2\text{S}_8:\text{Ce}^{3+}$, $\text{BaLa}_2\text{Si}_2\text{S}_8:\text{Eu}^{2+}$, $\text{BaLa}_2\text{Si}_2\text{S}_8:\text{Ce}^{3+}$ та $\text{SrLa}_2\text{Si}_2\text{S}_8:\text{Ce}^{3+}$, які авторами робіт [121-124] та ін., охарактеризовані як хороші складові для виготовлення елементів LED освітлення.

1.4. Структурні типи бінарних, тернарних та тетрарних сполук

Об'єктами дисертаційної роботи є квазітернарні сульфідні системи $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{MeS} - \text{SnS}_2$ (R – Y, La, Pr, Sm, Tb; Me – Co, Ni), для яких побудовано ізотермічні перерізи за температури 770 K та 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' – РЗМ).

За температури відпалу сплавів вихідні компоненти досліджених систем кристалізуються в наступних структурних типах: Y_2S_3 в Ho_2S_3 , сульфіді $\text{La}(\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb})_2\text{S}_3$ в La_2S_3 , CoS і NiS в NiAs, а SnS_2 в структурному типі CdJ_2 .

В обмежуючих квазібінарних системах $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ (R – Y, La, Pr, Sm, Tb) утворюються тернарні сполуки R_2SnS_5 , які кристалізуються в структурному типі La_2SnS_5 .

У третьому та четвертому розділі дисертаційної роботи представлено результати вивчення кристалічної структури тетрарних халькогенідів $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{Si}(\text{Sn})\text{nS}_7$ (R – РЗМ, Me – Fe, Co, Ni) та 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' – РЗМ). Тетрарні халькогеніди $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{Si}(\text{Sn})\text{S}_7$ кристалізуються в гексагональній сингонії (СТ $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$). Кристалічна структура твердих розчинів $\text{La}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$,

$Ce_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ і $Pr_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ ($x = 0 - 2$, $R' - P3M$) належить до тригональної сингонії (СТ $La_2PbSi_2S_8$).

Структурний тип Ho_2S_3 . У таблиці 1.8. представлено координати атомів для сполуки Ho_2S_3 [35]. У структурі сполуки Ho_2S_3 атоми Ho1 та Ho2 координують навколо себе по сім атомів Сульфуру, утворюючи тригональні призми з одним додатковим атомом (рис. 1.10). Атоми Ho3, Ho4, Ho5 та Ho6 координують навколо себе по шість атомів Сульфуру.

Таблиця 1.8

Структурні дані для сполуки Ho_2S_3

Параметри елементарної комірки		$a = 1,74680$ нм, $b = 0,40026$ нм, $c = 1,0127$ нм, $\beta = 98,54^\circ$			
ПГ (сингонія)		$P2_1/m$ (моноклінна)			
Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Ho1	$2e$	1,0	0,02050	0,25	0,18891
Ho2	$2e$	1,0	0,43018	0,25	0,12469
Ho3	$2e$	1,0	0,78094	0,25	0,82928
Ho4	$2e$	1,0	0,72036	0,25	0,18703
Ho5	$2e$	1,0	0,39805	0,25	0,48649
Ho6	$2e$	1,0	0,11504	0,25	0,54928
S1	$2e$	1,0	0,5755	0,25	0,0519
S2	$2e$	1,0	0,8731	0,25	0,2678
S3	$2e$	1,0	0,9667	0,25	0,6155
S4	$2e$	1,0	0,2818	0,25	0,6379
S5	$2e$	1,0	0,2679	0,25	0,0071
S6	$2e$	1,0	0,6306	0,25	0,7106
S7	$2e$	1,0	0,9241	0,25	0,9507
S8	$2e$	1,0	0,1837	0,25	0,3205
S9	$2e$	1,0	0,5320	0,25	0,3673

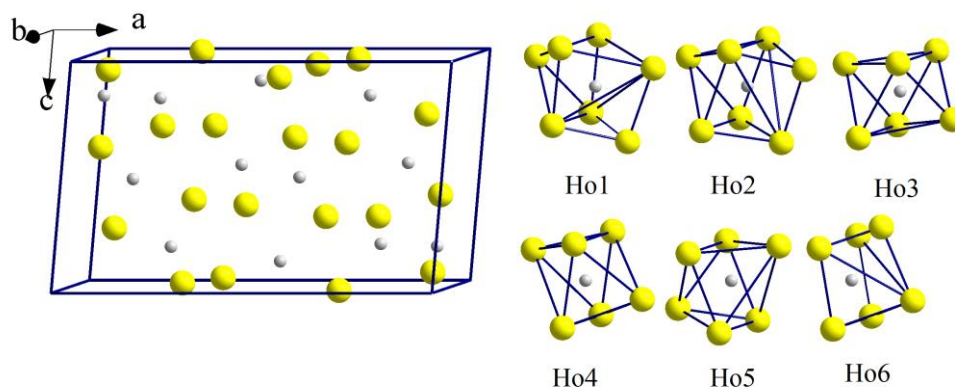


Рис. 1.10. Елементарна комірка та координаційне оточення атомів у структурі сполуки Ho_2S_3 .

Структурний тип La_2S_3 . Координати атомів для сполуки La_2S_3 наведено у таблиці 1.9 [125]. Елементарну комірку та координаційні поліедри атомів La у структурі сполуки La_2S_3 проілюстровано на рисунку 1.11.

Таблиця 1.9

Структурні дані для сполуки La_2S_3

Параметри елементарної комірки		$a = 0,766 \text{ нм}; b = 0,422 \text{ нм}; c = 1,588 \text{ нм}$			
ПГ (сингонія)		$Pnma$ (ромбічна)			
Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
La1	$2c$	1,0	0,765	$1/4$	0,545
La2	$2c$	1,0	0,146	$1/4$	0,204
S1	$2c$	1,0	0,009	$1/4$	0,391
S2	$2c$	1,0	0,144	$1/4$	0,779
S3	$2c$	1,0	0,371	$1/4$	0,566

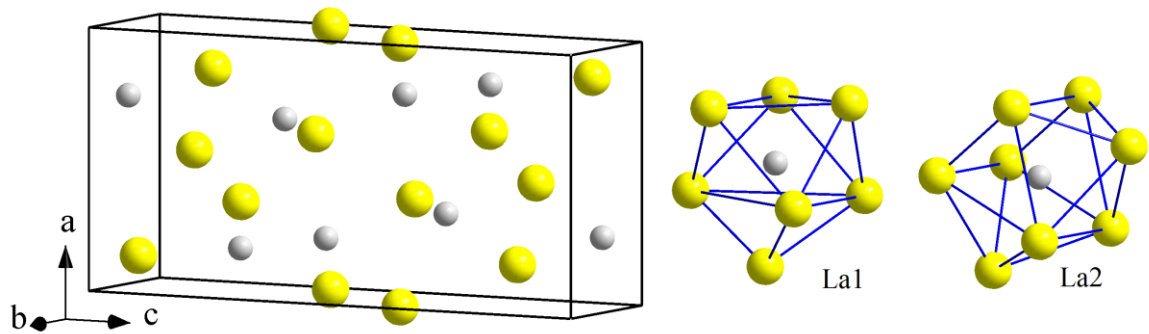


Рис. 1.11. Елементарна комірка та координаційне оточення атомів у структурі сполуки La_2S_3 .

У структурі сполуки La_2S_3 атоми La1 координують навколо себе по сім атомів Сульфуру, утворюючи тригональні призми з одним додатковим атомом, а атоми La2 координують навколо себе по вісім атомів Сульфуру, утворюючи тригональні призми з двома додатковими атомами.

Структурний тип NiAs. Координати атомів для сполуки NiAs наведено у таблиці 1.10 [126]. Елементарну комірку та координаційний поліедр атома Ni у структурі сполуки NiAs представлено на рисунку 1.12. У структурі сполуки NiAs усі атоми Ni мають октаедричне оточення.

Таблиця 1.10

Структурні дані для сполуки NiAs

Параметри елементарної комірки		$a = 0,3618 \text{ нм}; c = 0,5034 \text{ нм}$			
ПГ (сингонія)		ПГ $P6_3/mmc$ (гексагональна)			
Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Ni	$2a$	1,0	0	0	0
As	$2c$	1,0	0,3333	0,6667	0,25

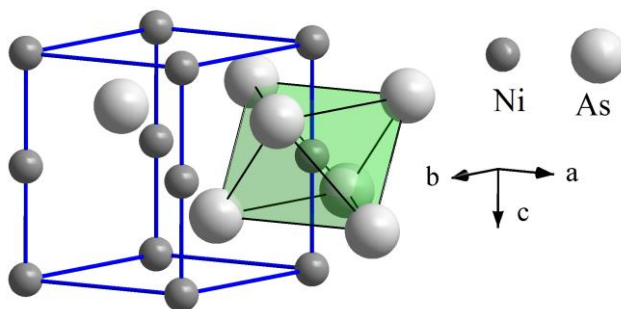


Рис. 1.12. Елементарна комірка та координаційне оточення атомів у структурі сполуки NiAs.

Структурний тип 2H-CdJ₂. Координати атомів для сполуки CdJ₂ наведено у таблиці 1.11 [127]. Елементарну комірку та координаційний поліедр атома Cd у структурі сполуки CdJ₂ представлено на рисунку 1.13. У структурі сполуки CdJ₂ усі атоми Cd мають октаедричне оточення.

Таблиця 1.11

Структурні дані для сполуки CdJ₂

Параметри елементарної комірки		$a = 0,42445$ нм; $c = 0,68642$ нм			
ПГ (сингонія)		ПГ $P\bar{3}m1$ (тригональна)			
Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Cd	$1a$	1,0	0	0	0
J	$2d$	1,0	0,3333	0,6667	0,25

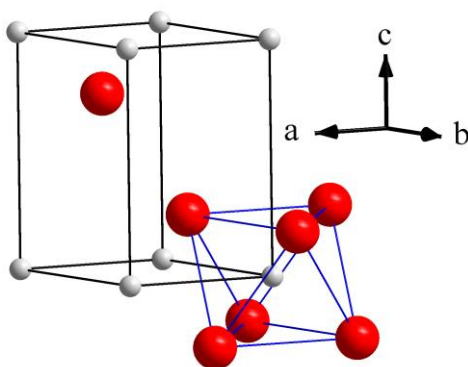


Рис. 1.13. Елементарна комірка та координаційне оточення атомів у структурі сполуки CdJ₂.

Структурний тип La_2SnS_5 . Координати атомів для сполуки La_2SnS_5 наведено у таблиці 1.12 [98]. Елементарну комірку та координаційний поліедр атомів La та Sn у структурі сполуки La_2SnS_5 представлено на рисунку 1.14.

Таблиця 1.12

Структурні дані для сполуки La_2SnS_5

Параметри елементарної комірки		$a = 1,126 \text{ нм}; b = 0,789 \text{ нм}; c = 0,399 \text{ нм}$			
ПГ (сингонія)		$Pbam$ (ромбічна)			
Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
La	$4h$	1,0	0,3310	0,0740	1/2
Sn	$2a$	1,0	0	0	0
S1	$2c$	1,0	0	1/2	0
S2	$4g$	1,0	0,2980	0,3570	0
S3	$4h$	1,0	0,0690	0,1870	1/2

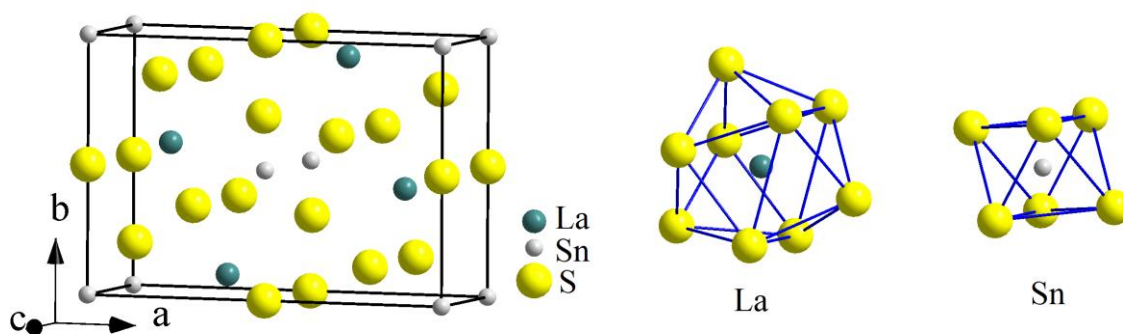


Рис. 1.14. Елементарна комірка та координаційне оточення атомів у структурі сполуки La_2SnS_5 .

У структурі сполуки La_2SnS_5 атоми La координують навколо себе по дев'ять атомів Сульфуру, утворюючи тригоральні призми з трьома додатковими атомами [La S₁₂S₂₄S₃₃]. Атоми Sn координують по чотири атоми Сульфуру [Sn S₂₂S₃₂].

Структурний тип $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$. Координати атомів для сполуки $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$ наведені у таблиці 1.13 [128]. Елементарну комірку та координаційні поліедри атомів La, Mn та Si у структурі сполуки $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$ представлено на рисунку 1.15.

Таблиця 1.13

Структурні дані для сполуки $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$

Параметри елементарної комірки		$a = 1,036 \text{ нм}; c = 0,573 \text{ нм}$			
ПГ (сингонія)		$P6_3$ (гексагональна)			
Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
La	$6c$	1,0	0,123	0,358	0,25
Mn	$2a$	0,5	0	0	0,014
Si	$2b$	1,0	0,3333	0,6667	0,664
S1	$6c$	1,0	0,083	0,245	0,758
S2	$6c$	1,0	0,409	0,524	0,523
S3	$6c$	1,0	0,3333	0,6667	0,028

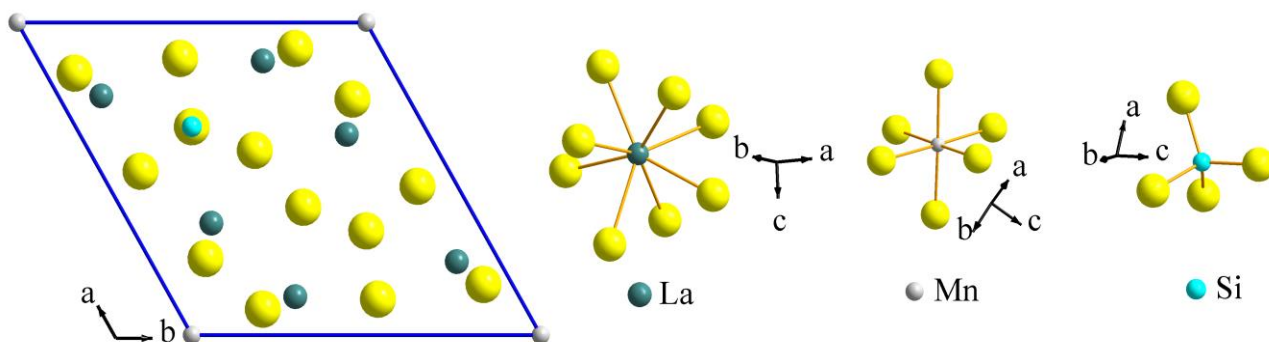


Рис. 1.15. Елементарна комірка та координаційне оточення атомів у структурі сполуки $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$.

У структурі $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$ атоми La заселяють одну ПСТ $6c$ і координують навколо себе по вісім атомів Сульфуру, утворюючи тригональні призми з двома додатковими атомами $[\text{La S}_{14}\text{S}_{23}\text{S}_{31}]$. Атоми Mn заселяють також одну ПСТ $2a$ (КЗП = 0,5). Ці атоми координують навколо

себе по шість атомів Сульфуру, утворюючи октаедри $[Mn S1_6]$. Атоми Si заселяють ПСТ $2b$ і для них характерним є утворення тетраedrів $[Si S2_3S3_1]$.

Структурний тип $La_2PbSi_2S_8$. Координати атомів для сполуки $La_2PbSi_2S_8$ представлені у таблиці 1.14 [120]. Елементарну комірку та координаційний поліедр для атомів статистичної суміші $M(2/3 La + 1/3 Pb)$ та Si у структурі сполуки $La_2PbSi_2S_8$ зображено на рисунку 1.16. У структурі сполуки $La_2PbSi_2S_8$ атоми статистичної суміші $M(2/3 La + 1/3 Pb)$ координують навколо себе по вісім атомів Сульфуру, утворюючи поліедри $[M S1_2S2_6]$, а атоми Si – по чотири атоми Сульфуру, утворюючи тетраедри $[Si S1_1S2_3]$.

Таблиця 1.14

Структурні дані для сполуки $La_2PbSi_2S_8$

Параметри елементарної комірки		$a = 0,90522$ нм; $c = 2,6964$ нм			
ПГ (сингонія)		$R\bar{3}c$ (тригональна)			
Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
La	$18e$	$2/3$	0,31867	0,31861	$1/4$
Pb	$18e$	$1/3$	0,31867	0,31861	$1/4$
Si	$12c$	1,0	0	0	0,15986
S1	$12c$	1,0	0	0	0,08094
S2	$36f$	1,0	0,03132	0,23432	0,18647

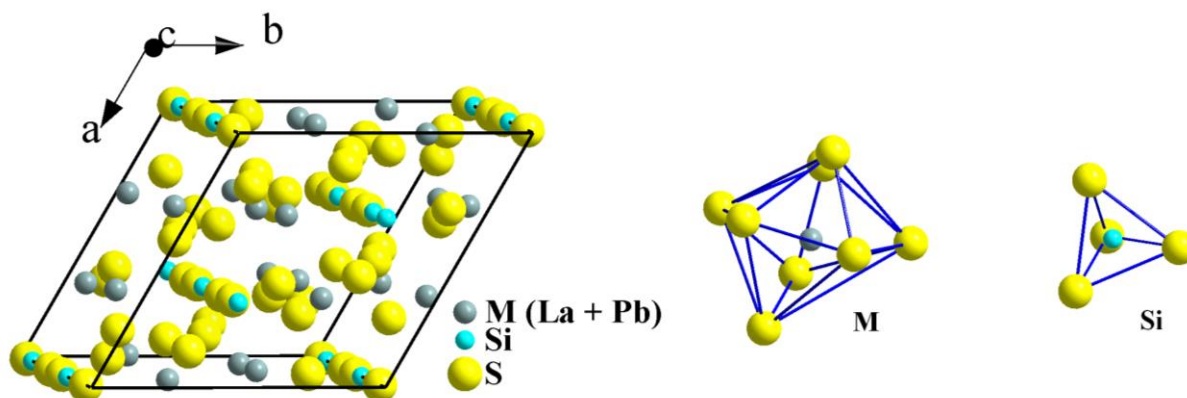


Рис. 1.16. Елементарна комірка та координаційне оточення атомів у структурі сполуки $La_2PbSi_2S_8$.

Структурні дані для сполуки $\text{Eu}_3\text{As}_2\text{S}_8$

Параметри елементарної комірки		$a = 0,9254 \text{ нм}; c = 2,7698 \text{ нм}$			
ПГ (сингонія)		$R\bar{3}c$ (тригональна)			
Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z
Eu	$18e$	1,0	0,32112	0,32112	1/4
As	$12c$	1,0	0	0	0,15949
S1	$12c$	1,0	0	0	0,08058
S2	$36f$	1,0	0,03688	0,23719	0,18489

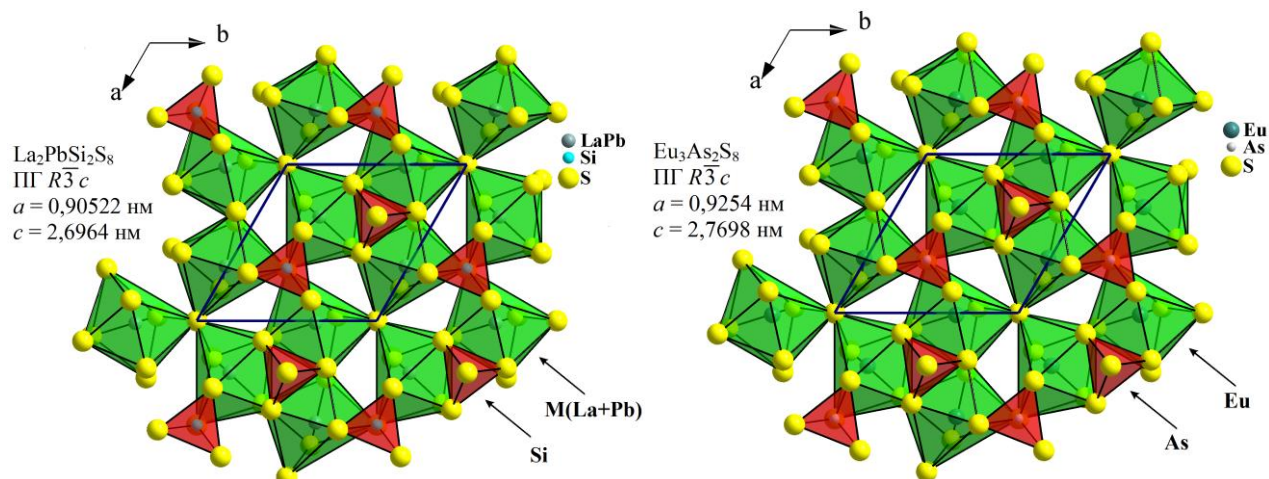


Рис. 1.17. Елементарні комірки та координаційне оточення атомів у структурі сполук $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ та $\text{Eu}_3\text{As}_2\text{S}_8$.

Кристалічна структура сполуки $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ є похідною від кристалічної структури сполуки $\text{Eu}_3\text{As}_2\text{S}_8$ [129]. Формуючи структуру $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, атоми La і Pb займають відповідні позиції атомів Eu (табл. 1.15) у структурі $\text{Eu}_3\text{As}_2\text{S}_8$ (рис. 1.17), а атоми Si займають відповідні позиції атомів As.

ВИСНОВКИ З ЛІТЕРАТУРНОГО ОГЛЯДУ

1. Проведений аналіз бінарних систем свідчить про те, що діаграми стану побудовані для систем $\text{Si}(\text{Sn}) - \text{S}$, $\text{Me} - \text{S}$ ($\text{Me} - \text{Pb}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). Відомо, що в цих системах утворюються сполуки складу SnS , Sn_2S_3 , SnS_2 , Sn_3S_4 ; для системи $\text{Co} - \text{S}$ характерним є утворення значної кількості сполук із кількісним складом, наближеним до складу CoS , а саме Co_4S_3 , Co_9S_8 , $\text{Co}_{0,90}\text{S}$, $\text{Co}_{0,88}\text{S}$, Co_3S_4 , CoS_2 , Ni_3S_2 , Ni_4S_3 , $\text{Ni}_{5,6}\text{S}_{4,9}$, Ni_9S_8 , NiS , $\text{Ni}_{17}\text{S}_{18}$, Ni_3S_4 , NiS_2 . У системах $\text{R} - \text{S}$ ($\text{R} - \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$) утворюються сполуки LaS , La_5S_7 , La_2S_3 , $\text{LaS}_{1,9}$, LaS , CeS , Ce_3S_4 , Ce_5S_7 , Ce_2S_3 , $\text{CeS}_{1,9}$, CeS_2 , PrS , Pr_3S_4 , Pr_2S_3 і PrS_2 , SmS , Sm_3S_4 , Sm_2S_3 , Sm_5S_7 , SmS_2 , GdS , Gd_3S_4 , Gd_2S_3 , GdS_2 , DyS , Dy_5S_7 , Dy_2S_3 та DyS_2 .

Діаграми стану систем $\text{R} - \text{S}$ ($\text{R} - \text{Y}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) – не побудовані, проте в літературі існують відомості про існування у цих системах бінарних сполук складу YS , Y_5S_7 , Y_2S_3 , YS_2 , NdS , Nd_5S_7 , Nd_2S_3 , $\text{NdS}_{2,67}$, NdS_2 , Nd_4S_7 , $\text{NdS}_{1,9}$, NdS , NdS_2 , TbS , Tb_5S_7 , Tb_2S_3 , TbS_2 , HoS , Ho_5S_7 , Ho_2S_3 і HoS_2 .

У доступних нам літературних джерелах є інформація про існування побудованих діаграм стану лише для систем $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{FeS}$ ($\text{R} - \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$), які ретельно дослідженні та проаналізовані.

2. Бінарні сполуки R_2S_3 , MeS , $\text{D}^{\text{IV}}\text{S}_2$ ($\text{R} - \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$; $\text{Me} - \text{Pb}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si}, \text{Sn}$) мають конгруентний характер плавлення і можуть виступати вихідними компонентами досліджуваних квазітернарних систем.

3. Квазітернарні системи складу $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{MeS} - \text{D}^{\text{IV}}\text{S}_2$ ($\text{R} - \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$; $\text{Me} - \text{Pb}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si}, \text{Sn}$) на сьогоднішній день не вивчені. У літературі існують окремі відомості про сполуки складу $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{SiS}_7$, інформація про сполуки складу $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{SnS}_7$ відсутня. Це дає підстави стверджувати, що дослідження вище зазначених систем, аналіз структури та вивчення фізичних властивостей аналогічних за складом РЗМ-вмісних тетрарних халькогенідів є актуальним та перспективним з огляду на

потреби сучасного матеріалознавства, а також важливим кроком у розвитку сучасних технологій для задоволення зростаючих потреб сучасної науки.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика вихідних речовин та синтез сплавів

Сплави стехіометричного складу синтезували із простих речовин: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er – 0,999 і вище мас. част., Sn – 0,99999 мас. част. Sn; кремній – 0,9995 мас. част. Si; S – ОСЧ 16 – 5, ОСЧ 17 – 3. Розраховані кількості вихідних речовин зважували з точністю $\pm 0,00005$ г на аналітичних терезах ВЛР-200. Загальна маса вихідної шихти становила 0,8 г.

Для запобігання прилипання частинок речовини до внутрішньої поверхні контейнера у верхній його частині під час завантаження використовували кальку. Контейнери із вихідною шихтою вакуумували до залишкового тиску 10^{-2} Па та герметизували їх в полум'ї киснево-газового пальника.

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. Тривалість гомогенізуючого відпалу за температури 770 К становила 500 год. Після завершення відпалу зразки гартували у 25%-водний розчин NaCl кімнатної температури без розгерметизації контейнерів. Загартовані сплави використовували для всіх подальших досліджень.

2.2. Рентгенівський метод порошку

Для побудови ізотермічних перерізів досліджених систем використовували рентгенівський фазовий аналіз. РФА проводили шляхом порівняння порошкограм досліджуваних зразків з еталонами. Еталонами порівняння служили теоретично розраховані дифрактограми бінарних та

тернарних сполук.

Рентгенограми порошків отримували на дифрактометрі ДРОН 4-13 (CuK_α -випромінювання, $10^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$, крок зйомки $0,02^\circ$ або $0,05^\circ$, час відліку в точці – 5 с).

Індексування порошкограм проводили за методиками [130], [131] і [132] з використанням програми INDP. Уточнення структурних параметрів здійснювали методом Рітвельда, що входить до комплексу програм CSD [133], поступовим наближенням розрахованих профілів дифрактограм до експериментальних. Уточнення параметрів елементарних комірок проводилось за порошковими даними (кути 2Θ , індекси hkl) методом найменших квадратів за допомогою програми LATTEC, яка входить до комплексу програм CSD.

2.3. Рентгенівський метод монокристалу

Для достовірного визначення кристалічних структур сполук і твердих розчинів використовували метод монокристалу. Для цього відбирали під мікроскопом з маси зразка монокристал необхідного розміру, наклеювали на скляну нитку і закріплювали на гоніометричній головці. Дослідження монокристалів виконані на автоматичному монокристалічному дифрактометрі КМ-4, який обладнаний камерою CCD (дослідження проводились в Інституті низьких температур і структурних досліджень ПАН, м. Вроцлав, Польща) (MoK_α -випромінювання, графітовий монохроматор). Поглинання рентгенівських променів у кристалі розраховано напівемпірично за допомогою алгоритмів, реалізованих у програмі SHELXL-2014/7 [134].

2.4. Розрахунок кристалічних структур сполук і твердих розчинів

Розрахунок кристалічних структур сполук і твердих розчинів проводився методами порошку і монокристалу. При обрахунку кристалічних структур халькогенідів, з метою збереження електронейтральності, склади статистичних сумішей зафіксували як близькі до обрахованих.

Розшифровка та уточнення кристалічних структур методом порошку проводилась за дифрактограмами, отриманими в режимі зйомки по точках. Уточнювались координати атомів, ізотропні температурні поправки та коефіцієнти заповнення правильних систем точок, розраховувались теоретичні інтенсивності. Поправки на теплові коливання при визначенні структурних факторів здійснювались за формулою:

$$\tau = \exp \{ -B_i (\sin \theta / \lambda)^2 \}, \quad (2.1)$$

де B_i – параметр ізотропного теплового коливання; θ – кут дифракції; λ – довжина хвилі.

Оцінка достовірності вибраної моделі перевірялась за значеннями R -факторів:

$$R_I = \frac{\sum |I_{\text{спост.}} - I_{\text{розрах.}}|}{\sum I_{\text{спост.}}}, \quad (2.2)$$

де $I_{\text{спост.}}$ – спостережувані інтенсивності; $I_{\text{розрах.}}$ – розраховані інтенсивності,

$$R_P = \frac{\sum |I_{\text{спост.},i} - I_{\text{розрах.},i}|}{\sum I_{\text{спост.},i}}, \quad (2.3)$$

де $I_{\text{спост.},i}$ – спостережувана інтенсивність в i -точці; $I_{\text{розрах.},i}$ – розрахована інтенсивність в i -точці та

$$R_{wP} = \frac{\sum w_i |I_{\text{спост.},i} - I_{\text{розрах.},i}|}{\sum w_i I_{\text{спост.},i}}, \quad (2.4)$$

де $I_{\text{спост.},i}$ – спостережувана інтенсивність в i -точці; $I_{\text{розрах.},i}$ – розрахована інтенсивність в i -точці, w_i – ваговий множник.

Структура вважалась правильно визначеною при значенні $R_I < 0,10$.

Враховувався текстурний фактор (переважна орієнтація зерен):

$$P_k = [G_2(1-G_2)\exp(G_1\alpha_1^2)] \text{ (I модель) або} \quad (2.5)$$

$$P_k = (G_1^2 \cos^2 \alpha + (1/G_1) \sin^2 \alpha)^{-3/2} \text{ (II модель)}, \quad (2.6)$$

де G_1, G_2 – уточнювані параметри; α – кут між нормаллю d_k до

площини $[hkl]$ і віссю уявного напрямку текстури.

Всі розрахунки, пов'язані з розшифровкою та уточненням структур сполук методом порошку, проводились за дифрактограмами, отриманими в режимі зйомки по точках з допомогою програм CSD.

Моделі кристалічних структур сполук, досліджуваних методом монокристалу, отримані з допомогою Патерсонівських чи прямих методів і уточнені з допомогою повноматричного методу найменших квадратів з використанням програми SHELX-97 [135]. На основі аналізу трьохмірного розподілу функції Патерсона, як правило, вдавалося однозначно визначити координати більшості атомів, виходячи з кристалографічних міркувань про можливу координацію атомів. Локалізація решти більш легких атомів проводилась за повними або різницевиими синтезами Фур'є. Відсутність значних додаткових максимумів на заключних різницевиих синтезах Фур'є після уточнення координат атомів і теплових параметрів служила, разом з фактором розбіжності, критерієм достовірності структури. Координати атомів і теплові поправки для всіх атомів уточнювались МНК в анізотропному наближенні. При визначенні структурних факторів розрахунок теплових коливань проводився за формулою:

$$\tau = \exp \{ -2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}] \}, \quad (2.7)$$

де U_{ij} – параметри анізотропних теплових коливань; h, k, l – індекси відбиття; a^*, b^*, c^* – параметри оберненої решітки кристалу (ці поправки включені в структурні амплітуди $|F(hkl)|$ як множники при атомних факторах розсіювання).

Оцінка достовірності вибраної моделі перевірялась за значеннями R -факторів:

$$R1 = \frac{\sum \|F_{\text{спост.}}\| - \|F_{\text{розн.}}\|}{\sum \|F_{\text{спост.}}\|} \quad (2.8)$$

де $F_{\text{спост.}}$ – спостережувані структурні фактори; $F_{\text{розн.}}$ – розраховані структурні фактори та

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_{\text{спост.}}^2 - F_{\text{розн.}}^2)^2}{\sum w(F_{\text{спост.}}^2)^2}}, \quad (2.9)$$

де $F_{\text{спост.}}$ – спостережувані структурні фактори; $F_{\text{розн.}}$ – розраховані структурні фактори та w_i – ваговий множник. $w_i = 1/[\sigma^2(F_{\text{спост.}}^2) + (w_1 \cdot P)^2 + w_2 \cdot P]$, де σ – недостовірність (дисперсія), w_1, w_2 – коефіцієнти, $P = [\max(F_{\text{спост.}}^2, 0) + 2 \cdot F_{\text{розн.}}^2]/3$ (модель структури вважається задовільною при значенні фактора розбіжності менше 0,08 (для $I > 2\sigma(I)$) і задовільних теплових поправках).

Для перевірки можливої наявності додаткових елементів симетрії використовувалась програма PLATON [136].

2.5. Раманівська спектроскопія

Спектри КР вимірювались за допомогою спектрометра T64000 Jobin Yvon. Для збудження Раманівських спектрів використовувалося випромінювання твердотілого лазера з довжиною хвилі 671 нм. Для фокусування збуджуючого лазерного випромінювання використовувався об'єктив x50 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 КР вимірювалися в різних точках досліджуваного зразка.

2.6. Поміри магнітних властивостей

Магнітні властивості халькогенідів $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{CeR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{PrR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – P3M) вивчали з використанням магнетометра Quantum Design MPMS5 SQUID в інтервалі температур від 1,72 до 400 K і в магнітному полі до 5 T. Для нормальних парамагнетиків залежність магнітної сприйнятливості (χ) від температури (T) підпорядковується модифікованому

закону Кюри–Вейса [137]:

$$\chi(T) = \frac{N_A \mu_{\text{ef.}}^2}{3k_B (T - \theta_p)} + \chi_0 = \frac{C_M}{T - \theta_p} + \chi_0, \quad (2.10)$$

де N_A – число Авогадро, $\mu_{\text{ef.}}$ – ефективний магнітний момент, k_B – стала Больцмана, θ_p – парамагнітна температура Кюри (параметр Вейса), $C_M = \frac{N_A \mu_{\text{ef.}}^2}{3k_B}$ – коефіцієнт Кюри, χ_0 – містить температурно незалежні внески в магнітну сприйнятливість (діамагнетизм атомного остову, орбітальний діамагнетизм Ландау електронів провідності, спіновий парамагнетизм Паулі). Виходячи із рівняння (2.10) можна обрахувати парамагнітну температуру Кюри (параметр Вейса), ефективний магнітний момент і температурно незалежну складову χ_0 .

РОЗДІЛ 3

СИСТЕМИ $R_2S_3 - MeS - SnS_2$ ($R - PЗМ, Me - Co, Ni$) ТА СПОРІДНЕНІ

3.1. Квазібінарні системи $R_2S_3 - MeS, R_2S_3 - SnS_2, MeS - SnS_2$ ($R - Y, La, Pr, Sm, Tb; Me - Co, Ni$)

Дослідження характеру взаємодії у квазібінарних системах $R_2S_3 - MeS, R_2S_3 - SnS_2, MeS - SnS_2$ – це процес, який включав синтез та ідентифікацію отриманих сплавів, компонентний вміст яких відповідає стехіометричним складам бінарних і тернарних фаз. З метою гомогенізації зразків проводився відпал за температури 770 К. Отримані матеріали аналізувалися з використанням методів рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів. За результатами ідентифікації встановлено, що структура отриманих фаз належить до таких сингоній: Y_2S_3 – моноклінна (ПГ $P2_1/m$); La_2S_3 – ромбічна (ПГ $Pnma$); Pr_2S_3 – ромбічна (ПГ $Pnma$); Sm_2S_3 – ромбічна (ПГ $Pnma$); Tb_2S_3 – ромбічна (ПГ $Pnma$); CoS – гексагональна (ПГ $P6_3/mmc$); NiS – гексагональна (ПГ $P6_3/mmc$); SnS_2 – тригональна (ПГ $P\bar{3}m1$).

Літературні дані щодо квазітернарних фаз, які утворюються на квазібінарних перерізах $R_2S_3 - SnS_2$ ($R - La, Pr, Sm, Tb$) при співвідношенні вихідних компонентів 1:1 (R_2SnS_5 (ромбічна сингонія, ПГ $Pbam$)), а також у квазібінарних системах $La_2S_3 - MeS$ ($Me - Co, Ni$) (La_4CoS_7 і La_4NiS_7 (тетрагональна сингонія, ПГ $I4/mmm$)), дозволили нам встановити фазовий склад дво- та трифазних областей на ізотермічних перерізах досліджених квазітернарних систем ($R_2S_3 - MeS - SnS_2$ (підрозділ 3.2)).

3.2. Квазітернарні системи $R_2S_3 - MeS - SnS_2$ ($R - PЗМ, Me - Co, Ni$)

Аналіз результатів ідентифікації вихідних компонентів квазітернарних систем $R_2S_3 - CoS - SnS_2$ та $R_2S_3 - NiS - SnS_2$ [138-143] ($R - Y, La, Pr, Sm$ і Tb) вказував на можливість складного характеру взаємодій у досліджених системах, оскільки вихідні фази належать до різних структурних типів.

Таким чином, для дослідження було синтезовано понад 200 сплавів, яких було достатньо, щоб об'єктивно вивчити вище зазначені системи.

3.2.1. Ізотермічні перерізи систем R_2S_3 – CoS – SnS_2 (R – Y , La , Pr , Sm , Tb) за температури 770 К

Оскільки в квазітернарній системі на її бічних сторонах існує евтектична взаємодія і утворення нових структурних одиниць не встановлено, характер ізотермічного перерізу описується термодинамічною рівновагою між вихідними компонентами Y_2S_3 , CoS і SnS_2 і новою тетрарною фазою $Y_3Co_{0,5}SnS_7$. Впорядкування атомів фази $Y_3Co_{0,5}SnS_7$ вказує на приналежність її структури до гексагональної сингонії (ПГ $P6_3$). Результати фазового аналізу показано на рис. 3.1. а, а ізотермічний переріз системи за температури 770 К – на рис. 3.1. б).

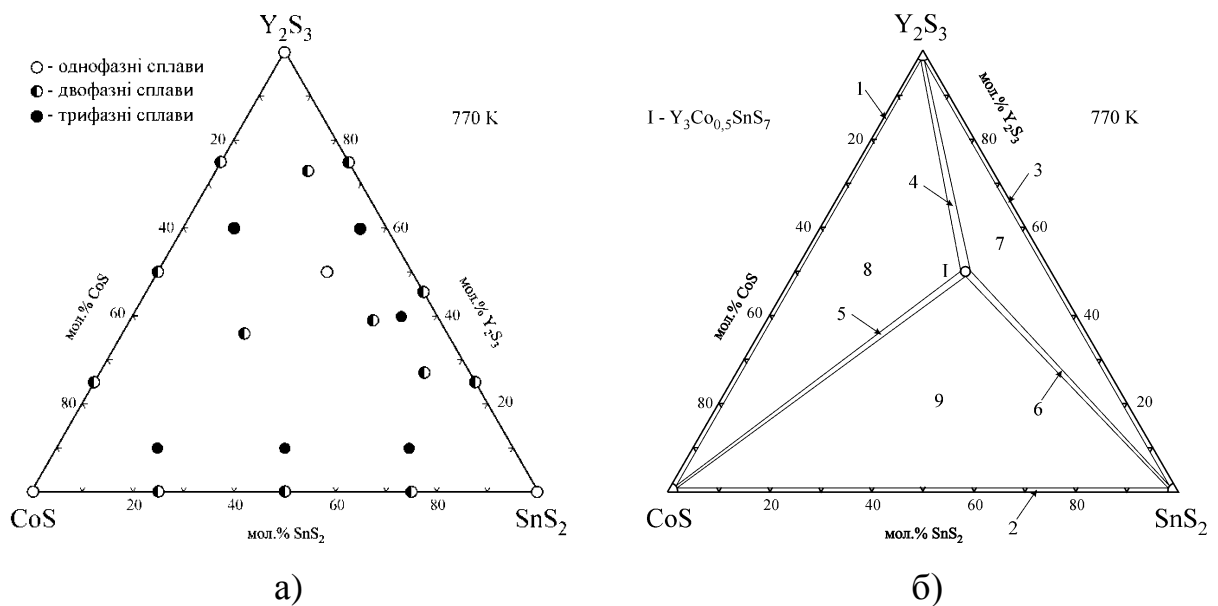


Рис. 3.1. а). Хімічний та фазовий склад сплавів системи Y_2S_3 – CoS – SnS_2 за температури 770 К; **б).** Ізотермічний переріз системи Y_2S_3 – CoS – SnS_2 за температури 770 К: 1 – Y_2S_3 + CoS , 2 – CoS + SnS_2 , 3 – SnS_2 + Y_2S_3 , 4 – Y_2S_3 + $Y_3Co_{0,5}SnS_7$, 5 – CoS + $Y_3Co_{0,5}SnS_7$, 6 – SnS_2 + $Y_3Co_{0,5}SnS_7$, 7 – Y_2S_3 + SnS_2 + $Y_3Co_{0,5}SnS_7$, 8 – Y_2S_3 + CoS + $Y_3Co_{0,5}SnS_7$, 9 – CoS + SnS_2 + $Y_3Co_{0,5}SnS_7$

Для аналізу ізотермічного перерізу квазітернарної системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$ синтезовано та відпалено 25 сплавів за температури 770 К. У результаті взаємодії вихідних компонентів квазібінарних систем спостерігається утворення тернарних фаз, що і ускладнює систему рівноваг усередині квазітернарної системи. Окрім того, в системі встановлено існування тетрарної сполуки $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ (кристалізується у гексагональній сингонії, ПГ $P6_3$). За температури відпалу сплавів фаза $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ перебуває у стані термодинамічної рівноваги з вихідними компонентами системи та з тернарними сполуками La_4CoS_7 і La_2SnS_5 . Результати фазового аналізу показано на рис. 3.2. а, а ізотермічний переріз системи за температури 770 К – на рис. 3.2. б.

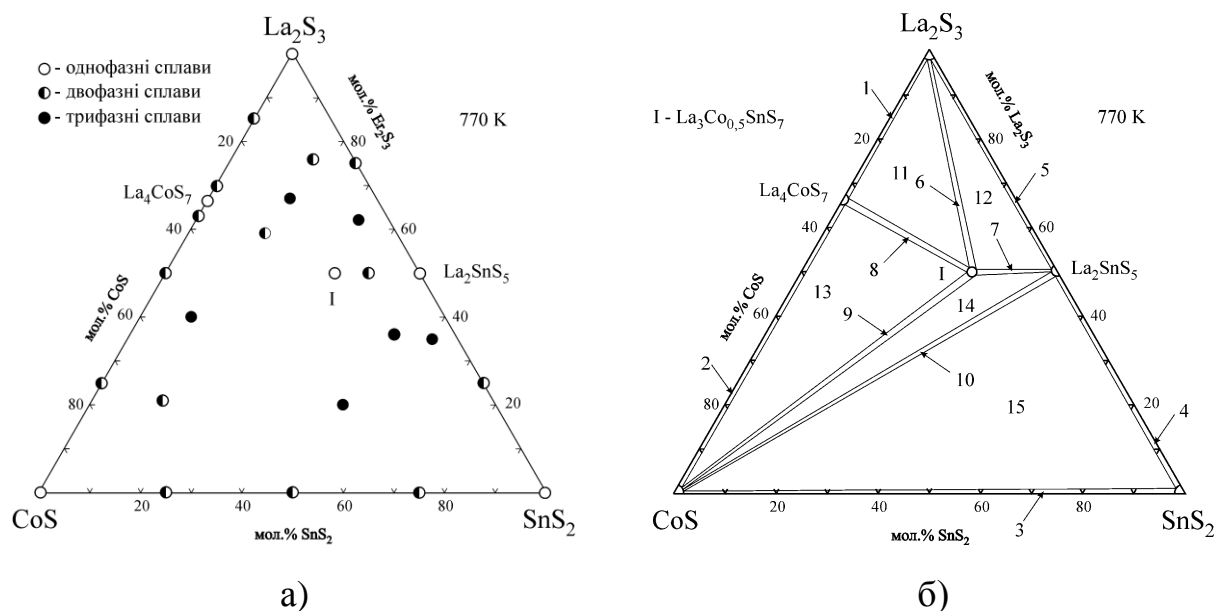


Рис. 3.2. а). Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$ за температури 770 К; **б).** Ізотермічний переріз системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$ за температури 770 К: 1 – $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_4\text{CoS}_7$, 2 – $\text{CoS} + \text{La}_4\text{CoS}_7$, 3 – $\text{CoS} + \text{SnS}_2$, 4 – $\text{SnS}_2 + \text{La}_2\text{SnS}_5$, 5 – $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SnS}_5$, 6 – $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$, 7 – $\text{La}_2\text{SnS}_5 + \text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$, 8 – $\text{La}_4\text{CoS}_7 + \text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$, 9 – $\text{CoS} + \text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$, 10 – $\text{CoS} + \text{La}_2\text{SnS}_5$, 11 – $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_4\text{CoS}_7 + \text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$, 12 – $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SnS}_5 + \text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$, 13 – $\text{CoS} + \text{La}_4\text{CoS}_7 + \text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$, 14 – $\text{CoS} + \text{La}_2\text{SnS}_5 + \text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$, 15 – $\text{CoS} + \text{SnS}_2 + \text{La}_2\text{SnS}_5$

За результатами фазового аналізу 30 зразків системи $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$ встановлено утворення сполуки $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ та побудовано ізотермічний переріз за температури 770 К. Аналізуючи стан термодинамічної рівноваги між компонентами, встановлено, що в системі з'являється квазібінарна рівновага між CoS та Pr_2SnS_5 . В цілому, за температури 770 К, систему складають 5 однофазних, 8 двофазних та 4 трьохфазні області (рис. 3.3. б).

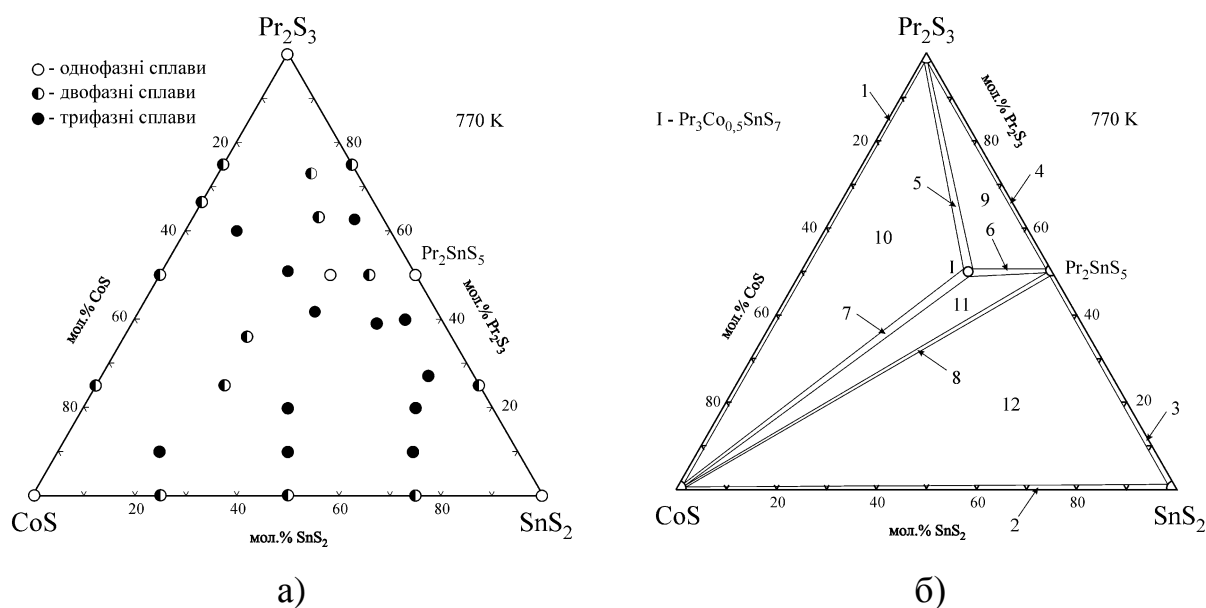


Рис. 3.3. а). Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$ за температури 770 К; **б).** Ізотермічний переріз системи $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$ за температури 770 К: 1 – $\text{CoS} + \text{Pr}_2\text{S}_3$, 2 – $\text{CoS} + \text{SnS}_2$, 3 – $\text{SnS}_2 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$, 4 – $\text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$, 5 – $\text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$, 6 – $\text{Pr}_2\text{SnS}_5 + \text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$, 7 – $\text{CoS} + \text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$, 8 – $\text{CoS} + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$, 9 – $\text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5 + \text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$, 10 – $\text{CoS} + \text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$, 11 – $\text{CoS} + \text{Pr}_2\text{SnS}_5 + \text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$, 12 – $\text{CoS} + \text{SnS}_2 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$

Ізотермічний переріз квазітернарної системи $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$ досліджений на основі результатів фазового аналізу 24 сплавів. Характер взаємодії у Sm-вмісній системі повністю аналогічний Pr-вмісній. У дослідженій системі встановлено існування нової тетрарної сполуки $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$, яка описується щільною гексагональною упаковкою (ПГ $P6_3$) і перебуває у стані термодинамічної рівноваги з вихідними компонентами системи та з тернарною сполукою Sm_2SnS_5 .

Результати фазового аналізу показано на рис. 3.4. а, ізотермічний переріз системи за температури 770 К – на рис. 3.4. б.

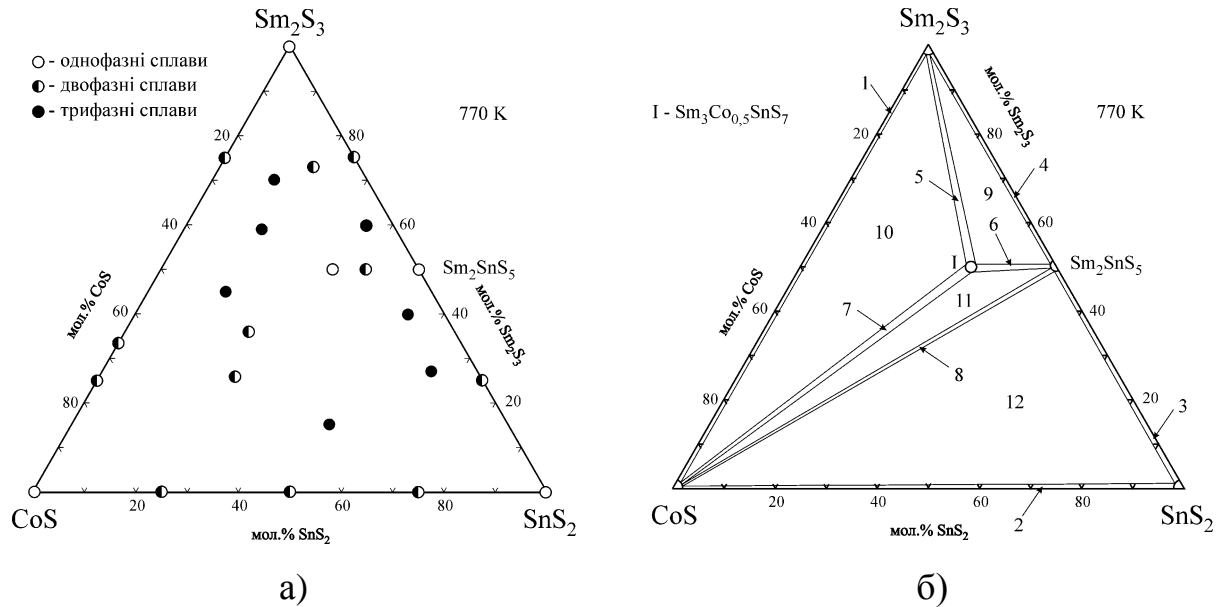


Рис. 3.4. а). Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$ за температури 770 К; **б).** Ізотермічний переріз системи $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$ за температури 770 К: 1 – $\text{CoS} + \text{Sm}_2\text{S}_3$, 2 – $\text{CoS} + \text{SnS}_2$, 3 – $\text{SnS}_2 + \text{Sm}_2\text{SnS}_5$, 4 – $\text{Sm}_2\text{S}_3 + \text{Sm}_2\text{SnS}_5$, 5 – $\text{Sm}_2\text{S}_3 + \text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$, 6 – $\text{Sm}_2\text{SnS}_5 + \text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$, 7 – $\text{CoS} + \text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$, 8 – $\text{CoS} + \text{Sm}_2\text{SnS}_5$, 9 – $\text{Sm}_2\text{S}_3 + \text{Sm}_2\text{SnS}_5 + \text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$, 10 – $\text{CoS} + \text{Sm}_2\text{S}_3 + \text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$, 11 – $\text{CoS} + \text{Sm}_2\text{SnS}_5 + \text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$, 12 – $\text{CoS} + \text{SnS}_2 + \text{Sm}_2\text{SnS}_5$

Ізотермічний переріз квазітернарної системи $\text{Tb}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$ побудований за результатами рентгенофазового дослідження 21 сплаву (рис. 3.5. а і б). Характер термодинамічної рівноваги між вихідними компонентами дуже близький до Y-вмісної системи. Як і у вище зазначених системах, встановлено існування нової тетрарної сполуки $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$, яка кристалізується у гексагональній сингонії (ПГ $P6_3$). Наявність атомів Тербію стабілізує рівновагу між тетрарною сполукою $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$ та SnS_2 .

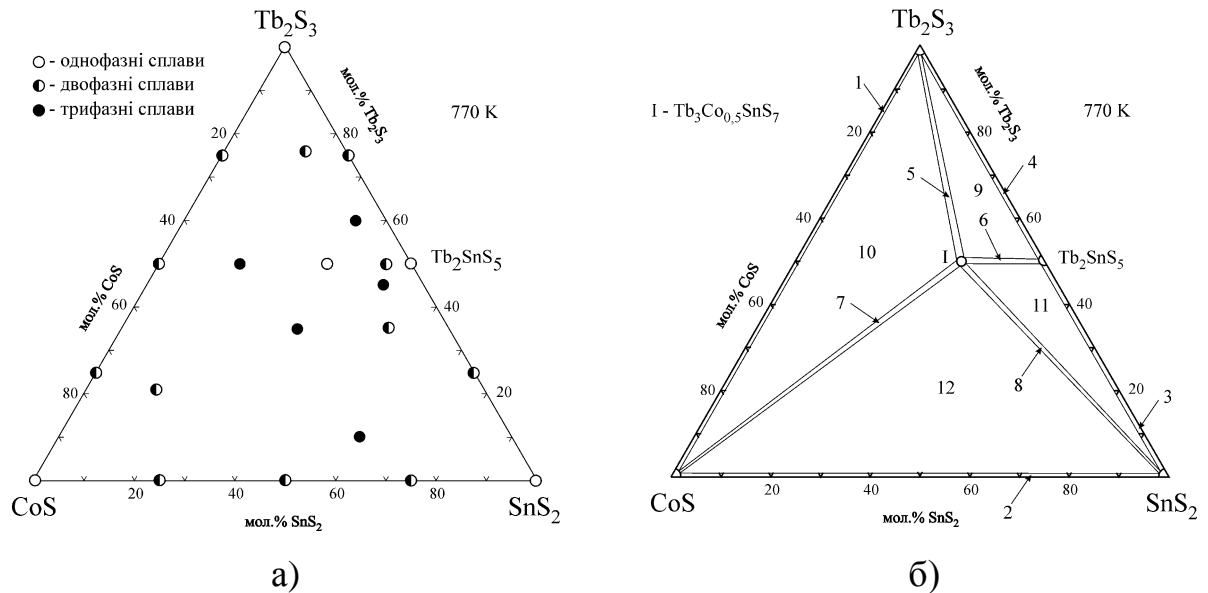


Рис. 3.5. а). Хімічний та фазовий склад сплавів системи Tb_2S_3 – CoS – SnS_2 за температури 770 К; **б).** Ізотермічний переріз системи Tb_2S_3 – CoS – SnS_2 за температури 770 К: 1 – $\text{CoS} + \text{Tb}_2\text{S}_3$, 2 – $\text{CoS} + \text{SnS}_2$, 3 – $\text{SnS}_2 + \text{Tb}_2\text{SnS}_5$, 4 – $\text{Tb}_2\text{S}_3 + \text{Tb}_2\text{SnS}_5$, 5 – $\text{Tb}_2\text{S}_3 + \text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$, 6 – $\text{Tb}_2\text{SnS}_5 + \text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$, 7 – $\text{CoS} + \text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$, 8 – $\text{SnS}_2 + \text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$, 9 – $\text{Tb}_2\text{S}_3 + \text{Tb}_2\text{SnS}_5 + \text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$, 10 – $\text{CoS} + \text{Tb}_2\text{S}_3 + \text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$, 11 – $\text{SnS}_2 + \text{Tb}_2\text{SnS}_5 + \text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$, 12 – $\text{CoS} + \text{SnS}_2 + \text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$

3.2.2. Ізотермічні перерізи систем R_2S_3 – NiS – SnS_2 ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}$) за температури 770 К

Оскільки природа атомів Ніколу є близькою до атомів Кобальту, при дослідження аналогічних Ni -вмісних систем спостерігається подібна картина термодинамічної рівноваги між компонентами. Атоми Ni мають 6 вакантних координаційних позицій і схильні в структурах до октаедричної укладки, що відіграє вагоме значення в утворенні нових структур.

Характер фазових рівноваг у квазітернарній системі Y_2S_3 – NiS – SnS_2 встановлено за результатами рентгенофазового аналізу 19 сплавів, синтезованих та відпалених за температури 770 К (рис. 3.6. а). У дослідженій системі (рис. 3.6. б.) встановлено утворення тетрарної сполуки $\text{Y}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$, яка кристалізується у гексагональній сингонії (ПГ $P6_3$). За температури

відпалу сплавів $Y_3Ni_{0.5}SnS_7$ перебуває у стані термодинамічної рівноваги із вихідними компонентами системи Y_2S_3 , NiS і SnS_2 .

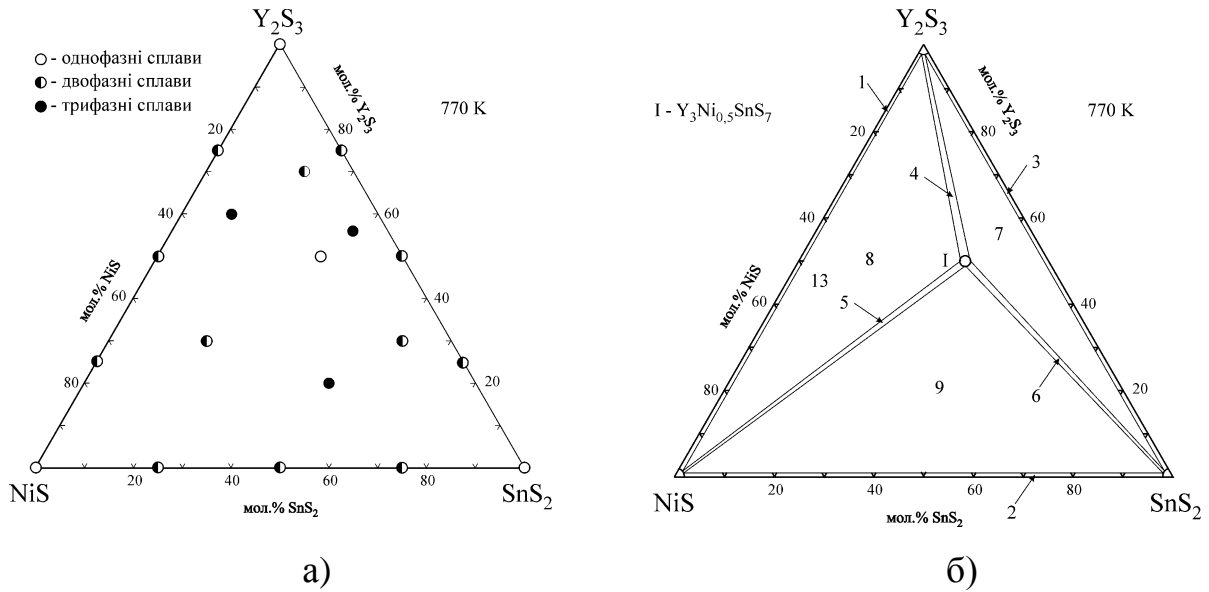


Рис. 3.6. а). Хімічний та фазовий склад сплавів системи $Y_2S_3 - NiS - SnS_2$ за температури 770 K; **б).** Ізотермічний переріз системи $Y_2S_3 - NiS - SnS_2$ за температури 770 K: 1 – $Y_2S_3 + NiS$, 2 – $NiS + SnS_2$, 3 – $SnS_2 + Y_2S_3$, 4 – $Y_2S_3 + Y_3Ni_{0.5}SnS_7$, 5 – $NiS + Y_3Ni_{0.5}SnS_7$, 6 – $SnS_2 + Y_3Ni_{0.5}SnS_7$, 7 – $Y_2S_3 + SnS_2 + Y_3Ni_{0.5}SnS_7$, 8 – $Y_2S_3 + NiS + Y_3Ni_{0.5}SnS_7$, 9 – $NiS + SnS_2 + Y_3Ni_{0.5}SnS_7$

Ізотермічний переріз квазітернарної системи $La_2S_3 - NiS - SnS_2$ дещо відрізняється від Y -вмісної. За температури відпалу сплавів $La_3Ni_{0.5}SnS_7$ перебуває у стані термодинамічної рівноваги із La_2S_3 і NiS , які є вихідними компонентами системи $La_2S_3 - NiS - SnS_2$ та з тернарними сполуками La_4NiS_7 і La_2SnS_5 . У системі утворюється нова фаза $La_3Ni_{0.5}SnS_7$ (кристалізується у гексагональній сингонії, ПГ $P6_3$). Ізотермічний переріз системи $La_2S_3 - NiS - SnS_2$ представлено на рис. 3.7. б.

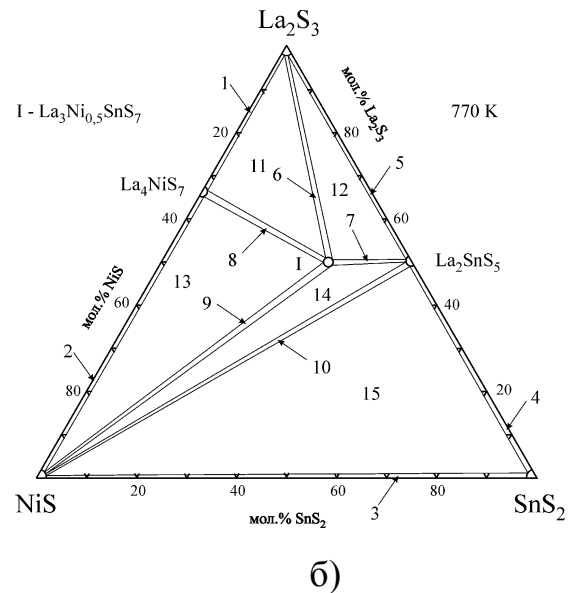
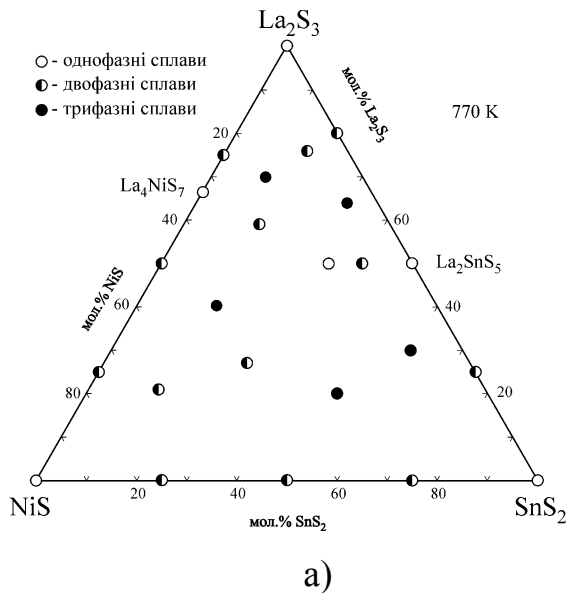


Рис. 3.7. а). Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$ за температури 770 К; **б).** Ізотермічний переріз системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$ за температури 770 К: 1 – $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_4\text{NiS}_7$, 2 – $\text{NiS} + \text{La}_4\text{NiS}_7$, 3 – $\text{NiS} + \text{SnS}_2$, 4 – $\text{SnS}_2 + \text{La}_2\text{SnS}_5$, 5 – $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SnS}_5$, 6 – $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$, 7 – $\text{La}_2\text{SnS}_5 + \text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$, 8 – $\text{La}_4\text{NiS}_7 + \text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$, 9 – $\text{NiS} + \text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$, 10 – $\text{NiS} + \text{La}_2\text{SnS}_5$, 11 – $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_4\text{NiS}_7 + \text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$, 12 – $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SnS}_5 + \text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$, 13 – $\text{NiS} + \text{La}_4\text{NiS}_7 + \text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$, 14 – $\text{NiS} + \text{La}_2\text{SnS}_5 + \text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$, 15 – $\text{NiS} + \text{SnS}_2 + \text{La}_2\text{SnS}_5$

Ізотермічний переріз системи $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$ побудований за результатами фазового аналізу 21 сплаву (рис. 3.8. а і рис. 3.8. б).

За температури відпалу сплавів $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ перебуває у стані термодинамічної рівноваги з вихідними компонентами системи та з тернарною сполукою Pr_2SnS_5 . Система $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$ характеризується існуванням двофазної області $\text{NiS} + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$.

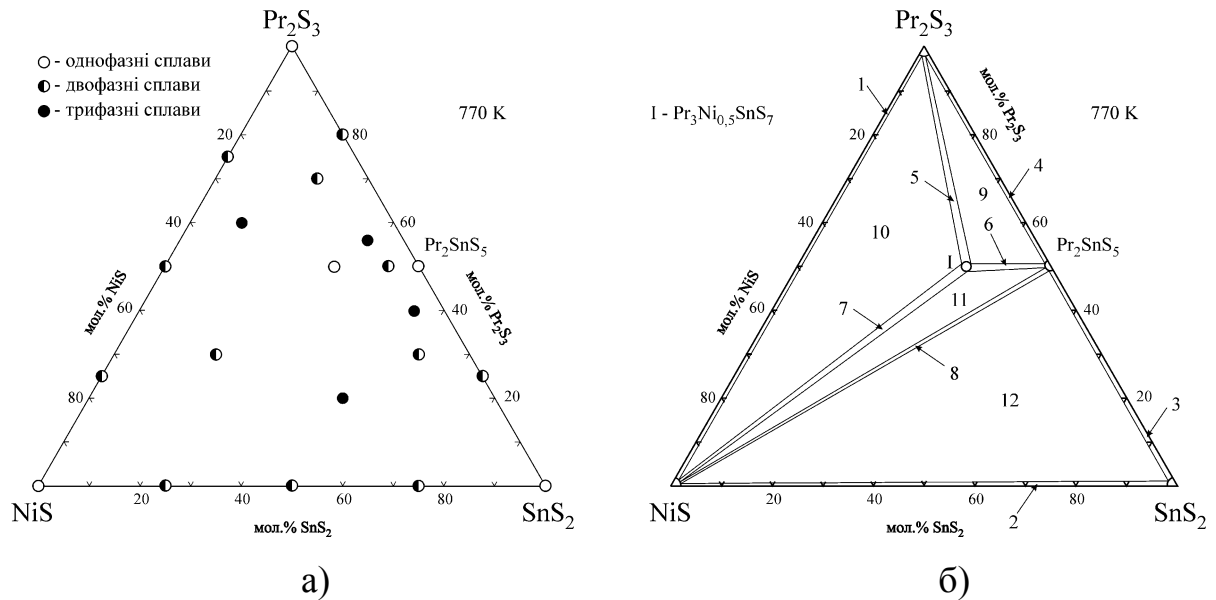


Рис. 3.8. а). Хімічний та фазовий склад сплавів системи Pr_2S_3 – NiS – SnS_2 за температури 770 K; **б).** Ізотермічний переріз системи Pr_2S_3 – NiS – SnS_2 за температури 770 K: 1 – NiS + Pr_2S_3 , 2 – NiS + SnS_2 , 3 – SnS_2 + Pr_2SnS_5 , 4 – Pr_2S_3 + Pr_2SnS_5 , 5 – Pr_2S_3 + $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$, 6 – Pr_2SnS_5 + $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$, 7 – NiS + $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$, 8 – NiS + Pr_2SnS_5 , 9 – Pr_2S_3 + Pr_2SnS_5 + $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$, 10 – NiS + Pr_2S_3 + $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$, 11 – NiS + Pr_2SnS_5 + $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$, 12 – NiS + SnS_2 + Pr_2SnS_5

Характер взаємодії фаз у системі Sm_2S_3 – NiS – SnS_2 є ідентичним Совмісній системі. Ізотермічний переріз квазітернарної системи Sm_2S_3 – NiS – SnS_2 , побудований на основі аналізу 23 сплавів, що синтезовані та відпалені за температури 770 K.

Результати фазового аналізу показано на рис. 3.9. а, ізотермічний переріз системи за температури 770 K – на рис. 3.9. б.

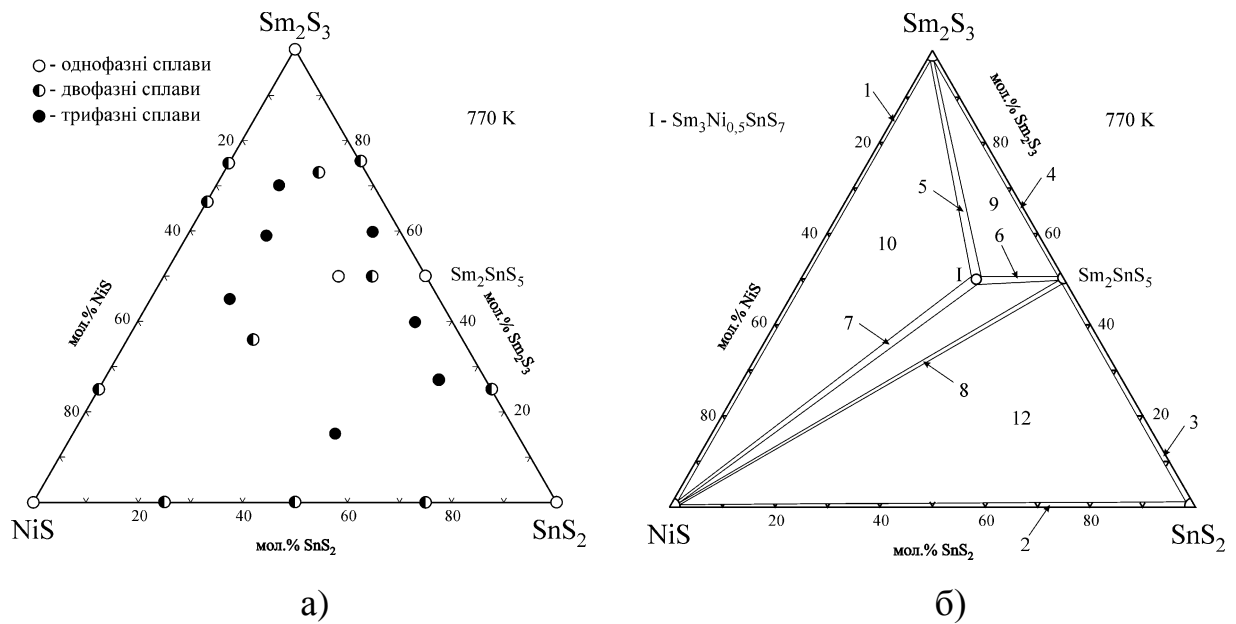


Рис. 3.9. а). Хімічний та фазовий склад сплавів системи Sm_2S_3 – NiS – SnS_2 за температури 770 К; **б).** Ізотермічний переріз системи Sm_2S_3 – NiS – SnS_2 за температури 770 К: 1 – NiS + Sm_2S_3 , 2 – NiS + SnS_2 , 3 – SnS_2 + Sm_2SnS_5 , 4 – Sm_2S_3 + Sm_2SnS_5 , 5 – Sm_2S_3 + $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$, 6 – Sm_2SnS_5 + $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$, 7 – NiS + $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$, 8 – NiS + Sm_2SnS_5 , 9 – Sm_2S_3 + Sm_2SnS_5 + $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$, 10 – NiS + Sm_2S_3 + $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$, 11 – NiS + Sm_2SnS_5 + $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$, 12 – NiS + SnS_2 + $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$

Кристалічна структура нової тетрарної сполуки $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$ описується гексагональною сингонією (ПГ $P6_3$) і за температури відпалу сплавів перебуває у стані термодинамічної рівноваги з вихідними компонентами системи та з тернарною сполукою Sm_2SnS_5 .

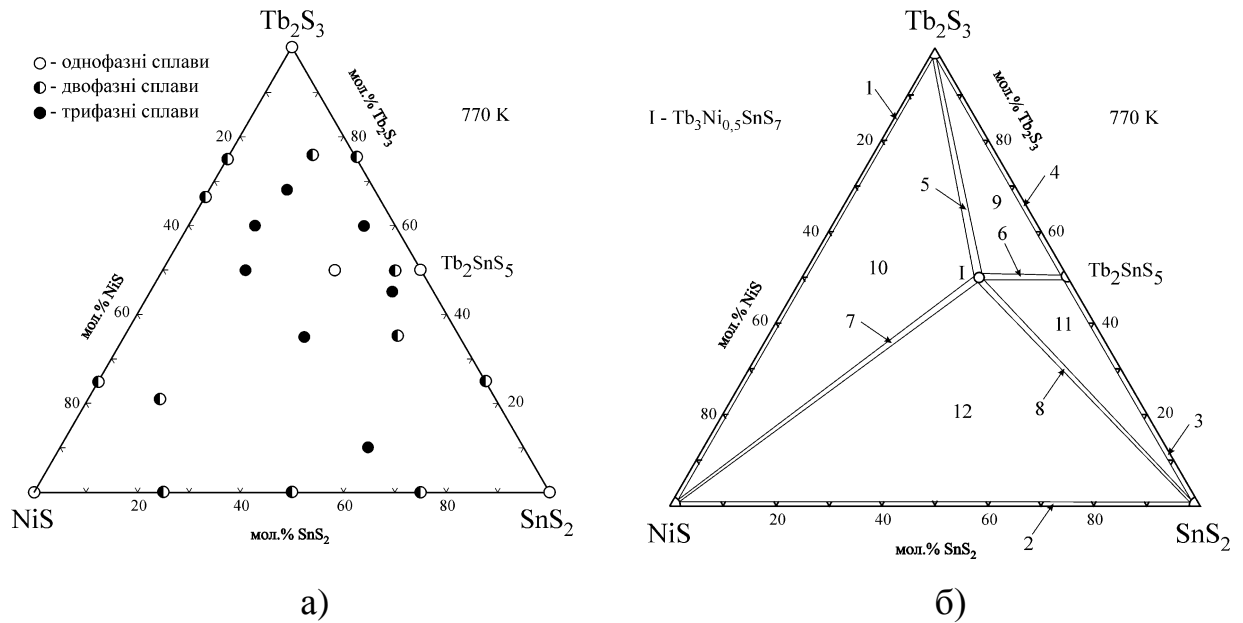


Рис. 3.10. а). Хімічний та фазовий склад сплавів системи Tb_2S_3 – NiS – SnS_2 за температури 770 К; **б).** Ізотермічний переріз системи Tb_2S_3 – NiS – SnS_2 за температури 770 К: 1 – NiS + Tb_2S_3 , 2 – NiS + SnS_2 , 3 – SnS_2 + Tb_2SnS_5 , 4 – Tb_2S_3 + Tb_2SnS_5 , 5 – Tb_2S_3 + $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$, 6 – Tb_2SnS_5 + $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$, 7 – NiS + $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$, 8 – SnS_2 + $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$, 9 – Tb_2S_3 + Tb_2SnS_5 + $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$, 10 – NiS + Tb_2S_3 + $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$, 11 – SnS_2 + Tb_2SnS_5 + $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$, 12 – NiS + SnS_2 + $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$

Фазові рівноваги у квазітернарній системі Tb_2S_3 – NiS – SnS_2 є аналогічними до Sm-вмісної. Рентгенофазовий аналіз 25 сплавів (рис. 3.10. а) вказує на термодинамічну рівновагу між тетраарною сполукою $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$, вихідними компонентами системи та тернарною сполукою Tb_2SnS_5 (рис. 3.10. б).

3.3. Кристалічна структура сполук $\text{R}_3\text{Me}_{0.5}\text{Sn}(\text{Si})\text{S}_7$ (R – РЗМ, Me – Co, Ni, Fe)

При дослідженні фазових рівноваг у квазітернарних системах R_2S_3 – MeS – SnS_2 (R – РЗМ; Me – Co, Ni) за температури 770 К встановлено утворення тетраарних сполук із стехіометричним складом $\text{R}_3\text{Me}_{0.5}\text{SnS}_7$. У підрозділах 3.3.1 (Сполуки $\text{R}_3\text{Co}_{0.5}\text{SnS}_7$) та 3.3.2 (Сполуки $\text{R}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$) представлено результати вивчення їх кристалічної структури.

У підрозділах 3.3.3 і 3.3.4 представлено результати вивчення кристалічної структури споріднених сполук $R_3Fe_{0,5}SnS_7$ (R – PЗМ), $Sm_3Co_{0,5}SiS_7$, $Tb_3Co_{0,5}SiS_7$, $Dy_3Co_{0,5}SiS_7$, $Tb_3Ni_{0,5}SiS_7$, $Dy_3Ni_{0,5}SiS_7$ і $Ho_3Ni_{0,5}SiS_7$.

3.3.1. Сполуки $R_3Co_{0,5}SnS_7$ (R - PЗМ)

Кристалічну структуру сполук складу $R_3Co_{0,5}SnS_7$ (R – Y, La, Ce, Pr, Nd і Sm) досліджено рентгенівським методом монокристалу [144-149]. У таблицях 3.1-3.3. представлено експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення структури досліджених сполук. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполук $R_3Co_{0,5}SnS_7$ представлено у Додатку В. Міжатомні відстані та координаційні числа атомів у структурах $R_3Co_{0,5}SnS_7$ наведено в Додатку Г. Анізотропні параметри зміщення атомів (nm^2) у структурі сполук $R_3Co_{0,5}SnS_7$ наведено у Додатку Б. Для тетрарних сполук $R_3Co_{0,5}SnS_7$ (R – Gd, Tb, Dy і Ho) розраховано лише параметри елементарних комірок.

Для сполуки $Y_3Co_{0,5}SnS_7$ параметр елементарної комірки $a = 0,960675(13)$ нм, $c = 0,618970(11)$ нм, $V = 0,494713(16)$ нм³, а для сполуки $La_3Co_{0,5}SnS_7$ – $a = 1,02733(11)$ нм, $c = 0,59980(7)$ нм, $V = 0,54822(10)$ нм³. У таблиці 3.1 наведено умови зйомки та результати уточнення структури цих сполук.

Таблиця 3.1

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення структури сполук $Y_3Co_{0,5}SnS_7$ і $La_3Co_{0,5}SnS_7$

Емпірична формула	$Y_3Co_{0,5}SnS_7$	$La_3Co_{0,5}SnS_7$
Число формульних одиниць	2	2
Розрахована густина (г/см^3)	4,292	4,782
Коефіцієнт абсорбції (мм^{-1})	22,130	15,701
F(000)	585	693

Продовження таблиці 3.1

Розміри кристалу(мм)	0,11×0,07×0,06	0,06×0,05×0,04
Інтервал Θ збору даних	2,448-27,470	2,29-27,43
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$	$-13 \leq h \leq 13$
	$-12 \leq k \leq 12$	$-13 \leq k \leq 13$
	$-8 \leq l \leq 7$	$-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	16010	7249
Незалежні рефлекси	755 [$R(\text{інт.}) = 0,0322$]	845 [$R(\text{інт.}) = 0,0739$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2	
Параметр Флека	0,33(4)	-0,10(4)
Дані/обмеження/параметри	755 / 1 / 39	845 / 1 / 37
Критерій узгодження	1,084	1,118
$R[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0402,$ $wR2 = 0,1084$	$R1 = 0,0309,$ $wR2 = 0,0493$
R (всі дані)	$R1 = 0,0405,$ $wR2 = 0,1090$	$R1 = 0,0357,$ $wR2 = 0,0504$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,657 та -0,630	0,997 та -0,879

Параметри кристалічних ґраток для сполуки $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ та $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ мають значення: $a = 1,01708(8)$ нм, $c = 0,59837(6)$ нм, $V = 0,53606(8)$ нм³ та $a = 1,00819(3)$ нм, $c = 0,60107(2)$ нм, $V = 0,52910(3)$ нм³ відповідно. У таблиці 3.2 наведено умови зйомки та результати уточнення структури цих сполук.

Таблиця 3.2

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення структури сполук $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ і $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$

Емпірична формула	$\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$
-------------------	--	--

Число формульних одиниць	2	2
Розрахована густина (г/см ³)	4,913	4,992
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	16,841	17,970
F(000)	699	705
Розміри кристалу(мм)	0,11×0,07×0,05	0,066×0,050×0,045
Інтервал Θ збору даних	4,01-27,44	4,12-27,46
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-13 \leq k \leq 13$	$-12 \leq k \leq 11$
	$-7 \leq l \leq 7$	$-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	7004	3851
Незалежні рефлекси	821 [R(інт.) = 0,0506]	797 [R(інт.) = 0,0406]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2	
Параметр Флека	0,01(5)	-0,20(3)
Дані/обмеження/параметри	821 / 1 / 37	797 / 1 / 38
Критерій узгодження	1,293	1,083
R[I > 2 σ (I)]	$R1 = 0,0272,$ $wR2 = 0,0668$	$R1 = 0,0222,$ $wR2 = 0,0478$
R (всі дані)	$R1 = 0,0288,$ $wR2 = 0,0672$	$R1 = 0,0231,$ $wR2 = 0,0485$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,871 та -1,436	0,997 та -0,879

Розраховані параметри елементарних комірок для сполуки Nd₃Co_{0,5}SnS₇ мають значення: $a = 0,99518(8)$ нм, $c = 0,60986(6)$ нм, $V = 0,52307(8)$ нм³, а для сполуки Sm₃Co_{0,5}SnS₇ – $a = 0,98209(7)$ нм, $c = 0,61258(7)$ нм, $V = 0,51168(8)$ нм³. У таблиці 3.3 наведено умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури цих сполук.

**Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і
результати уточнення структури сполук $\text{Nd}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ і $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$**

Емпірична формула	$\text{Nd}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$
Число формульних одиниць	2	2
Розрахована густина (г/см^3)	5,113	5,346
Коефіцієнт абсорбції (мм^{-1})	19,094	21,513
F(000)	711	723
Розміри кристалу(мм)	0,06×0,04×0,04	0,06×0,05×0,04
Інтервал Θ збору даних	2,36-27,45	2,39-27,46
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-12 \leq k \leq 12$	$-12 \leq k \leq 13$
	$-7 \leq l \leq 7$	$-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6863	6721
Незалежні рефлекси	799 [R(інт.) = 0,0579]	786 [R(інт.) = 0,0511]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2	
Параметр Флека	-0,04(3)	-0,03(3)
Дані/обмеження/параметри	799 / 1 / 38	786 / 1 / 39
Критерій узгодження	1,200	0,985
R[I > 2 σ (I)]	$R1 = 0,0201,$ $wR2 = 0,0422$	$R1 = 0,0187,$ $wR2 = 0,0382$
R (всі дані)	$R1 = 0,0207,$ $wR2 = 0,0423$	$R1 = 0,0199,$ $wR2 = 0,0386$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм^3)	0,689 та -0,865	0,704 та -0,648

Кристалічна структура сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ (R – Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm) характеризується заповненістю позицій 6с правильної системи точок

атомами РЗМ, позиції $2a$ зайняті атомами Co, атоми Sn локалізовані в позиціях $2b$.

У Додатку В наведено розраховані координати атомів та ізотропні параметри їх зміщення.

Структура досліджених сполук $R_3Co_{0,5}SnS_7$ (R – Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm) описується тригональними призмами з одним додатковим атомом, які утворюються в результаті координації 7 атомів Сульфуру навколо атома РЗМ. Довжина зв'язків $R - S$ варіює в межах 0,2685(7) нм - 0,3164(6) нм. Атоми Co характеризуються утворенням октаедрів ($KЧ = 6$), в яких атоми Co $[Co 6S_2]$. Sn координує навколо себе 4 атоми S, утворюючи тетраедри $[Sn 1S_33S_2]$ (рис. 3.11)

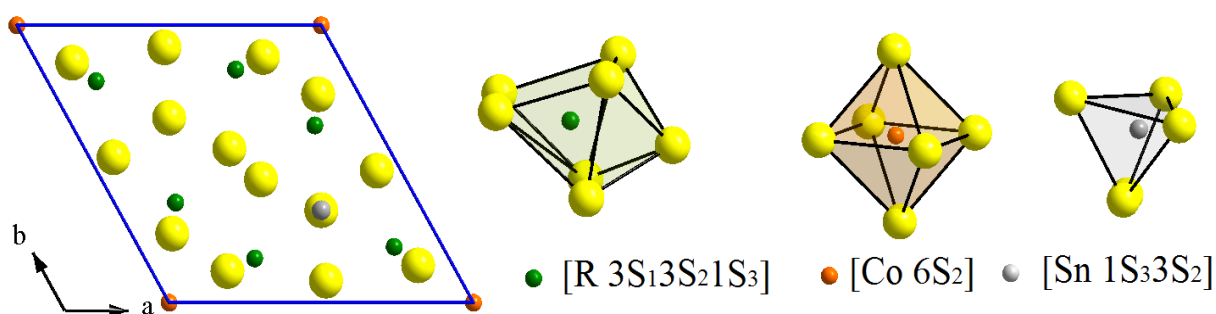


Рис. 3.11. Проекція елементарної комірки тетрарних сполук $R_3Co_{0,5}SnS_7$ (R - РЗМ) та координаційні поліедри атомів

Розраховані міжатомні віддалі (Додаток Г), у структурах синтезованих сполук, добре узгоджуються з відповідними сумами іонних радіусів.

Значення параметрів елементарних комірок для сполук $R_3Co_{0,5}SnS_7$ (Gd, Tb, Dy та Ho) були отримані рентгенівським методом порошку. Для сполуки $Gd_3Co_{0,5}SnS_7$ параметр $a = 0,9722(1)$ нм, $c = 0,6182(8)$ нм, $V = 0,50603(4)$ нм³, для сполуки $Tb_3Co_{0,5}SnS_7$ параметр $a = 0,9663(2)$ нм, $c = 0,6179(2)$ нм, $V = 0,49933(2)$ нм³. Сполука $Dy_3Co_{0,5}SnS_7$ має параметри елементарної комірки $a = 0,9616(2)$ нм, $c = 0,6189(1)$ нм, $V = 0,49555(2)$ нм³, для сполуки $Ho_3Co_{0,5}SnS_7$ параметри комірки мають значення: $a = 0,9576(1)$ нм, $c = 0,6191(8)$ нм, $V = 0,49162(3)$ нм³.

3.3.2. Сполуки $R_3Ni_{0,5}SnS_7$ (R - PЗМ)

Кристалічну структуру сполук складу $R_3Ni_{0,5}SnS_7$ (R – Y, La, Ce, Pr, Nd і Sm) досліджено рентгенівським методом монокристалу [144], [149], [150] і [151]. У таблицях 3.4 – 3.6 представлено експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення структури досліджених сполук. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполук $R_3Ni_{0,5}SnS_7$ (R – Y, La, Ce, Pr, Nd і Sm) представлено у Додатку В. Міжатомні відстані та координаційні числа атомів у структурах $R_3Ni_{0,5}SnS_7$ (R – Y, La, Ce, Pr, Nd і Sm) – у Додатку Г. Анізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполук $R_3Ni_{0,5}SnS_7$ (R – Y, La, Ce, Pr, Nd і Sm) наведено у Додатку Б.

Розраховані параметри кристалічних ґраток для сполук $Y_3Ni_{0,5}SnS_7$ та $La_3Ni_{0,5}SnS_7$ мають значення: $a = 0,959589(17)$ нм, $c = 0,619632(11)$ нм, $V = 0,49412(2)$ нм³ (для $Y_3Ni_{0,5}SnS_7$), $a = 1,024869(19)$ нм, $c = 0,604474(11)$ нм, $V = 0,54985(2)$ нм³ (для $La_3Co_{0,5}SnS_7$). У таблиці 3.4 наведено умови зйомки та результати уточнення структури цих сполук.

Таблиця 3.4

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення структури сполук $Y_3Ni_{0,5}SnS_7$ і $La_3Ni_{0,5}SnS_7$

Емпірична формула	$Y_3Ni_{0,5}SnS_7$	$La_3Ni_{0,5}SnS_7$
Число формульних одиниць	2	2
Розрахована густина (г/см ³)	4,296	4,767
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	22,269	15,757
F(000)	586	694
Розміри кристалу(мм)	0,09×0,06×0,06	0,09×0,06×0,05
Інтервал Θ збору даних	4,10-27,45	3,98-28,17
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$	$-13 \leq h \leq 13$
	$-12 \leq k \leq 12$	$-13 \leq k \leq 13$
	$-8 \leq l \leq 8$	$-7 \leq l \leq 7$

Продовження таблиці 3.4

Кількість рефлексів	15883	15099
Незалежні рефлекси	757 [$R(\text{інт.}) = 0,0444$]	904 [$R(\text{інт.}) = 0,0265$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2	
Параметр Флека	-0,20(3)	-0,026(9)
Дані/обмеження/параметри	729 / 1 / 39	904 / 1 / 37
Критерій узгодження	1,071	1,167
$R[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0330$, $wR2 = 0,0854$	$R1 = 0,0107$, $wR2 = 0,0217$
R (всі дані)	$R1 = 0,0337$, $wR2 = 0,0858$	$R1 = 0,0117$, $wR2 = 0,0219$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,414 та -0,485	0,626 та -0,449

Для сполуки $\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ параметр $a = 1,01362(3)$ нм, $c = 0,603855(16)$ нм, $V = 0,53730(4)$ нм³, для сполуки $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ параметр $a = 1,00136(3)$ нм, $c = 0,60921(2)$ нм, $V = 0,52903(3)$ нм³. У таблиці 3.5 наведено умови зйомки та результати уточнення цих сполук.

Таблиця 3.5

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення структури сполук $\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ і $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$

Емпірична формула	$\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$
Число формульних одиниць	2	2
Розрахована густина (г/см ³)	4,901	4,992
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	16,906	18,078
F(000)	700	706
Розміри кристалу(мм)	0,18×0,14×0,09	0,149×0,085×0,073
Інтервал Θ збору даних	4,02-27,84	4,07-30,97

Продовження таблиці 3.5

Інтервал індексів	$-11 \leq h \leq 13$	$-14 \leq h \leq 14$
	$-13 \leq k \leq 12$	$-13 \leq k \leq 14$
	$-7 \leq l \leq 7$	$-8 \leq l \leq 8$
Кількість рефлексів	4181	10126
Незалежні рефлекси	845 [$R(\text{інт.}) = 0,0373$]	1128 [$R(\text{інт.}) = 0,0465$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2	
Параметр Флека	- 0,12(3)	-0,25(4)
Дані/обмеження/параметри	845 / 1 / 38	1128 / 1 / 39
Критерій узгодження	1,071	1,073
$R[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0233,$ $wR2 = 0,0545$	$R1 = 0,0218,$ $wR2 = 0,0551$
R (всі дані)	$R1 = 0,0236,$ $wR2 = 0,0547$	$R1 = 0,0221,$ $wR2 = 0,0553$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,582 та - 0,936	0,802 та -0,800

Кристалічна структура сполук $\text{Nd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ та $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ характеризується такими параметрами кристалічних ґраток – для сполуки $\text{Nd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ параметр $a = 0,99532(2)$ нм, $c = 0,610245(16)$ нм, $V = 0,52355(3)$ нм³, для сполуки $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ параметр $a = 0,97901(8)$ нм, $c = 0,61460(6)$ нм, $V = 0,51015(8)$ нм³. У таблиці 3.6 наведено умови зйомки та результати уточнення структури цих сполук.

Таблиця 3.6

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення структури сполук $\text{Nd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ і $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$

Емпірична формула	$\text{Nd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$	$\text{Sm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$
Число формульних одиниць	2	2

Розрахована густина (г/см ³)	5,108	5,361
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	19,184	21,687
F(000)	712	724
Розміри кристалу(мм)	0,12×0,09×0,06	0,06×0,06×0,05
Інтервал Θ збору даних	2,36-27,77	3,31-27,46
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 11$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-12 \leq k \leq 13$	$-12 \leq k \leq 12$
	$-8 \leq l \leq 8$	$-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6073	6702
Незалежні рефлекси	819 [R(інт.) = 0,0321]	777 [R(інт.) = 0,0715]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2	
Параметр Флека	-0,29(3)	-0,05(3)
Дані/обмеження/параметри	819 / 1 / 39	777 / 1 / 39
Критерій узгодження	1,078	1,077
R[I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0195, wR2 = 0,0475	R1 = 0,0241, wR2 = 0,0425
R (всі дані)	R1 = 0,0197, wR2 = 0,0475	R1 = 0,0256, wR2 = 0,0427
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,540 та -0,676	0,897 та -0,790

Заповненість ПСТ в структурі сполук $R_3Ni_{0,5}SnS_7$ (R – Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm) є аналогічною до Со-вмісних сполук. У структурі цих сполук атоми займають три незалежні кристалографічні позиції, а саме – положення, яке центрує тригональні призми з одним додатковим атомом (ПСТ 6c), октаедрично координоване положення (ПСТ 2a), а також тетраедрично координоване положення (ПСТ 2b).

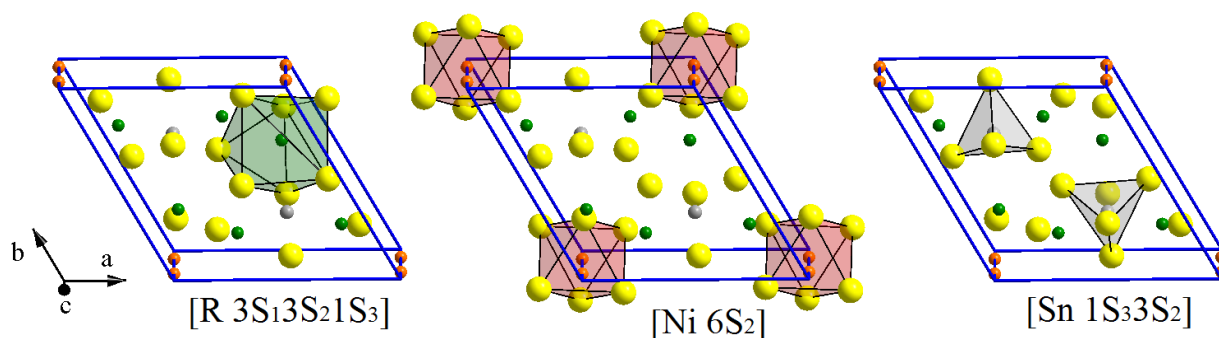


Рис. 3.12. Елементарна комірка тетрарних сполук $R_3Ni_{0.5}SnS_7$ (R – РЗМ) та координаційні поліедри атомів

У структурі сполук $R_3Ni_{0.5}SnS_7$ (R – РЗМ) атоми R з атомами Сульфуру формують тригональні призми (рис. 3.12) з одним додатковим атомом $[R 3S_13S_21S_3]$, для атомів Ni характерним є $KЧ = 6$ (формують октаедри $[Ni 6S_2]$), а атоми Sn із атомами Сульфуру утворюють тетраедри $[Sn 1S_33S_2]$.

Кристалічну структуру сполук $R_3Ni_{0.5}SnS_7$ (R – Gd, Tb, Dy і Ho) досліджено рентгенівським методом порошку.

Параметри елементарної комірки сполуки $Gd_3Ni_{0.5}SnS_7$: $a = 0,97014(2)$ нм, $c = 0,61777(2)$ нм, $V = 0,50354(4)$ нм³; для сполуки $Tb_3Ni_{0.5}SnS_7$ – $a = 0,96432(2)$ нм, $c = 0,61867(2)$ нм, $V = 0,49823(4)$ нм³. Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури сполук $Gd_3Ni_{0.5}SnS_7$ та $Tb_3Ni_{0.5}SnS_7$ представлено у таблиці 3.7.

Таблиця 3.7

**Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури
сполук $R_3Ni_{0.5}SnS_7$ (R –Gd, Tb) (метод порошку)**

Емпірична формула	$Gd_3Ni_{0.5}SnS_7$	$Tb_3Ni_{0.5}SnS_7$
Кількість атомів в комірни	23	23
Розрахована густина (г/см ³)	5,5675(4)	5,6602(4)
Дифрактометр	ДРОН 4-13	ДРОН 4-13
Умови зйомки	CuK α , $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, час відліку в точці 20 с	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	

Продовження таблиці 3.7

Програма для обрахунку	CSD	CSD
R_I ; R_P	0,0612; 0,2227	0,0669; 0,2510
Фактор шкали	0,640(3)	0,7197(10)
Вісь текстури і параметр	[111] 2,0(2)	[111] 1,32(2)

Параметри елементарної комірки сполуки $Dy_3Ni_{0,5}SnS_7$: $a = 0,95914(2)$ нм, $c = 0,61922(2)$ нм, $V = 0,49334(4)$ нм³; для сполуки $Ho_3Ni_{0,5}SnS_7$ – $a = 0,95412(2)$ нм, $c = 0,61841(2)$ нм, $V = 0,48754(3)$ нм³. Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури сполук $Dy_3Ni_{0,5}SnS_7$ і $Ho_3Ni_{0,5}SnS_7$ представлено у таблиці 3.8.

Таблиця 3.8

**Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури
сполук $R_3Ni_{0,5}SnS_7$ (R–Dy, Ho) (метод порошку)**

Емпірична формула	$Dy_3Ni_{0,5}SnS_7$	$Ho_3Ni_{0,5}SnS_7$
Кількість атомів в комірі	23	23
Розрахована густина (г/см ³)	5,7887(4)	5,9071(4)
Дифрактометр	ДРОН 4-13	ДРОН 4-13
Умови зйомки	CuK $_{\alpha}$, $10^{\circ} \leq 2\Theta \leq 100^{\circ}$, крок зйомки 0,05°, час відліку в точці 20 с	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Програма для обрахунку	CSD	CSD
R_I ; R_P	0,0766; 0,2462	0,0608; 0,1773
Фактор шкали	0,652(3)	0,4982(2)
Вісь текстури і параметр	[111] 2,2(2)	[111] 1,54(3)

Спостережувані, розраховані та різницеві між ними дифрактограми тетрарних халькогенідів $\text{Gd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$, $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$, $\text{Dy}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ і $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ проілюстровано на рисунках 3.13 – 3.16.

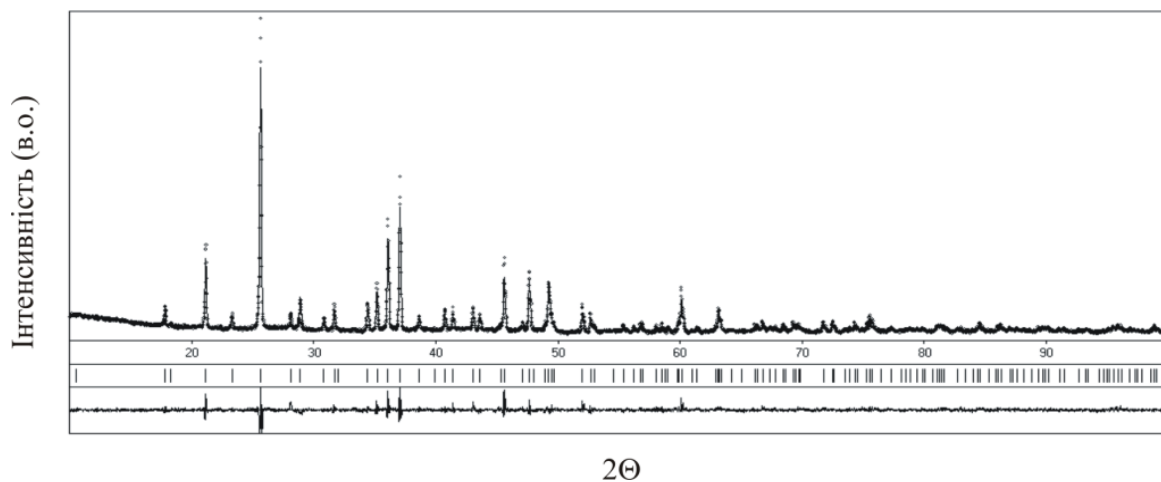


Рис. 3.13. Спостережувана, розрахована та різницева між ними дифрактограми сполуки $\text{Gd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$

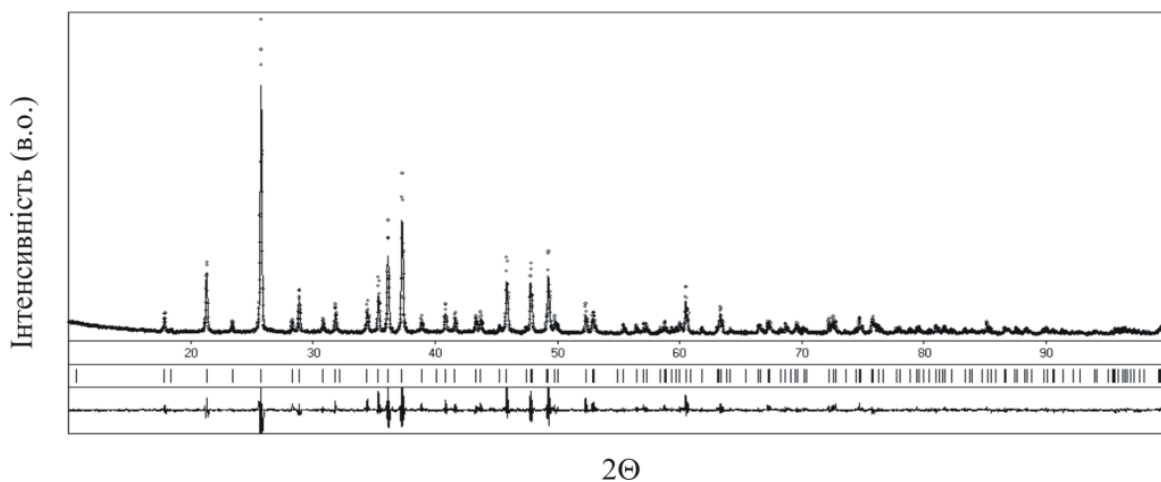


Рис. 3.14. Спостережувана, розрахована та різницева між ними дифрактограми сполуки $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$

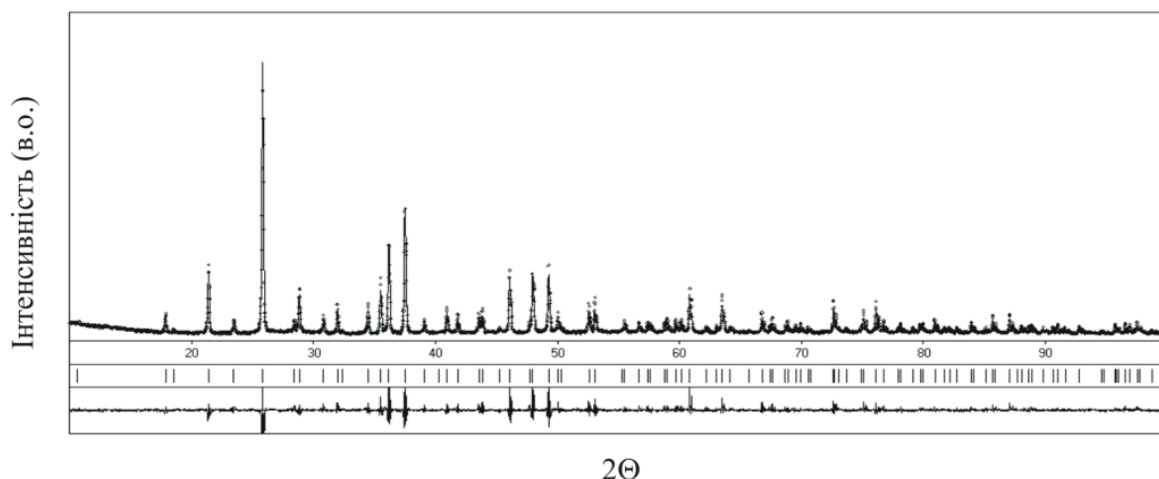


Рис. 3.15. Спостережувана, розрахована та різницева між ними дифрактограми сполуки $\text{Dy}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$

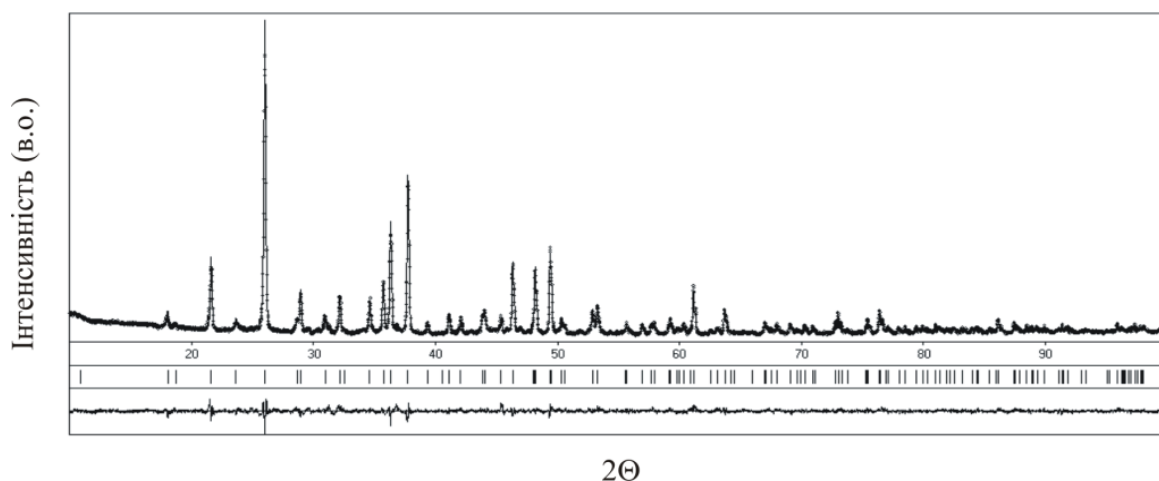


Рис. 3.16. Спостережувана, розрахована та різницева між ними дифрактограми сполуки $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$

3.3.3. Сполуки $\text{R}_3\text{Fe}_{0.5}\text{SnS}_7$ (R – PЗМ)

Кристалічну структуру сполук складу $\text{R}_3\text{Fe}_{0.5}\text{SnS}_7$ (R – Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy) досліджено рентгенівським методом монокристалу [152-154], [149]. У таблицях 3.9 – 3.12 представлено експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення структури досліджених сполук. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполук $\text{R}_3\text{Fe}_{0.5}\text{SnS}_7$ (R – Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy) наведені у Додатку В. Міжатомні відстані та координаційні числа атомів у структурі

сполук $R_3Fe_{0,5}SnS_7$ ($R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy$) викладені у Додатку Г. Анізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполук $R_3Fe_{0,5}SnS_7$ ($R = P3M$) наведено у Додатку Б.

Для сполуки $Y_3Fe_{0,5}SnS_7$ параметри елементарної комірки мають значення: $a = 0,95948(10)$ нм, $c = 0,61888(8)$ нм, $V = 0,49341(10)$ нм³, параметри сполуки $La_3Fe_{0,5}SnS_7$ – $a = 1,029119(19)$ нм, $c = 0,600220(12)$ нм, $V = 0,55052(2)$ нм³. Умови проведення зйомки та результати уточнення структур сполук $Y_3Fe_{0,5}SnS_7$ і $La_3Fe_{0,5}SnS_7$ наведено у таблиці 3.9.

Таблиця 3.9

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення структури сполук $Y_3Fe_{0,5}SnS_7$ і $La_3Fe_{0,5}SnS_7$

Емпірична формула	$Y_3Fe_{0,5}SnS_7$	$La_3Fe_{0,5}SnS_7$
Число формульних одиниць	2	2
Розрахована густина (г/см ³)	4,293	4,752
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	22,083	15,541
F(000)	584	692
Розміри кристалу(мм)	0,07 × 0,06 × 0,05	0,14 × 0,10 × 0,08
Інтервал Θ збору даних	3,29-27,47	4,09-27,80
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$	$-13 \leq h \leq 13$
	$-12 \leq k \leq 12$	$-13 \leq k \leq 13$
	$-8 \leq l \leq 7$	$-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6523	9551
Незалежні рефлекси	756 [$R(\text{інт.}) = 0,1207$]	879 [$R(\text{інт.}) = 0,0299$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2	
Параметр Флека	-0,002(19)	-0,004(14)
Дані/обмеження/параметри	756 / 1 / 38	879 / 1 / 38
Критерій узгодження	1,099	1,192

Продовження таблиці 3.9

$R[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0431,$ $wR2 = 0,0841$	$R1 = 0,0114,$ $wR2 = 0,0249$
R (всі дані)	$R1 = 0,0476,$ $wR2 = 0,0853$	$R1 = 0,0117,$ $wR2 = 0,0250$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/nm ³)	1,028 та -1,211	0,445 та -0,587

Для сполуки $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ параметри елементарної комірки мають значення: $a = 1,017333(12)$ нм, $c = 0,601116(8)$ нм, $V = 0,538784(15)$ нм³, параметри сполуки $\text{Pr}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ – $a = 1,00943(2)$ нм, $c = 0,600764(13)$ нм, $V = 0,53013(2)$ нм³. Умови проведення зйомки та результати уточнення структури сполук $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ та $\text{Pr}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ наведено у таблиці 3.10.

Таблиця 3.10

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення структури сполук $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ і $\text{Pr}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$

Емпірична формула	$\text{Ce}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Pr}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$
Число формульних одиниць	2	2
Розрахована густина (г/см ³)	4,878	4,973
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	16,659	17,837
F(000)	698	704
Розміри кристалу(мм)	0,18 × 0,14 × 0,12	0,10 × 0,087 × 0,065
Інтервал Θ збору даних	4,10-33,13	4,12-30,99
Інтервал індексів	$-15 \leq h \leq 15$	$-14 \leq h \leq 14$
	$-15 \leq k \leq 15$	$-14 \leq k \leq 14$
	$-9 \leq l \leq 9$	$-8 \leq l \leq 8$
Кількість рефлексів	13880	11650
Незалежні рефлекси	1378 [R(інт.) = 0,0255]	1129 [R(інт.) = 0,0381]

Продовження таблиці 3.10

Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2	
Параметр Флека	0,004(12)	0,30(2)
Дані/обмеження/параметри	1378 / 1 / 37	1129 / 1 / 38
Критерій узгодження	1,253	1,084
$R[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0160,$ $wR2 = 0,0397$	$R1 = 0,0167,$ $wR2 = 0,0412$
R (всі дані)	$R1 = 0,0162,$ $wR2 = 0,0397$	$R1 = 0,0173,$ $wR2 = 0,0414$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/nm^3)	0,846 та -1,852	0,555 та -0,821

Для сполуки $Nd_3Fe_{0,5}SnS_7$ параметри елементарної комірки мають значення: $a = 0,999378(19)$ нм, $c = 0,605675(12)$ нм, $V = 0,52388(2)$ нм³, параметри сполуки $Sm_3Fe_{0,5}SnS_7$ – $a = 0,98215(9)$ нм, $c = 0,61301(6)$ нм, $V = 0,51210(8)$ нм³. Умови проведення зйомки та результати уточнення структури сполук $Nd_3Fe_{0,5}SnS_7$ та $Sm_3Fe_{0,5}SnS_7$ наведено у таблиці 3.11.

Таблиця 3.11

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення структури сполук $Nd_3Fe_{0,5}SnS_7$ і $Sm_3Fe_{0,5}SnS_7$

Емпірична формула	$Nd_3Fe_{0,5}SnS_7$	$Sm_3Fe_{0,5}SnS_7$
Число формульних одиниць	2	2
Розрахована густина (г/см ³)	5,095	5,331
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	18,966	21,394
F(000)	710	722
Розміри кристалу(мм)	0,14 × 0,11 × 0,08	0,08 × 0,05 × 0,05
Інтервал Θ збору даних	4,11-27,88	3,32-27,46
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-13 \leq k \leq 13$	$-12 \leq k \leq 12$

Продовження таблиці 3.11

	$-7 \leq l \leq 7$	$-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	8766	6722
Незалежні рефлекси	832 [$R(\text{інт.}) = 0,0368$]	785 [$R(\text{інт.}) = 0,0724$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2	
Параметр Флека	-0,28(3)	0,01(4)
Дані/обмеження/параметри	832 / 1 / 38	785 / 1 / 38
Критерій узгодження	1,120	1,175
$R[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0200$, $wR2 = 0,0521$	$R1 = 0,0277$, $wR2 = 0,0503$
R (всі дані)	$R1 = 0,0203$, $wR2 = 0,0523$	$R1 = 0,0285$, $wR2 = 0,0505$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,527 та -1,005	0,907 та -1,298

Для сполуки $\text{Tb}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ параметри елементарної комірки мають значення: $a = 0,96651(8)$ нм, $c = 0,61674(6)$ нм, $V = 0,49894(8)$ нм³, параметри сполуки $\text{Dy}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ – $a = 0,96093(9)$ нм, $c = 0,61815(6)$ нм, $V = 0,49432(8)$ нм³. Умови проведення зйомки та результати уточнення структури сполук $\text{Tb}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ та $\text{Dy}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ наведено у таблиці 3.12.

Таблиця 3.12

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення структури сполук $\text{Tb}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ і $\text{Dy}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$

Емпірична формула	$\text{Tb}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Dy}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$
Число формульних одиниць	2	2
Розрахована густина (г/см ³)	5,643	5,768
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	25,566	27,019
F(000)	740	746

Продовження таблиці 3.12

Розміри кристалу(мм)	0,06 × 0,05 × 0,04	0,06 × 0,05 × 0,04
Інтервал Θ збору даних	3,30-27,87	3,30-27,87
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-12 \leq k \leq 12$	$-12 \leq k \leq 12$
	$-8 \leq l \leq 8$	$-8 \leq l \leq 8$
Кількість рефлексів	6675	6589
Незалежні рефлекси	795 [$R(\text{інт.}) = 0,0622$]	786 [$R(\text{інт.}) = 0,0781$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2	
Параметр Флека	-0,07(2)	-0,01(3)
Дані/обмеження/параметри	795 / 1 / 39	786 / 1 / 38
Критерій узгодження	1,078	1,100
$R[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0239,$ $wR2 = 0,0417$	$R1 = 0,0291,$ $wR2 = 0,0547$
R (всі дані)	$R1 = 0,0250,$ $wR2 = 0,0420$	$R1 = 0,0313,$ $wR2 = 0,0553$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	1,110 та -1,038	1,164 та -1,618

В кристалічній структурі сполук $R_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ (R – Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy) атоми РЗМ знаходяться у позиціях 6c, атоми Fe займають позиції 2a, атоми Sn займають позиції 2b.

У структурі досліджених сполук $R_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ (R – Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy) атоми R (РЗМ) координують навколо себе по сім атомів Сульфуру утворюючи тригональні призми з одним додатковим атомом $[R\ 3S_13S_21S_3]$. Для атомів Fe характерною є октаедрична координація (КЧ = 6) $[\text{Fe}\ 6S_2]$, атоми Sn мають тетраедричне оточення (КЧ = 4) $[\text{Sn}\ 1S_33S_2]$.

Розраховані міжатомні віддалі (Додаток Г) у структурах синтезованих сполук добре узгоджуються з відповідними сумами іонних радіусів.

Кристалічну структуру сполук $\text{Gd}(\text{Ho})_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ досліджено рентгенівським методом порошку. Параметри елементарної комірки сполуки $\text{Gd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$: $a = 0,97220(2)$ нм, $c = 0,61762(2)$ нм, $V = 0,50555(4)$ нм³. Для сполуки $\text{Ho}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ розраховано параметри $a = 0,95799(2)$ нм, $c = 0,61870(2)$ нм, $V = 0,49174(3)$ нм³.

Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури тетрарних сульфідів $\text{Gd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ і $\text{Ho}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ представлено у таблиці 3.13.

Таблиця 3.13

**Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури
сполук $\text{Gd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ і $\text{Ho}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ (метод порошку)**

Емпірична формула	$\text{Gd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Ho}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$
ПГ	$P6_3$ (№ 173)	$P6_3$ (№ 173)
Кількість атомів в комірці	23	23
Розрахована густина (г/см ³)	5,5360(4)	5,8471(3)
Дифрактометр	ДРОН 4-13	ДРОН 4-13
Умови зйомки	CuK α випромінювання, $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, час відліку в точці 20 с	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Програма для обрахунку	CSD	CSD
R_I ; R_F	0,0742; 0,2160	0,0580; 0,2004
Вісь текстури і параметр	[110] і 0,78(3)	[111] 1,7(1)
Фактор шкали	0,719(2)	0,772(6)

Спостережувані, розраховані та різниці між ними дифрактограми тетрарних халькогенідів $\text{Gd}(\text{Ho})_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ проілюстровані на рисунках 3.17 і 3.18.

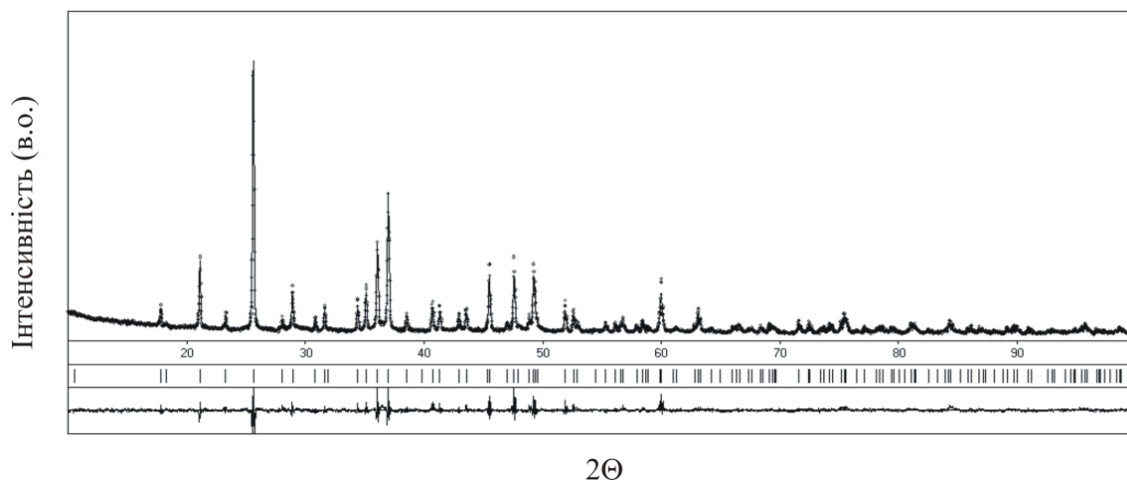


Рис. 3.17. Спостережувана, розрахована та різницева між ними дифрактограми сполуки $\text{Gd}_3\text{Fe}_{0.5}\text{SnS}_7$

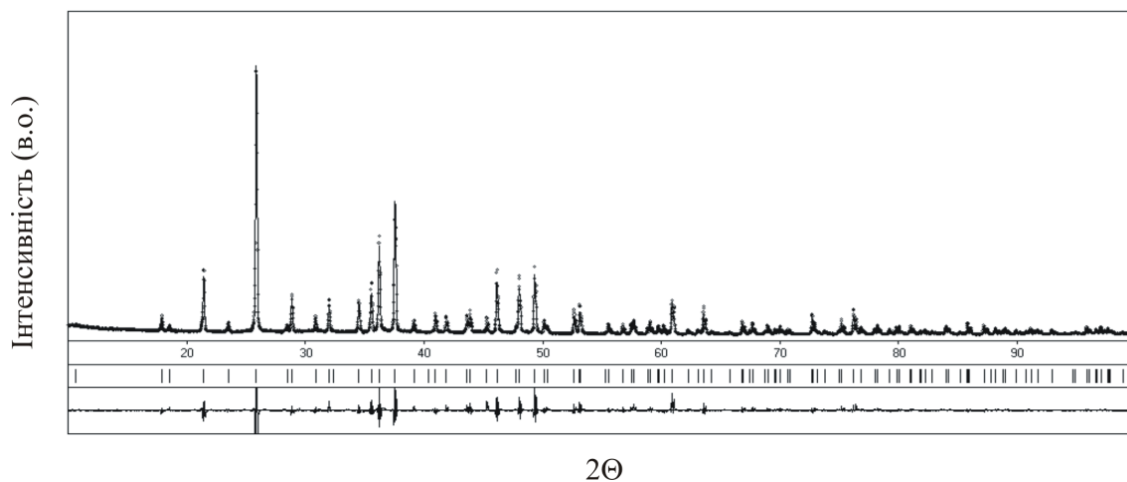


Рис. 3.18. Спостережувана, розрахована та різницева між ними дифрактограми сполуки $\text{Ho}_3\text{Fe}_{0.5}\text{SnS}_7$

В кристалічній структурі сполук $\text{Gd}_3\text{Fe}_{0.5}\text{SnS}_7$ та $\text{Ho}_3\text{Fe}_{0.5}\text{SnS}_7$ атоми Gd та Ho знаходяться у позиціях $6c$, атоми Fe займають позиції $2a$, атоми Sn займають позиції $2b$.

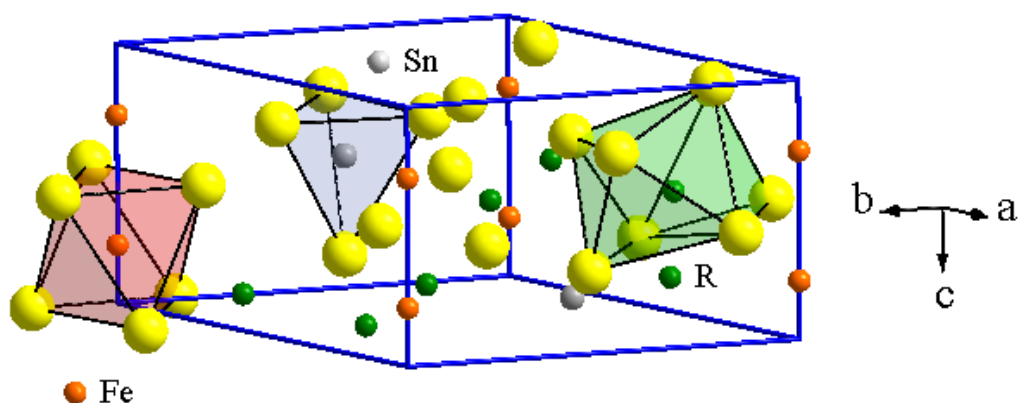


Рис. 3.19. Елементарна комірка тетрарних сполук $R_3Fe_{0.5}SnS_7$ ($R - P3M$) та координаційні багатогранники атомів

У структурі сполук $R_3Fe_{0.5}SnS_7$ ($R - Gd, Ho$) атоми R з атомами Сульфуру формують тригональні призми (рис. 3.19) з одним додатковим атомом $[R\ 3S_13S_21S_3]$, для атомів Fe характерним є $KЧ = 6$ (формують октаедри $[Fe\ 6S_2]$), а атоми Sn із атомами Сульфуру утворюють тетраедри $[Sn\ 1S_33S_2]$.

3.3.4. Сполуки $R_3Co(Ni)_{0.5}SiS_7$ ($R - P3M$)

З метою встановлення особливостей кристалічної структури тетрарних сполук $R_3Me^{II}_{0.5}B^{IV}S_7$ в рядах $Fe - Co - Ni$ і $Si - Ge - Sn$ нами було синтезовано шість халькогенідів $R_3Co_{0.5}SiS_7$ ($R - Sm, Tb, Dy$) і $R_3Ni_{0.5}SiS_7$ ($R - Tb, Dy, Ho$). Їх кристалічну структуру досліджено рентгенівським методом порошку [155-158].

Для сполуки $Sm_3Co_{0.5}SiS_7$ параметри елементарної комірки мають значення $a = 0,99747(2)$ нм, $c = 0,56568(1)$ нм, $V = 0,48742(3)$ нм³, для сполуки $Tb_3Co_{0.5}SiS_7 - a = 0,98337(2)$ нм, $c = 0,56424(1)$ нм, $V = 0,47253(3)$ нм³. Умови зйомки та результати уточнення структури наведено у таблиці 3.14.

Таблиця 3.14

**Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури
сполук $Sm_3Co_{0.5}SiS_7$ і $Tb_3Co_{0.5}SiS_7$ (метод порошку)**

Емпірична формула	$Sm_3Co_{0.5}SiS_7$	$Tb_3Co_{0.5}SiS_7$
-------------------	---------------------	---------------------

Продовження таблиці 3.14

Кількість атомів в комірці	23	23
Розрахована густина (г/см ³)	4,9941(3)	5,3322(3)
Дифрактометр	ДРОН 4-13	ДРОН 4-13
Умови зйомки	CuK α , $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, час відліку в точці 20 с	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Програма для обрахунку	CSD	CSD
R_I ; R_P	0,0410; 0,2152	0,0410; 0,2152
Фактор шкали	0,45410(10)	0,6120(8)
Вісь текстури і параметр	[101] 1,64(2)	[101] 1,00(3)

Для сполуки $\text{Dy}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ параметри елементарної комірки мають значення $a = 0,97874(1)$ нм, $c = 0,56567(1)$ нм, $V = 0,46928(2)$ нм³, для сполуки $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ – $a = 0,98056(5)$ нм, $c = 0,56476(5)$ нм, $V = 0,47026(9)$ нм³. Умови зйомки та результати уточнення структури наведено у таблиці 3.15.

Таблиця 3.15

**Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури
сполук $\text{Dy}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ і $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ (метод порошку)**

Емпірична формула	$\text{Dy}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$	$\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$
Кількість атомів в комірці	23	23
Розрахована густина (г/см ³)	5,4451(3)	5,357(1)
Дифрактометр	ДРОН 4-13	ДРОН 4-13
Умови зйомки	CuK α , $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, час відліку в точці 20 с	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Програма для обрахунку	CSD	CSD
R_I ; R_P	0,0609; 0,1643	0,0720; 0,2472
Фактор шкали	0,6646(6)	0,835(6)

Вісь текстури і параметр	[110] 0,49(1)	[100] 0,85(7)
--------------------------	---------------	---------------

Для сполуки $\text{Dy}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ параметри елементарної комірки мають значення $a = 0,97696(1)$ нм, $c = 0,56950(1)$ нм, $V = 0,47074(3)$ нм³, для сполуки $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ – $a = 0,97293(1)$ нм, $c = 0,56740(1)$ нм, $V = 0,46514(2)$ нм³. Умови зйомки та результати уточнення структури наведено у таблиці 3.16.

Таблиця 3.16

**Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури
сполук $\text{Dy}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ і $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ (метод порошку)**

Емпірична формула	$\text{Dy}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$	$\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$
Кількість атомів в комірни	23	23
Розрахована густина (г/см ³)	5,4274(3)	5,5448(2)
Дифрактометр	ДРОН 4-13	ДРОН 4-13
Умови зйомки	CuK α , $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, час відліку в точці 20 с	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Програма для обрахунку	CSD	CSD
R_I ; R_P	0,0916; 0,1695	0,0767; 0,1599
Фактор шкали	0,5538(3)	0,4857(1)
Вісь текстури і параметр	[111] 1,86(3)	[101] 2,50(2)

Спостережувані, розраховані та різницеві між ними дифрактограми тетраарних халькогенідів $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$, $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$, $\text{Dy}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$, $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$, $\text{Dy}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ і $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ проілюстровано на рисунках 3.20 – 3.25.

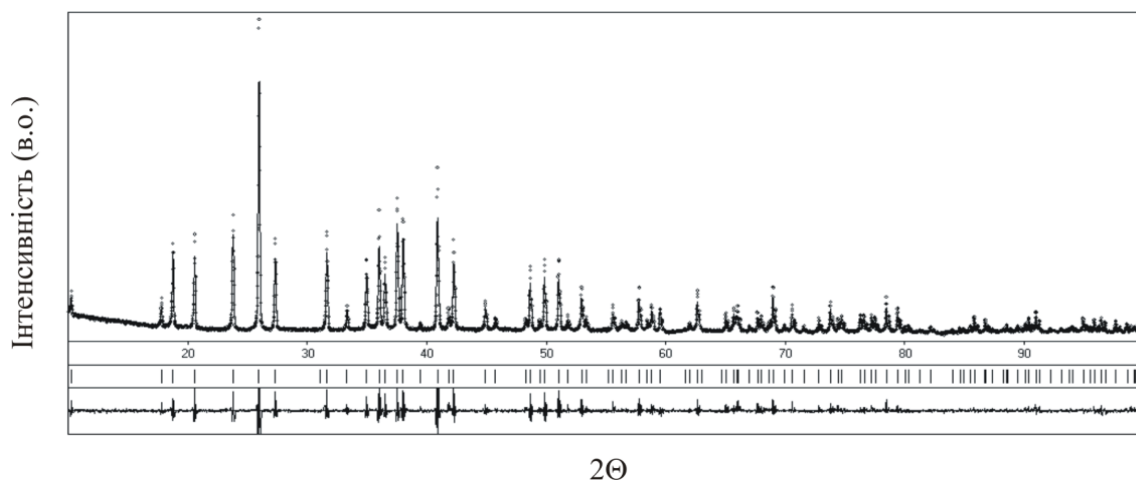


Рис. 3.20. Спостережувана, розрахована та різницева між ними дифрактограма сполуки $\text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$

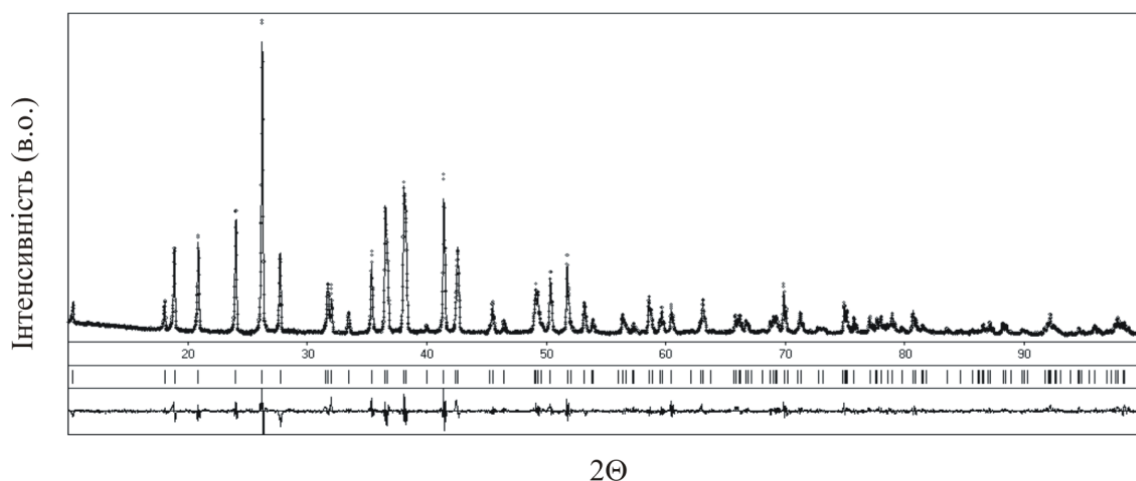


Рис. 3.21. Спостережувана, розрахована та різницева між ними дифрактограма сполуки $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$

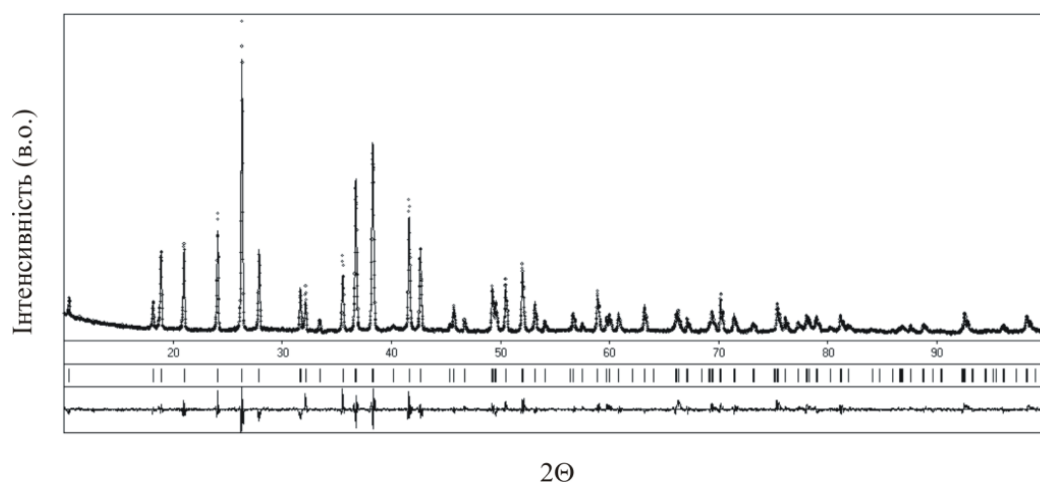


Рис. 3.22. Спостережувана, розрахована та різницева між ними дифрактограма сполуки $\text{Dy}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$

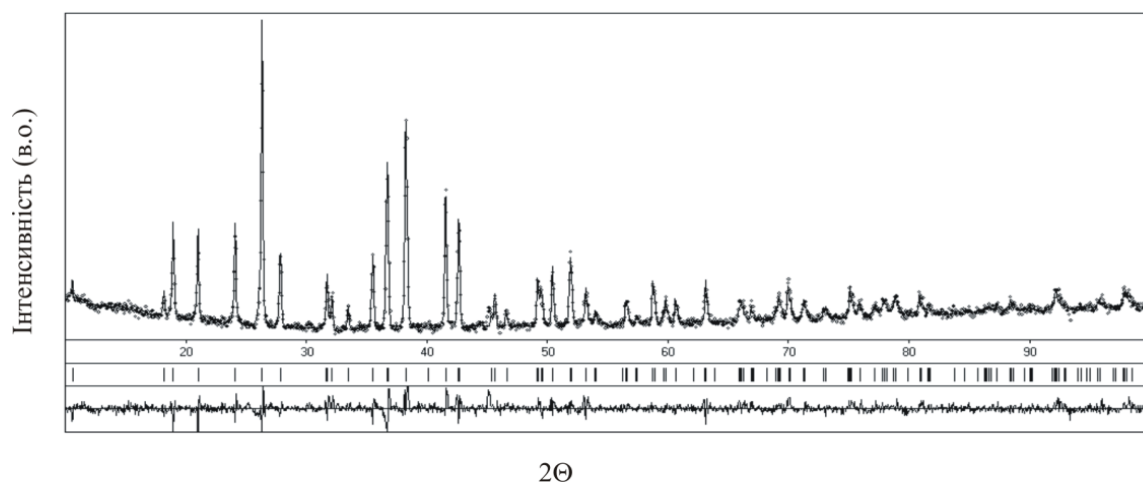


Рис. 3.23. Спостережувана, розрахована та різницева між ними дифрактограма сполуки $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SiS}_7$

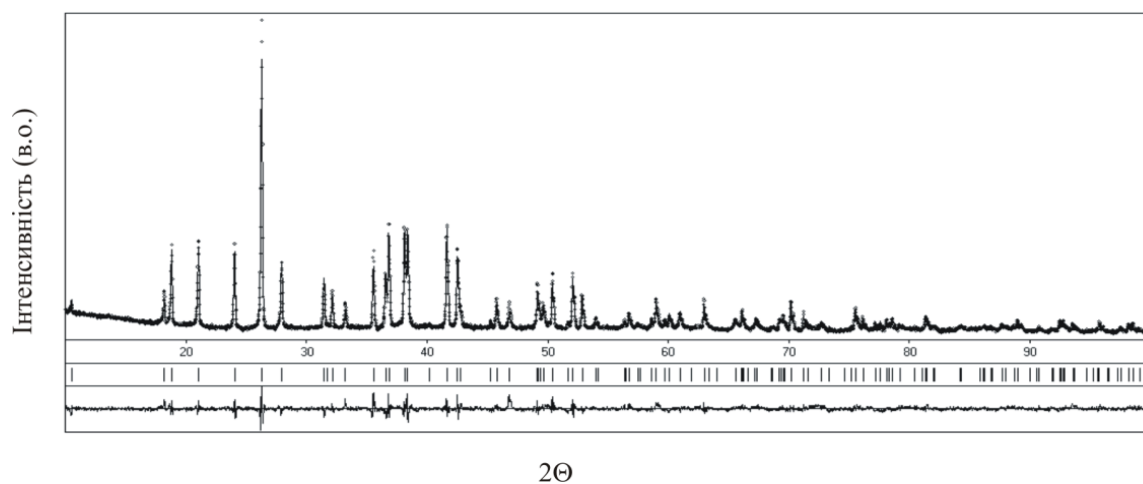


Рис. 3.24. Спостережувана, розрахована та різницева між ними дифрактограма сполуки $\text{Dy}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SiS}_7$

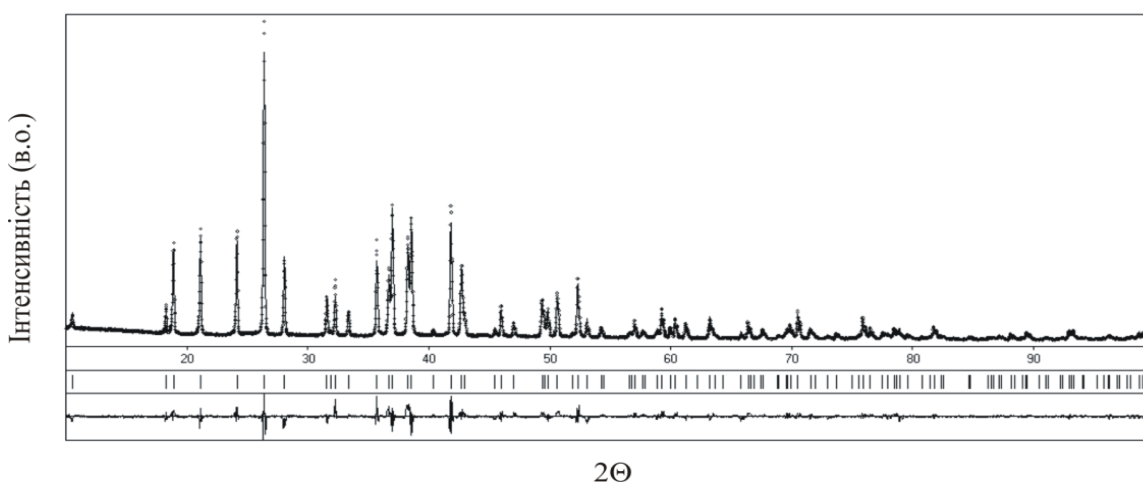


Рис. 3.25. Спостережувана, розрахована та різницева між ними дифрактограма сполуки $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SiS}_7$

У структурі досліджених тетрарних халькогенідів заповненість у ПСТ характеризується локалізованими у позиціях $6c$ атомами R (РЗМ), позиції $2a$ заповнені атоми Me (Co, Ni), атоми Si розміщені у позиціях $2b$.

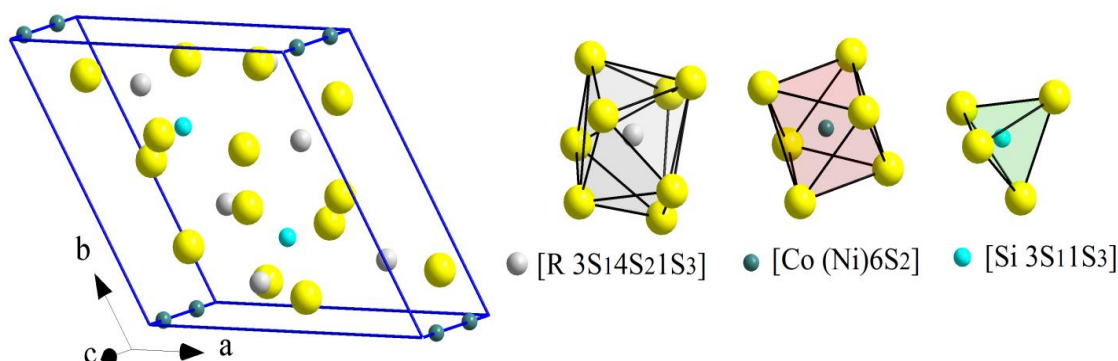


Рис. 3.26. Елементарна комірка тетрарних сполук $R_3Co_{0,5}SiS_7$ (R – Sm, Tb, Dy) і $R_3Ni_{0,5}SiS_7$ (R – Tb, Dy, Ho) та координаційні поліедри атомів

Кристалічна структура сполук $R_3Co_{0,5}SiS_7$ (R – Sm, Tb, Dy) і $R_3Ni_{0,5}SiS_7$ (R – Tb, Dy, Ho) (рис. 3.26) утворена тригонально-призматичним оточенням атомів РЗМ атомами Сульфуру $[R\ 3S_{14}S_21S_3]$, для яких характерним є КЧ = 8, атоми Co і Ni упаковані в октадери (КЧ = 6) $[Co\ 6S_2]$ і $[Ni\ 6S_2]$, а атоми Si із атомами Сульфуру формують тетраедри $[Si\ 3S_11S_3]$.

3.3.5. Особливості кристалічної структури сполук $R_3Me_{0,5}Si(Ge, Sn)S_7$ (R – РЗМ, Me – Fe, Co, Ni)

Комплекс проведених досліджень дозволяє стверджувати, що синтезовані сполуки $R_3Fe_{0,5}SnS_7$, $R_3Co_{0,5}SnS_7$, $R_3Ni_{0,5}SnS_7$ (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) кристалізуються у гексагональній сингонії (СТ $La_3Mn_{0,5}SiS_7$ [128], ПГ $P6_3$).

Параметри елементарних комірок тетрарних сполук, що розраховані на основі масиву монокристальних і порошкових даних, добре узгоджуються між собою.

Для серії сполук $R_3Fe_{0,5}SnS_7$ зі збільшенням радіуса іона R^{3+} (рис. 3.27) параметр елементарної комірки a зростає від 0,95799(2) (для $Ho_3Fe_{0,5}SnS_7$) до

1,029119(19) нм (для $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$); параметр c зменшується від 0,61870(2) (для $\text{Ho}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$) до 0,600220(12) нм (для $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$); об'єм елементарної комірки зростає від 0,49174(3) (для $\text{Ho}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$) до 0,55052(2) нм³ (для $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$).

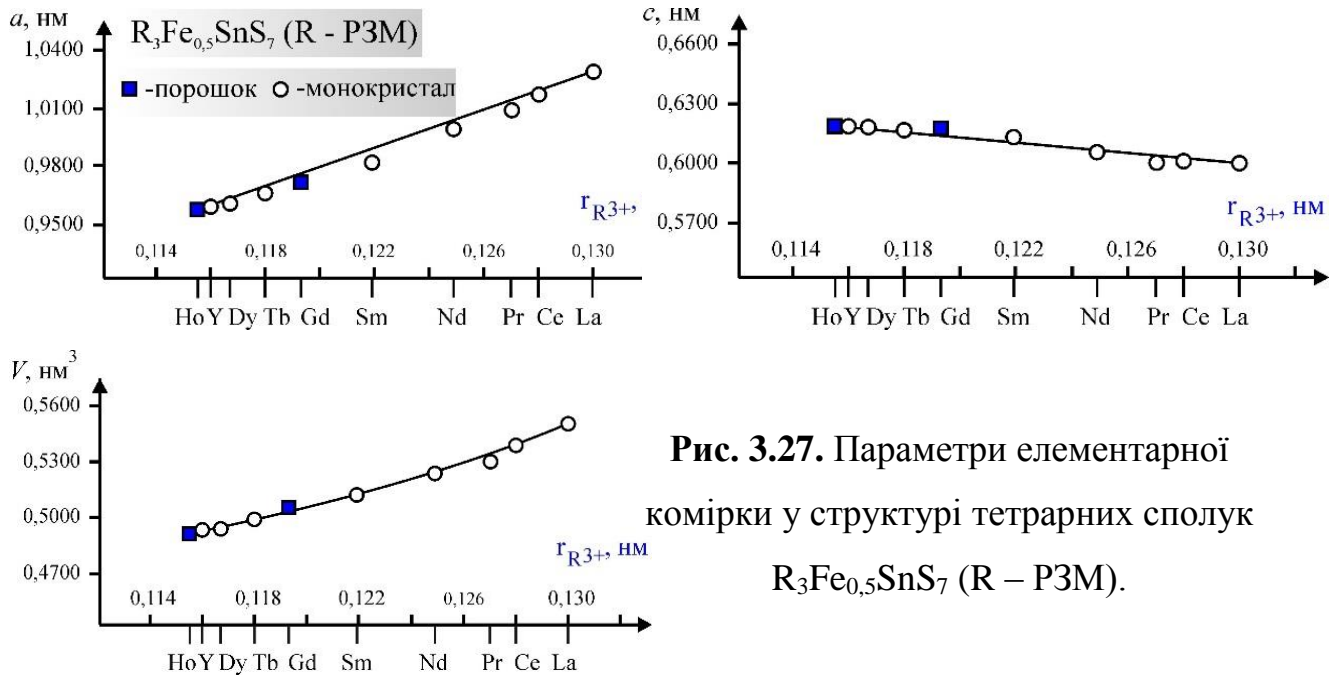


Рис. 3.27. Параметри елементарної комірки у структурі тетрарних сполук $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ (R – P3M).

Для серії сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ зі збільшенням радіуса іона R^{3+} (рис. 3.28) параметр елементарної комірки a зростає від 0,9576(1) (для $\text{Ho}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$) до 1,02733(11) нм (для $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$); параметр c зменшується від 0,6191(8) (для $\text{Ho}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$) до 0,59980(7) нм (для $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$); об'єм елементарної комірки зростає від 0,49162(3) (для $\text{Ho}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$) до 0,54822(10) нм³ (для $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$).

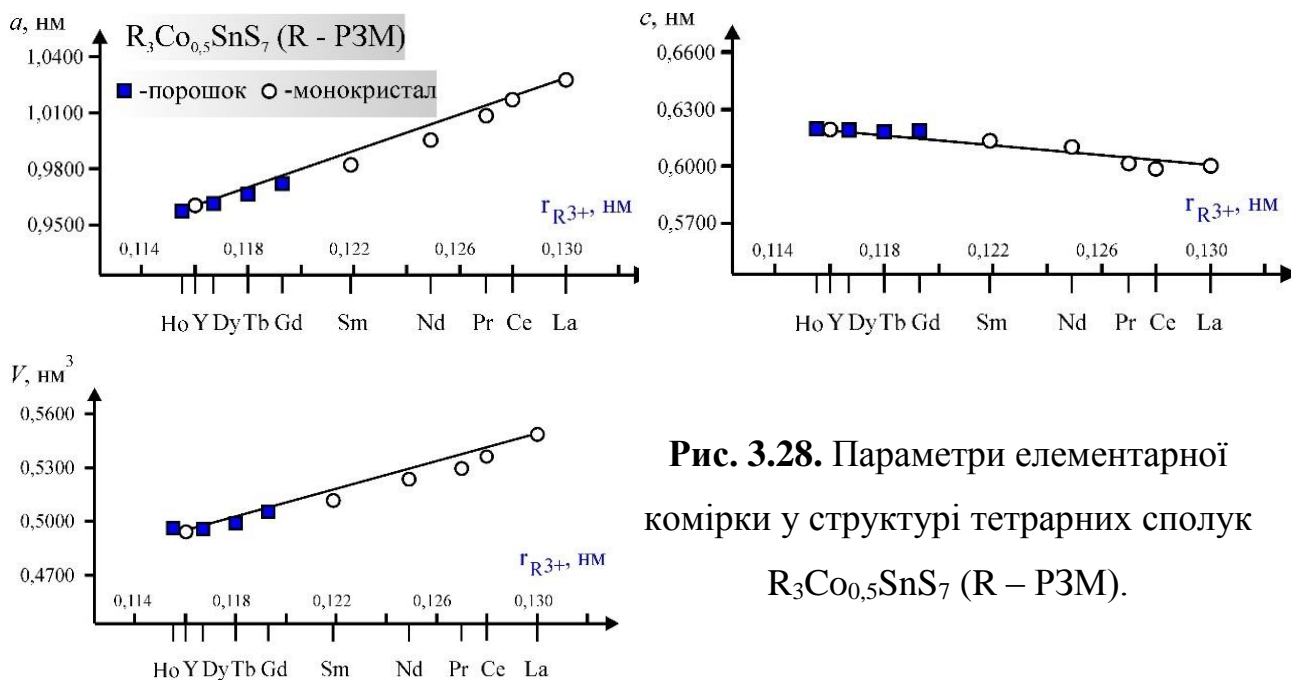


Рис. 3.28. Параметри елементарної комірки у структурі тетрарних сполук $R_3Co_{0.5}SnS_7$ ($R = P3M$).

Для серії сполук $R_3Ni_{0.5}SnS_7$ зі збільшенням радіуса іона R^{3+} (рис. 3.29) параметр елементарної комірки a зростає від 0,95412(2) (для $Ho_3Ni_{0.5}SnS_7$) до 1,024869(19) нм (для $La_3Ni_{0.5}SnS_7$); параметр c зменшується від 0,61841(2) (для $Ho_3Ni_{0.5}SnS_7$) до 0,604474(11) нм (для $La_3Ni_{0.5}SnS_7$); об'єм елементарної комірки зростає від 0,48754(3) (для $Ho_3Ni_{0.5}SnS_7$) до 0,54985(2) нм³ (для $La_3Ni_{0.5}SnS_7$).

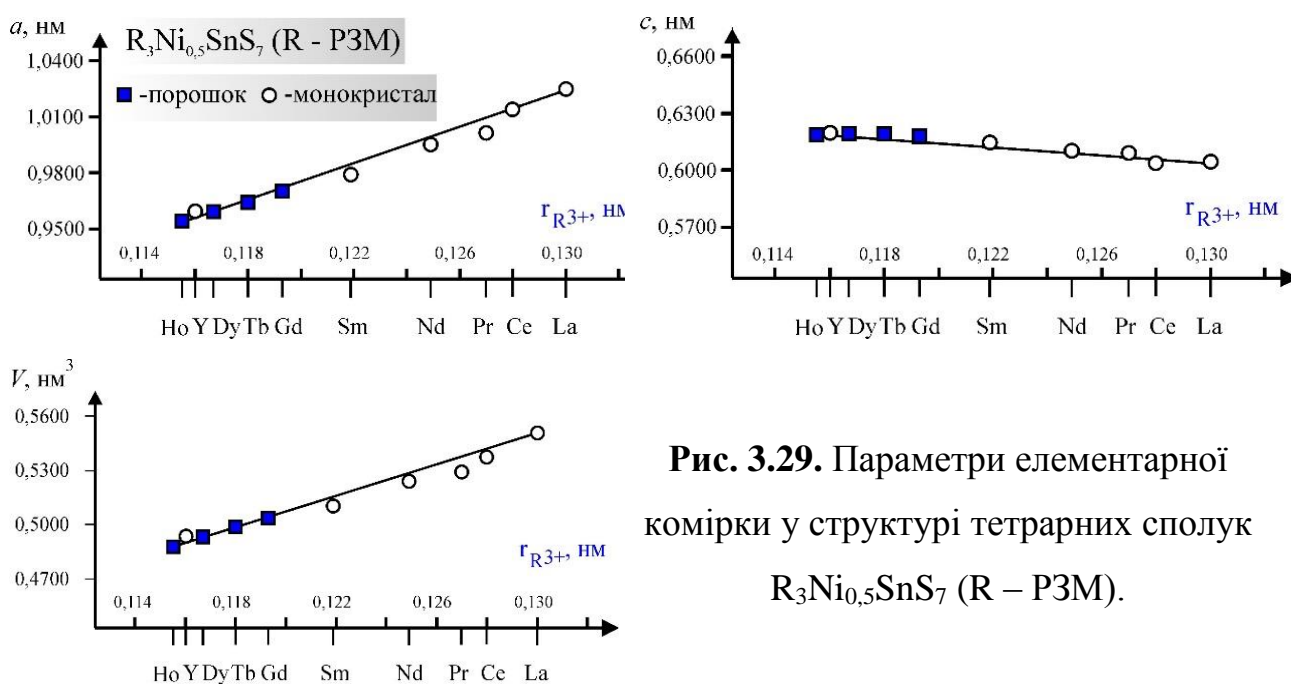


Рис. 3.29. Параметри елементарної комірки у структурі тетрарних сполук $R_3Ni_{0.5}SnS_7$ ($R = P3M$).

На основі ґрунтовного аналізу літературних даних [159] і [160] 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 $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$.

У структурі тетрарних сполук $R_3Me_{0,5}SiS_7$ і $R_3Me_{0,5}GeS_7$ (Me – Fe, Co, Ni; R – PЗМ) 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 – PЗМ) для атомів R характерним є $KЧ_R = 7$ і атоми R із атомами Сульфуру формують тригональні призми із одним додатковим атомом (рис. 3.30). 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.

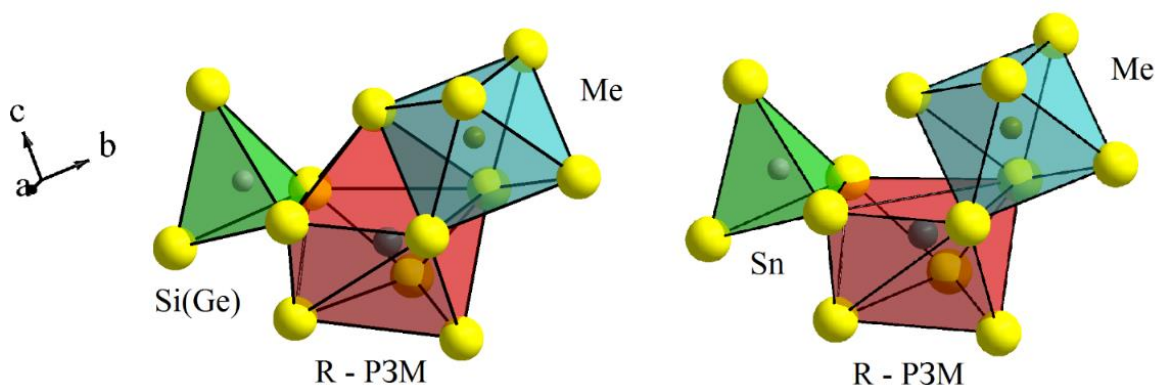


Рис. 3.30. Координаційні поліедри у структурі сполук $R_3Me_{0,5}Si(Ge, Sn)S_7$ (R – PЗМ; Me – Fe, Co, Ni).

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 – PЗМ; Me – Fe, Co, Ni) октаедри, що утворені атомами Me (Me – Fe, Co, Ni) та Сульфуру, мають спільні грані та формують просторові колони (рис. 3.31) в напрямку осі c .

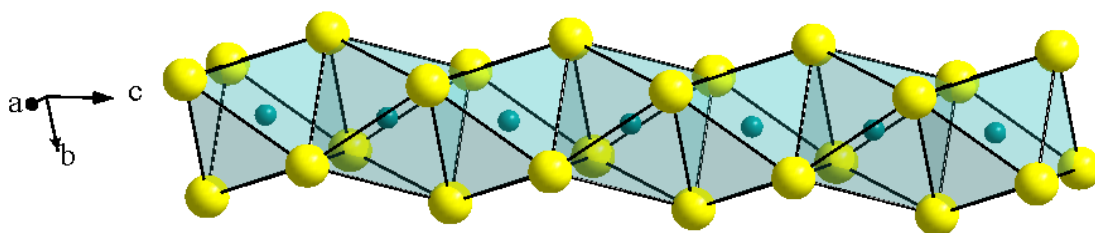


Рис. 3.31. Колони октаедрів утворених атомами Me та Сульфуру у структурі тетрарних сполук $R_3Me_{0,5}SiS_7$, $R_3Me_{0,5}GeS_7$ і $R_3Me_{0,5}SnS_7$ (R – PЗМ; Me – Fe, Co, Ni)

Для сполук $R_3Fe_{0,5}SnS_7$ (рис. 3.32) спостерігається 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 $La_3Fe_{0,5}SnS_7$) до 0,3147 нм (для $Y_3Fe_{0,5}SnS_7$). Аналогічні закономірності є характерними для серій сполук $R_3Co_{0,5}SnS_7$ (рис. 3.33) і $R_3Ni_{0,5}SnS_7$ (рис. 3.34).

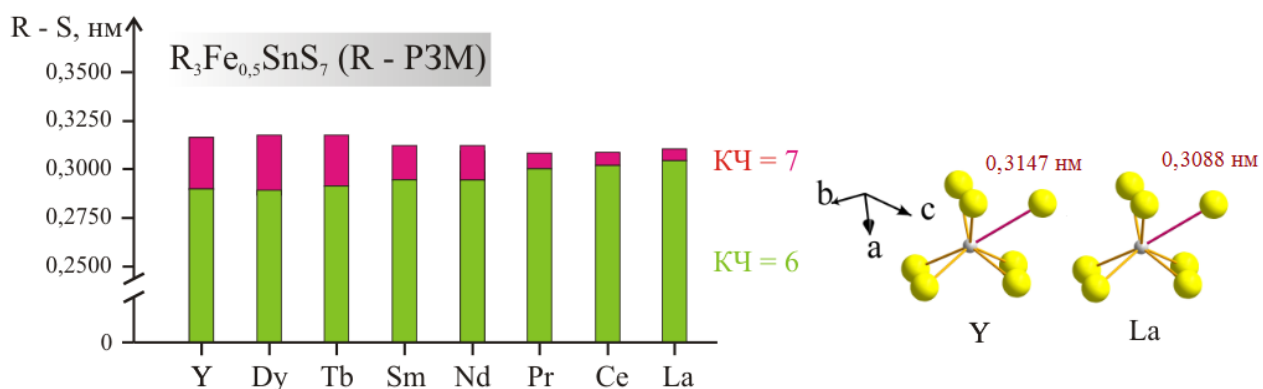


Рис. 3.32. Міжатомні відстані (R – S) у структурі тетрарних сполук $R_3Fe_{0,5}SnS_7$ (R – PЗМ)

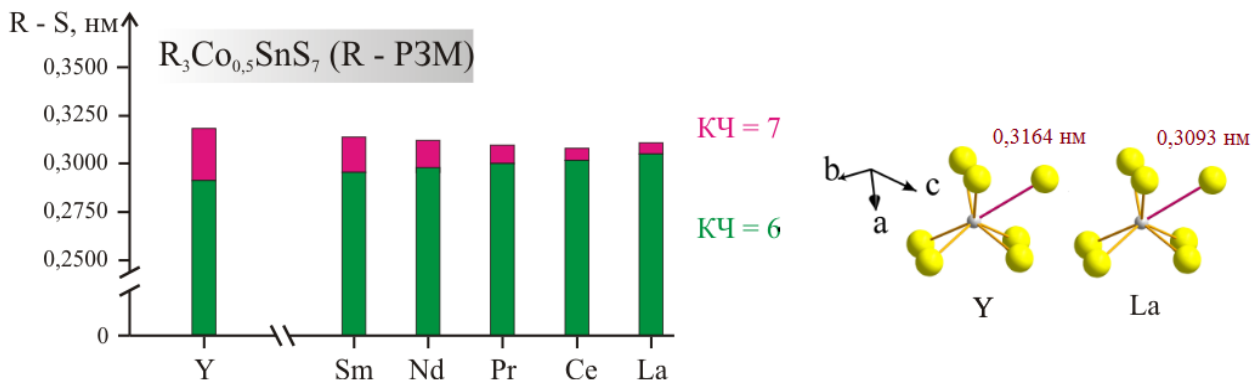


Рис. 3.33. Міжатомні відстані (R – S) у структурі тетрарних сполук $R_3Co_{0,5}SnS_7$ (R – PЗМ)

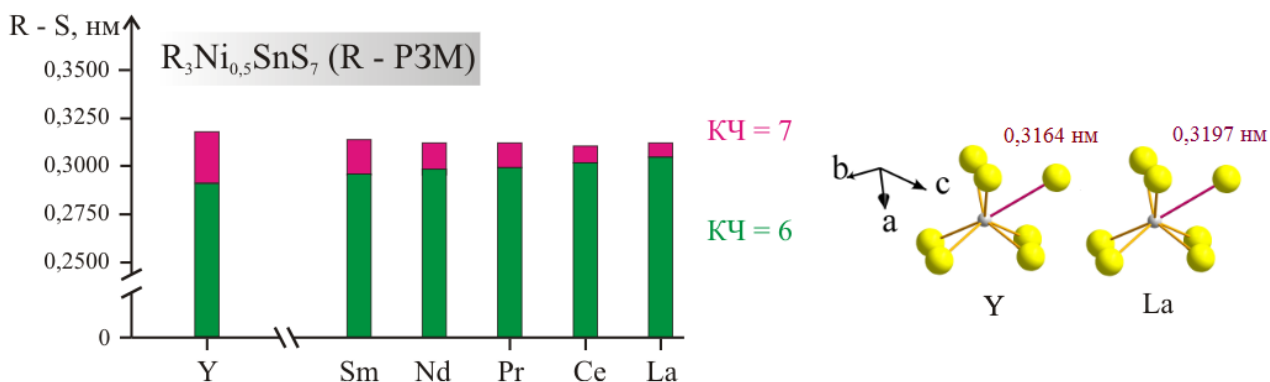


Рис. 3.34. Міжатомні відстані (R – S) у структурі тетрарних сполук $R_3Ni_{0.5}SnS_7$ (R – P3M)

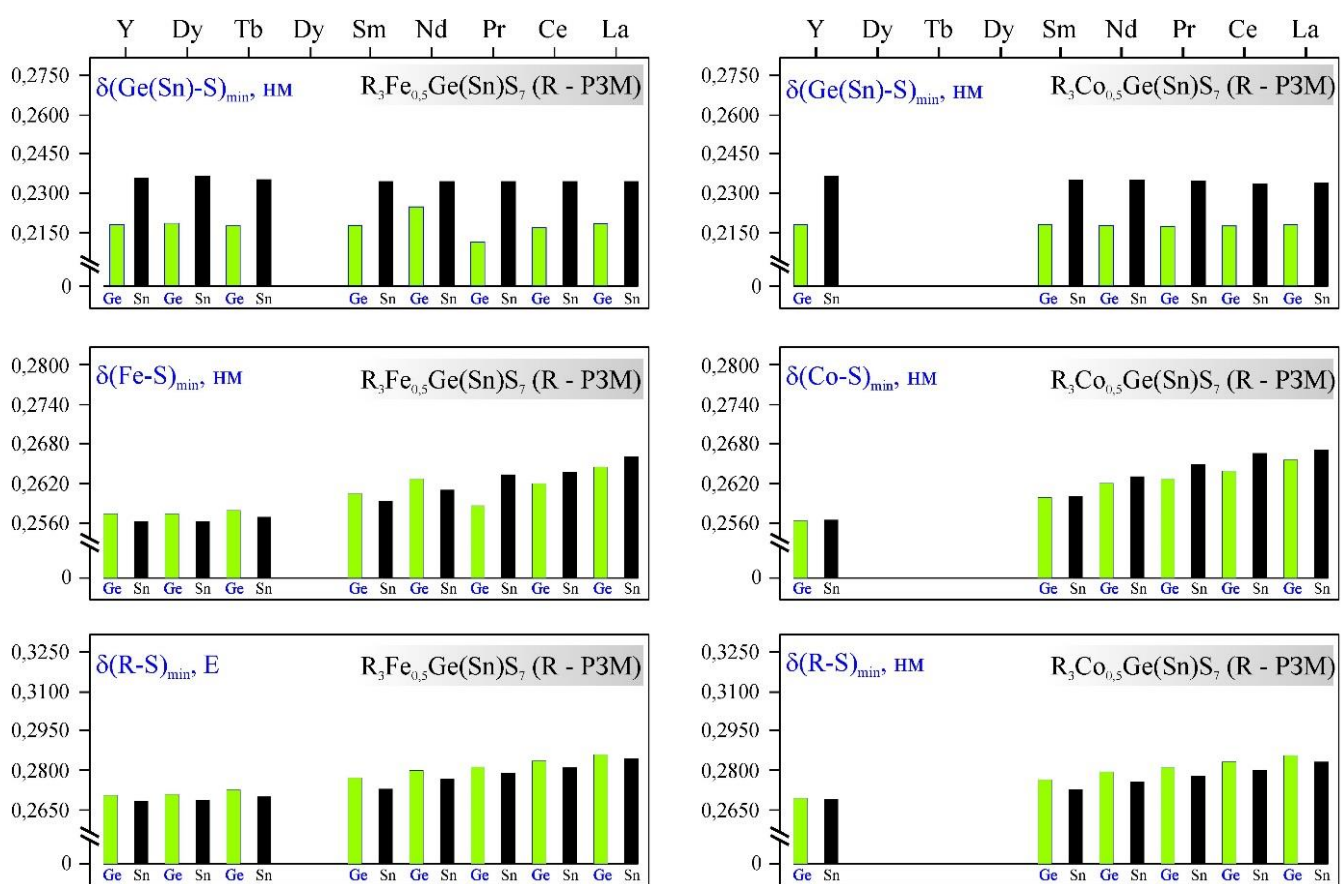


Рис. 3.35. Міжатомні відстані $\delta(R-S)_{min}$, $\delta(Fe-S)_{min}$, $\delta(Co-S)_{min}$, $\delta(Ge-S)_{min}$ і $\delta(Sn-S)_{min}$ в структурі сполук $R_3Fe_{0.5}Ge(Sn)S_7$ і $R_3Co_{0.5}Ge(Sn)S_7$ (R – P3M)

Міжатомні відстані $\delta(R-S)_{min}$, $\delta(Fe-S)_{min}$, $\delta(Co-S)_{min}$, $\delta(Ge-S)_{min}$ і $\delta(Sn-S)_{min}$ у структурах сполук $R_3Fe_{0.5}GeS_7$, $R_3Fe_{0.5}SnS_7$, $R_3Co_{0.5}GeS_7$ і $R_3Co_{0.5}SnS_7$ (R – P3M) мають свої особливості (рис. 3.35). У кожній із чотирьох серій

сполук спостерігається зростання «мінімальних» міжатомних відстаней $\delta(R-S)_{\min}$, $\delta(Fe-S)_{\min}$ і $\delta(Co-S)_{\min}$. Міжатомні відстані $\delta(Ge-S)_{\min}$ і $\delta(Sn-S)_{\min}$ у структурі сполук $R_3Fe_{0,5}Ge(Sn)S_7$ та $R_3Co_{0,5}Ge(Sn)S_7$ ($R - PЗМ$) практично не відрізняються.

Міжатомна відстань $\delta(R-S)_{\min}$ зростає від 0,2701(1) нм (для $Y_3Fe_{0,5}GeS_7$) до 0,2857(1) нм (для $La_3Fe_{0,5}GeS_7$), від 0,2677(4) нм (для $Y_3Fe_{0,5}SnS_7$) до 0,28369(10) нм (для $La_3Fe_{0,5}SnS_7$), від 0,2689(1) нм (для $Y_3Co_{0,5}GeS_7$) до 0,2853(1) нм (для $La_3Co_{0,5}GeS_7$), від 0,2685(7) нм (для $Y_3Co_{0,5}SnS_7$) до 0,2827(2) нм (для $La_3Co_{0,5}SnS_7$).

Міжатомна відстань $\delta(Fe-S)_{\min}$ зростає від 0,2572(2) нм (для $Y_3Fe_{0,5}GeS_7$) до 0,2643(3) нм (для $La_3Fe_{0,5}GeS_7$), від 0,2559(5) нм (для $Y_3Fe_{0,5}SnS_7$) до 0,26587(19) нм (для $La_3Fe_{0,5}SnS_7$).

Міжатомна відстань $\delta(Co-S)_{\min}$ зростає від 0,2552(3) нм (для $Y_3Co_{0,5}GeS_7$) до 0,2629(3) нм (для $La_3Co_{0,5}GeS_7$), від 0,2553(7) нм (для $Y_3Co_{0,5}SnS_7$) до 0,2642(4) нм (для $La_3Co_{0,5}SnS_7$).

РОЗДІЛ 4

СИСТЕМИ $R_2S_3 - R'_2S_3 - SiS_2$ ($R, R' - PЗМ$)

Останніми десятиліттями багатокомпонентні халькогеніди, до складу яких входять $R(PЗМ)$, систематично вивчаються, оскільки вони володіють перспективними фізичними властивостями, що можуть мати практичне застосування. Наприклад, різноманіття $PЗМ$ -вмісних халькогенідних матеріалів набуло широкого використання в галузі інфрачервоної та нелінійної оптики.

Відомо також, що останнім часом ведеться активний пошук та дослідження люмінофорних матеріалів, які випромінюють червоне світло, яке є важливим при досягненні високого індексу кольоропередачі (CRI) та досягнення нижчої корельованої колірної температури (CCT) теплого білого світла для загального освітлення [122], [124]. Для досягнення бажаних результатів вченими різних країн проводяться дослідження складних халькогенідних фаз, для кристалічних структур яких є можливість заселення окремих ПСТ атомами різних за природою хімічних елементів [121], [123] та ін.

Вище наведені факти є доказом того, що цілеспрямоване прогнозування і синтез матеріалів на основі $PЗМ$ -вмісних халькогенідів з наперед заданими властивостями є дуже вигідним як для розвитку напівпровідникових технологій, так і для розвитку кристалохімії, матеріалознавства та інших прикладних наук.

З огляду на перспективність практичного використання подібних матеріалів, нами вперше синтезовано та проведено дослідження кристалічної структури та магнітних властивостей сульфідних фаз, у яких в одній кристалографічній позиції містяться атоми статистичних сумішей $RR'Pb$ ($R, R' - PЗМ$).

4.1. Тверді розчини $\text{La}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($x = 0 - 2$, $\text{R}' - \text{PЗМ}$).

Тверді розчини $\text{La}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (I), $\text{Ce}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (II) і $\text{Pr}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (III) ($x = 0; 0,5; 1, 0; 1,5$ і $2,0$; $\text{R}' - \text{PЗМ}$) були синтезовані на основі тетрарних халькогенідів $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (тригональна сингонія, СТ $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, ПГ $R\bar{3}c$ [120]) шляхом заселення ПСТ $18e$ атомами різних $\text{R}'(\text{PЗМ})$. У таблицях 4.1-4.3 представлено результати розрахунку параметрів елементарної комірки в межах синтезованих та досліджених розчинів.

Таблиця 4.1

Зміна параметрів комірки в межах твердих розчинів $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R} - \text{Y, Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Ho}$ і Er)

Склад	Параметри комірки		
	a , нм	c , нм	V , нм ³
$\text{Y}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8433	2,5975	1,7592
$\text{La}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8895	2,6203	1,7954
$\text{La}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8948	2,6450	1,8341
$\text{La}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,9003	2,6751	1,8776
$\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,9052	2,6964	1,9135
$\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,9003	2,6765	1,8787
$\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,9005	2,6779	1,8804
$\text{La}_{1,0}\text{Ce}_{1,0}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,9021	2,6844	1,8917
$\text{La}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,9031	2,6888	1,8991
$\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,9052	2,6964	1,9135
$\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8974	2,6640	1,8581
$\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8987	2,6710	1,8686
$\text{La}_{1,0}\text{Pr}_{1,0}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8996	2,6749	1,8748
$\text{La}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,9017	2,6839	1,8899
$\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,9052	2,6964	1,9135

Склад	Параметри комірки		
	a , нм	c , нм	V , нм ³
Sm₂PbSi₂S₈	0,8885	2,6283	1,7970
La _{0,5} Sm _{1,5} PbSi ₂ S ₈	0,8936	2,6473	1,8308
La _{1,0} Sm _{1,0} PbSi ₂ S ₈	0,8968	2,6620	1,8541
La _{1,5} Sm _{0,5} PbSi ₂ S ₈	0,8997	2,6760	1,8759
La₂PbSi₂S₈	0,9052	2,6964	1,9135
Tb₂PbSi₂S₈	0,8860	2,6118	1,7758
La _{0,5} Tb _{1,5} PbSi ₂ S ₈	0,8901	2,6296	1,8043
La _{1,0} Tb _{1,0} PbSi ₂ S ₈	0,8949	2,6506	1,8384
La _{1,5} Tb _{0,5} PbSi ₂ S ₈	0,8995	2,6724	1,8724
La₂PbSi₂S₈	0,9052	2,6964	1,9135
Dy₂PbSi₂S₈	0,8842	2,6003	1,7607
La _{0,5} Dy _{1,5} PbSi ₂ S ₈	0,8894	2,6239	1,7997
La _{1,0} Dy _{1,0} PbSi ₂ S ₈	0,8950	2,6492	1,8377
La _{1,5} Dy _{0,5} PbSi ₂ S ₈	0,9001	2,6736	1,8757
La₂PbSi₂S₈	0,9052	2,6964	1,9135
Ho₂PbSi₂S₈	0,8843	2,5963	1,7582
La _{0,5} Ho _{1,5} PbSi ₂ S ₈	0,8886	2,6178	1,7901
La _{1,0} Ho _{1,0} PbSi ₂ S ₈	0,8947	2,6475	1,8355
La _{1,5} Ho _{0,5} PbSi ₂ S ₈	0,9004	2,6747	1,8779
La₂PbSi₂S₈	0,9052	2,6964	1,9135
Er₂PbSi₂S₈	0,8830	2,5840	1,7416
La _{0,5} Er _{1,5} PbSi ₂ S ₈	0,8882	2,6108	1,7837
La _{1,0} Er _{1,0} PbSi ₂ S ₈	0,8942	2,6420	1,8294
La _{1,5} Er _{0,5} PbSi ₂ S ₈	0,8998	2,6717	1,8728
La₂PbSi₂S₈	0,9052	2,6964	1,9135

Зміна параметрів комірки в межах твердих розчинів

 $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R – Y, Pr, Sm, Tb, Dy, Ho і Er)

Склад	Параметри комірки		
	a , нм	c , нм	V , нм ³
$\text{Y}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8433	2,5975	1,7592
$\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8885	2,6169	1,7890
$\text{Ce}_{1,0}\text{Y}_{1,0}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8922	2,6378	1,8186
$\text{Ce}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8988	2,6696	1,8675
$\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,9003	2,6765	1,8787
$\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8974	2,6640	1,8581
$\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8980	2,6674	1,8626
$\text{Ce}_{1,0}\text{Pr}_{1,0}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8988	2,6715	1,8692
$\text{Ce}_{1,5}\text{Pr}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,89920	2,6725	1,8712
$\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,9003	2,6765	1,8787
$\text{Sm}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8885	2,6283	1,7970
$\text{Ce}_{0,5}\text{Sm}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8922	2,6432	1,8221
$\text{Ce}_{1,0}\text{Sm}_{1,0}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8952	2,6563	1,8433
$\text{Ce}_{1,5}\text{Sm}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8962	2,6600	1,8501
$\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,9003	2,6765	1,8787
$\text{Tb}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8860	2,6118	1,7758
$\text{Ce}_{0,5}\text{Tb}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8891	2,6275	1,7989
$\text{Ce}_{1,0}\text{Tb}_{1,0}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8929	2,6430	1,8250
$\text{Ce}_{1,5}\text{Tb}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8965	2,6619	1,8529
$\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,9003	2,6765	1,8787
$\text{Dy}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8842	2,6003	1,7607
$\text{Ce}_{0,5}\text{Dy}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8886	2,6213	1,7924
$\text{Ce}_{1,0}\text{Dy}_{1,0}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8924	2,6416	1,8217
$\text{Ce}_{1,5}\text{Dy}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,8963	2,6598	1,8507
$\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$	0,9003	2,6765	1,8787

Склад	Параметри комірки		
	a , нм	c , нм	V , нм ³
Ho₂PbSi₂S₈	0,8843	2,5963	1,7582
Ce _{0,5} Ho _{1,5} PbSi ₂ S ₈	0,8878	2,6154	1,7853
Ce _{1,0} Ho _{1,0} PbSi ₂ S ₈	0,8918	2,6361	1,8156
Ce _{1,5} Ho _{0,5} PbSi ₂ S ₈	0,8996	2,6731	1,8733
Ce₂PbSi₂S₈	0,9003	2,6765	1,8787
Er₂PbSi₂S₈	0,8830	2,5840	1,7416
Ce _{0,5} Er _{1,5} PbSi ₂ S ₈	0,8860	2,6045	1,7707
Ce _{1,0} Er _{1,0} PbSi ₂ S ₈	0,8914	2,6315	1,8109
Ce _{1,5} Er _{0,5} PbSi ₂ S ₈	0,8965	2,6584	1,8505
Ce₂PbSi₂S₈	0,9003	2,6765	1,8787

Таблиця 4.3

Зміна параметрів комірки в межах твердих розчинів

Pr₂PbSi₂S₈ – R₂PbSi₂S₈ (R – Y, Sm, Tb, Dy, Ho і Er)

Склад	Параметри комірки		
	a , нм	c , нм	V , нм ³
Y₂PbSi₂S₈	0,8433	2,5975	1,7592
Pr _{0,5} Y _{1,5} PbSi ₂ S ₈	0,8879	2,61600	1,78589
Pr _{1,0} Y _{1,0} PbSi ₂ S ₈	0,8909	2,63270	1,80973
Pr _{1,5} Y _{0,5} PbSi ₂ S ₈	0,8939	2,65040	1,83395
Pr₂PbSi₂S₈	0,8974	2,6640	1,8581
Sm₂PbSi₂S₈	0,8885	2,6283	1,7970
Pr _{0,5} Sm _{1,5} PbSi ₂ S ₈	0,8914	2,6392	1,8160
Pr _{1,0} Sm _{1,0} PbSi ₂ S ₈	0,8935	2,6484	1,8311
Pr _{1,5} Sm _{0,5} PbSi ₂ S ₈	0,8952	2,6557	1,8431
Pr₂PbSi₂S₈	0,8974	2,6640	1,8581

Склад	Параметри комірки		
	a , нм	c , нм	V , нм ³
Tb₂PbSi₂S₈	0,8860	2,6118	1,7758
Pr _{0,5} Tb _{1,5} PbSi ₂ S ₈	0,8887	2,6253	1,7958
Pr _{1,0} Tb _{1,0} PbSi ₂ S ₈	0,8915	2,6388	1,8164
Pr _{1,5} Tb _{0,5} PbSi ₂ S ₈	0,8934	2,6485	1,8306
Pr₂PbSi₂S₈	0,8974	2,6640	1,8581
Dy₂PbSi₂S₈	0,8842	2,6003	1,7607
Pr _{0,5} Dy _{1,5} PbSi ₂ S ₈	0,8872	2,6153	1,7828
Pr _{1,0} Dy _{1,0} PbSi ₂ S ₈	0,8902	2,6307	1,8056
Pr _{1,5} Dy _{0,5} PbSi ₂ S ₈	0,8940	2,6397	1,8338
Pr₂PbSi₂S₈	0,8974	2,6640	1,8581
Ho₂PbSi₂S₈	0,8843	2,5963	1,7582
Pr _{0,5} Ho _{1,5} PbSi ₂ S ₈	0,8866	2,6123	1,7878
Pr _{1,0} Ho _{1,0} PbSi ₂ S ₈	0,8899	2,6292	1,8032
Pr _{1,5} Ho _{0,5} PbSi ₂ S ₈	0,8937	2,6469	1,8309
Pr₂PbSi₂S₈	0,8974	2,6640	1,8581
Er₂PbSi₂S₈	0,8830	2,5840	1,7416
Pr _{0,5} Er _{1,5} PbSi ₂ S ₈	0,8865	2,6056	1,7734
Pr _{1,0} Er _{1,0} PbSi ₂ S ₈	0,8902	2,6281	1,8036
Pr _{1,5} Er _{0,5} PbSi ₂ S ₈	0,8936	2,6484	1,8316
Pr₂PbSi₂S₈	0,8974	2,6640	1,8581

4.2. Кристалічна структура сульфідних фаз LaRPbSi₂S₈, CeRPbSi₂S₈ і PrRPbSi₂S₈ (R' – PЗМ).

З метою вивчення кристалічної структури неперервних твердих розчинів La_{2-x}R'_xPbSi₂S₈, Ce_{2-x}R'_xPbSi₂S₈ і Pr_{2-x}R'_xPbSi₂S₈ (x = 0 – 2, R' – PЗМ) із зразків LaR'PbSi₂S₈, CeR'PbSi₂S₈ і PrR'PbSi₂S₈ (x = 1) були відібрані невеликі монокристали. Їх структура вивчена рентгенівським методом монокристалу.

Монокристалічні дослідження виконані на автоматичному монокристалічному дифрактометрі КМ-4, що обладнаний камерою CCD (МоК α -випромінювання, графітовий монохроматор).

Дифрактограми сульфідних фаз LaR'PbSi₂S₈, CeR'PbSi₂S₈ і PrR'PbSi₂S₈ ($x = 1$, R' – РЗМ), [161-164] проіндексовані в тригональній сингонії (СТ La₂PbSi₂S₈, ПГ $R\bar{3}c$).

У таблицях 4.4-4.13 представлено експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення структури сульфідних фаз LaR'PbSi₂S₈, CeR'PbSi₂S₈ і PrR'PbSi₂S₈. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у їх структурі представлено у Додатку Є. Міжатомні відстані та координаційні числа атомів у структурах LaR'PbSi₂S₈, CeR'PbSi₂S₈ і PrR'PbSi₂S₈ наведено у Додатку Д, анізотропні параметри зміщення атомів у – Додатку Е. Зміну параметрів елементарних комірок у структурах сульфідних фаз La(Ce, Pr)R'PbSi₂S₈ (R' – РЗМ) представлено на рисунках 4.1 а – 4.1 в.

Для отриманих сульфідних фаз складу LaCePbSi₂S₈ параметри елементарної комірки мають значення – $a = 0,90120(2)$ нм, $c = 2,68278(9)$ нм, $V = 1,88695(12)$ нм³. Для фази LaSmPbSi₂S₈ параметр $a = 0,897345(15)$ нм, $c = 2,66525(6)$ нм, $V = 1,85861(7)$ нм³. У таблиці 4.4 наведено умови зйомки дифракційних даних та результати уточнення структури цих сульфідних фаз.

Таблиця 4.4

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення структури сульфідних фаз

LaCePbSi₂S₈ і LaSmPbSi₂S₈

Емпірична формула	LaCePbSi ₂ S ₈	LaSmPbSi ₂ S ₈
Число формульних одиниць	6	6
Розрахована густина (г/см ³)	4,218	4,337
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	21,710	23,106
F(000)	2118	2142

Продовження таблиці 4.4

Розміри кристалу (мм)	0,149 × 0,115 × 0,052	0,156 × 0,138 × 0,081
Інтервал Θ збору даних	3,020-29,570	3,034-30,988
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-11 \leq k \leq 12$	$-11 \leq k \leq 12$
	$-36 \leq l \leq 36$	$-38 \leq l \leq 38$
Кількість рефлексів	6975	13148
Незалежні рефлекси	594 [$R(\text{інт.}) = 0,0272$]	664 [$R(\text{інт.}) = 0,0275$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2	
Дані/обмеження/параметри	594 / 0 / 27	664 / 0 / 27
Критерій узгодження	1,110	1,119
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0121,$ $wR2 = 0,0270$	$R1 = 0,0114,$ $wR2 = 0,0268$
R (всі дані)	$R1 = 0,0124,$ $wR2 = 0,0271$	$R1 = 0,0117,$ $wR2 = 0,0270$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ ($e/\text{нм}^3$)	0,547 та -0,518	0,715 та -0,575

Для сульфідної фази складу $\text{LaTbPbSi}_2\text{S}_8$ параметри елементарної комірки мають значення: $a = 0,89485(2)$ нм, $c = 2,65089(9)$ нм, $V = 1,83834(11)$ нм³. Для фази $\text{LaDyPbSi}_2\text{S}_8$ параметр $a = 0,89444(2)$ нм, $c = 2,64832(9)$ нм, $V = 1,83485(12)$ нм³. У таблиці 4.5 наведено умови зйомки дифракційних даних та результати уточнення структури цих сульфідних фаз.

Таблиця 4.5

**Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і
результати уточнення структури сульфідних фаз**

$\text{LaTbPbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{LaDyPbSi}_2\text{S}_8$

Емпірична формула	$\text{LaTbPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{LaDyPbSi}_2\text{S}_8$
-------------------	-------------------------------	-------------------------------

Продовження таблиці 4.5

Число формульних одиниць	6	6
Розрахована густина (г/см ³)	4,432	4,459
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	24,340	24,714
F(000)	2160	2166
Розміри кристалу (мм)	0,123 × 0,080 × 0,062	0,129 × 0,108 × 0,086
Інтервал Θ збору даних	3,045-31,495	3,047-34,331
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 13$	$-14 \leq h \leq 14$
	$-13 \leq k \leq 12$	$-14 \leq k \leq 14$
	$-37 \leq l \leq 38$	$-42 \leq l \leq 42$
Кількість рефлексів	10961	17214
Незалежні рефлекси	683 [R(інт.) = 0,0239]	867 [R(інт.) = 0,0265]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2	
Дані/обмеження/параметри	683 / 0 / 26	867 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,091	1,066
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0151,$ $wR2 = 0,0353$	$R1 = 0,0155,$ $wR2 = 0,0373$
R (всі дані)	$R1 = 0,0177,$ $wR2 = 0,0365$	$R1 = 0,0167,$ $wR2 = 0,0378$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,721 та -1,106	1,037 та -1,152

Для сульфідної фази складу LaYPbSi₂S₈ розраховано параметри елементарної комірки: $a = 0,89496(2)$ нм, $c = 2,64890(8)$ нм, $V = 1,83741(11)$ нм³. Для фази LaHoPbSi₂S₈ параметр $a = 0,89465(3)$ нм, $c = 2,64537(11)$ нм, $V = 1,83367(16)$ нм³. У таблиці 4.6 наведено умови зйомки дифракційних даних та результати уточнення структури цих сульфідних фаз.

**Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і
результати уточнення структури сульфідних фаз**

LaYPbSi₂S₈ і LaHoPbSi₂S₈

Емпірична формула	LaYPbSi ₂ S ₈	LaHoPbSi ₂ S ₈
Число формульних одиниць	6	6
Розрахована густина (г/см ³)	4,054	4,476
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	23,340	25,089
F(000)	2004	2172
Розміри кристалу (мм)	0,144 × 0,070 × 0,035	0,287 × 0,151 × 0,106
Інтервал Θ збору даних	3,045-29,556	3,047-30,962
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-12 \leq k \leq 12$	$-12 \leq k \leq 12$
	$-36 \leq l \leq 36$	$-38 \leq l \leq 37$
Кількість рефлексів	9922	6286
Незалежні рефлекси	582 [R(інт.) = 0,0215]	658 [R(інт.) = 0,0232]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2	
Дані/обмеження/параметри	582 / 0 / 26	658 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,099	1,124
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0138,$ $wR2 = 0,0334$	$R1 = 0,0153,$ $wR2 = 0,0355$
R (всі дані)	$R1 = 0,0151,$ $wR2 = 0,0340$	$R1 = 0,0159,$ $wR2 = 0,0357$
Максимальний пік та яма × 10 ⁻³ (e/нм ³)	0,711 та -0,556	0,854 та -0,785

Сульфідна фаза складу LaErPbSi₂S₈ характеризується такими параметрами елементарної комірки: $a = 0,89360(4)$ нм, $c = 2,63948(19)$ нм,

$V = 1,8253(2) \text{ нм}^3$. Для фази $\text{CePrPbSi}_2\text{S}_8$ параметр $a = 0,89946(3) \text{ нм}$, $c = 2,67531(11) \text{ нм}$, $V = 1,87442(15) \text{ нм}^3$. У таблиці 4.7 наведено умови зйомки дифракційних даних та результати уточнення структури цих сульфідних фаз.

Таблиця 4.7

**Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і
результати уточнення структури сульфідних фаз
 $\text{LaErPbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{CePrPbSi}_2\text{S}_8$**

Емпірична формула	$\text{LaErPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{CePrPbSi}_2\text{S}_8$
Число формульних одиниць	6	6
Розрахована густина (г/см^3)	4,509	4,257
Коефіцієнт абсорбції (мм^{-1})	25,599	22,335
F(000)	2178	2130
Розміри кристалу (мм)	0,125 × 0,102 × 0,049	0,095 × 0,090 × 0,080
Інтервал Θ збору даних	3,051-29,542	3,026-29,573
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-12 \leq k \leq 12$	$-11 \leq k \leq 11$
	$-36 \leq l \leq 36$	$-36 \leq l \leq 35$
Кількість рефлексів	3751	4504
Незалежні рефлекси	575	587
	$[R(\text{інт.}) = 0,0283]$	$[R(\text{інт.}) = 0,0207]$
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2	
Дані/обмеження/параметри	575 / 0 / 26	587 / 0 / 27
Критерій узгодження	1,034	1,107
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0187,$ $wR2 = 0,0415$	$R1 = 0,0138,$ $wR2 = 0,0260$
R (всі дані)	$R1 = 0,0220,$ $wR2 = 0,0425$	$R1 = 0,0160,$ $wR2 = 0,0265$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм^3)	0,686 та -0,618	0,616 та -0,439

Для сульфідної фази складу $\text{CeSmPbSi}_2\text{S}_8$ розраховано значення параметрів елементарної комірки: $a = 0,89374(3)$ нм, $c = 2,65094(12)$ нм, $V = 1,83380(15)$ нм³. Для фази $\text{CeTbPbSi}_2\text{S}_8$ параметр $a = 0,89170(2)$ нм, $c = 2,63847(10)$ нм, $V = 1,81684(12)$ нм³. У таблиці 4.8 наведено умови зйомки дифракційних даних та результати уточнення структури цих сульфідних фаз.

Таблиця 4.8

**Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і
результати уточнення структури сульфідних фаз**

$\text{CeSmPbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{CeTbPbSi}_2\text{S}_8$

Емпірична формула	$\text{CeSmPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{CeTbPbSi}_2\text{S}_8$
Число формульних одиниць	6	6
Розрахована густина (г/см ³)	4,403	4,491
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	23,648	24,859
F(000)	2148	2166
Розміри кристалу (мм)	0,103 × 0,079 × 0,058	0,174 × 0,144 × 0,060
Інтервал Θ збору даних	3,048-29,537	3,057-30,977
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-12 \leq k \leq 12$	$-12 \leq k \leq 12$
	$-36 \leq l \leq 32$	$-38 \leq l \leq 38$
Кількість рефлексів	6141	11366
Незалежні рефлекси	580 [R(інт.) = 0,0256]	651 [R(інт.) = 0,0340]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2	
Дані/обмеження/параметри	580 / 0 / 26	651 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,119	1,152
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0172$, $wR2 = 0,0391$	$R1 = 0,0155$, $wR2 = 0,0377$
R (всі дані)	$R1 = 0,0192$, $wR2 = 0,0400$	$R1 = 0,0161$, $wR2 = 0,0378$

Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,734 та -0,991	0,734 та -1,482
--	-----------------	-----------------

Сульфідна фаза складу $\text{CeDyPbSi}_2\text{S}_8$ характеризується параметрами елементарної комірки: $a = 0,89219(3)$ нм, $c = 2,63722(10)$ нм, $V = 1,81799(14)$ нм³. Для фази $\text{CeYPbSi}_2\text{S}_8$ параметр $a = 0,89235(2)$ нм, $c = 2,63740(8)$ нм, $V = 1,81878(11)$ нм³. У таблиці 4.9 наведено умови зйомки дифракційних даних та результати уточнення структури цих сульфідних фаз.

Таблиця 4.9

**Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і
результати уточнення структури сульфідних фаз
 $\text{CeDyPbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{CeYPbSi}_2\text{S}_8$**

Емпірична формула	$\text{CeDyPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{CeYPbSi}_2\text{S}_8$
Число формульних одиниць	6	6
Розрахована густина (г/см ³)	4,507	4,102
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	25,174	23,810
F(000)	2172	2010
Розміри кристалу (мм)	0,160 × 0,092 × 0,055	0,133 × 0,104 × 0,062
Інтервал Θ збору даних	3,056-29,545	3,055-29,540
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 11$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-12 \leq k \leq 12$	$-12 \leq k \leq 12$
	$-36 \leq l \leq 36$	$-36 \leq l \leq 36$
Кількість рефлексів	6501	11219
Незалежні рефлекси	577	577
	$[R(\text{інт.}) = 0,0274]$	$[R(\text{інт.}) = 0,0250]$
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2	
Дані/обмеження/параметри	577 / 0 / 26	577 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,129	1,113

Продовження таблиці 4.9

R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0168,$ $wR2 = 0,0387$	$R1 = 0,0149,$ $wR2 = 0,0338$
R (всі дані)	$R1 = 0,0187,$ $wR2 = 0,0395$	$R1 = 0,0158,$ $wR2 = 0,0341$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/nm^3)	0,649 та -0,919	0,649 та -0,623

Розраховані параметри елементарної комірки для сульфідної фази складу $CeHoPbSi_2S_8$ мають значення: $a = 0,89164(3)$ нм, $c = 2,63560(13)$ нм, $V = 1,81462(16)$ нм³. Для фази $CeErPbSi_2S_8$ параметр $a = 0,89168(3)$ нм, $c = 2,63121(9)$ нм, $V = 1,81176(12)$ нм³. У таблиці 4.10 наведено умови зйомки дифракційних даних та результати уточнення структури цих сульфідних фаз.

Таблиця 4.10

**Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і
результати уточнення структури сульфідних фаз
 $CeHoPbSi_2S_8$ і $CeErPbSi_2S_8$**

Емпірична формула	$CeHoPbSi_2S_8$	$CeErPbSi_2S_8$
Число формульних одиниць	6	6
Розрахована густина (г/см ³)	4,529	4,549
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	25,584	26,022
F(000)	2178	2184
Розміри кристалу (мм)	0,213 × 0,105 × 0,035	0,137 × 0,045 × 0,039
Інтервал Θ збору даних	3,058-29,566	3,059-30,996
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-12 \leq k \leq 12$	$-12 \leq k \leq 12$
	$-35 \leq l \leq 36$	$-37 \leq l \leq 37$
Кількість рефлексів	3933	12060

Продовження таблиці 4.10

Незалежні рефлекси	577 [$R(\text{інт.}) = 0,0240$]	649 [$R(\text{інт.}) = 0,0303$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2	
Дані/обмеження/параметри	577 / 0 / 26	649 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,155	1,154
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0183,$ $wR2 = 0,0426$	$R1 = 0,0171,$ $wR2 = 0,0335$
R (всі дані)	$R1 = 0,0198,$ $wR2 = 0,0433$	$R1 = 0,0189,$ $wR2 = 0,0341$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,719 та -0,787	0,842 та -0,747

Елементарна комірка сульфідної фази складу $\text{PrSmPbSi}_2\text{S}_8$ характеризується значеннями: $a = 0,89306(4)$ нм, $c = 2,64928(12)$ нм, $V = 1,82989(17)$ нм³. Для фази $\text{PrTbPbSi}_2\text{S}_8$ параметр $a = 0,89096(3)$ нм, $c = 2,63847(11)$ нм, $V = 1,81385(15)$ нм³. У таблиці 4.11 наведено умови зйомки дифракційних даних та результати уточнення структури цих сульфідних фаз.

Таблиця 4.11

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення структури сульфідних фаз

$\text{PrSmPbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{PrTbPbSi}_2\text{S}_8$

Емпірична формула	$\text{PrSmPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{PrTbPbSi}_2\text{S}_8$
Число формульних одиниць	6	6
Розрахована густина (г/см ³)	4,416	4,502
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	23,961	25,165
$F(000)$	2154	2172
Розміри кристалу (мм)	0,144 \times 0,119 \times 0,073	0,171 \times 0,093 \times 0,069
Інтервал Θ збору даних	3,050-30,961	3,058-29,522

Продовження таблиці 4.11

Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-11 \leq k \leq 12$	$-11 \leq k \leq 10$
	$-37 \leq l \leq 38$	$-36 \leq l \leq 36$
Кількість рефлексів	3892	5551
Незалежні рефлекси	656 [$R(\text{інт.}) = 0,0200$]	575 [$R(\text{інт.}) = 0,0240$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2	
Дані/обмеження/параметри	656 / 0 / 26	575 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,122	1,181
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0180,$ $wR2 = 0,0412$	$R1 = 0,0188,$ $wR2 = 0,0468$
R (всі дані)	$R1 = 0,0197,$ $wR2 = 0,0420$	$R1 = 0,0198,$ $wR2 = 0,0475$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ ($e/\text{нм}^3$)	0,689 та -1,330	0,789 та -1,533

Для сульфідної фази складу $\text{PrDyPbSi}_2\text{S}_8$ параметри елементарної комірки мають значення: $a = 0,890728(18)$ нм, $c = 2,63349(6)$ нм, $V = 1,80948(8)$ нм³. Для фази $\text{PrYPbSi}_2\text{S}_8$ параметр $a = 0,89051(5)$ нм, $c = 2,63120(15)$ нм, $V = 1,8070(2)$ нм³. У таблиці 4.12 наведено умови зйомки дифракційних даних та результати уточнення структури цих сульфідних фаз.

Таблиця 4.12

**Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і
результати уточнення структури сульфідних фаз**

$\text{PrDyPbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{PrYPbSi}_2\text{S}_8$

Емпірична формула	$\text{PrDyPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{PrYPbSi}_2\text{S}_8$
Число формульних одиниць	6	6
Розрахована густина (г/см^3)	4,533	4,133

Продовження таблиці 4.12

Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	25,557	24,231
F(000)	2178	2016
Розміри кристалу (мм)	0,112 × 0,100 × 0,085	0,127 × 0,106 × 0,063
Інтервал Θ збору даних	3,061-33,139	3,062-29,570
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 13$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-13 \leq k \leq 13$	$-8 \leq k \leq 11$
	$-40 \leq l \leq 40$	$-34 \leq l \leq 36$
Кількість рефлексів	17520	3029
Незалежні рефлекси	773 [$R(\text{інт.}) = 0,0233$]	575 [$R(\text{інт.}) = 0,0183$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2	
Дані/обмеження/параметри	773 / 0 / 26	575 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,119	1,027
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0164,$ $wR2 = 0,0406$	$R1 = 0,0204,$ $wR2 = 0,0406$
R (всі дані)	$R1 = 0,0173,$ $wR2 = 0,0410$	$R1 = 0,0262,$ $wR2 = 0,0423$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	1,046 та -1,129	0,562 та -0,622

Сульфідна фаза складу $\text{PrHoPbSi}_2\text{S}_8$ характеризується параметрами елементарної комірки: $a = 0,89026(3)$ нм, $c = 2,63064(12)$ нм, $V = 1,80583(16)$ нм³. Для фази $\text{PrErPbSi}_2\text{S}_8$ параметр $a = 0,89039(2)$ нм, $c = 2,62690(9)$ нм, $V = 1,80359(12)$ нм³. У таблиці 4.13 наведено умови зйомки дифракційних даних та результати уточнення структури цих сульфідних фаз.

**Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і
результати уточнення структури сульфідних фаз**

PrHoPbSi₂S₈ і PrErPbSi₂S₈

Емпірична формула	PrHoPbSi ₂ S ₈	PrErPbSi ₂ S ₈
Число формульних одиниць	6	6
Розрахована густина (г/см ³)	4,556	4,574
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	25,975	26,406
F(000)	2184	2190
Розміри кристалу (мм)	0,165×0,114×0,070	0,127×0,085×0,050
Інтервал Θ збору даних	3,062-29,561	3,063-29,571
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-10 \leq k \leq 12$	$-12 \leq k \leq 12$
	$-36 \leq l \leq 36$	$-36 \leq l \leq 36$
Кількість рефлексів	5114	8923
Незалежні рефлекси	565 [R(інт.) = 0,0196]	572 [R(інт.) = 0,0206]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2	
Дані/обмеження/параметри	565 / 0 / 26	572 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,079	1,106
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0167,$ $wR2 = 0,0378$	$R1 = 0,0148,$ $wR2 = 0,0361$
R (всі дані)	$R1 = 0,0179,$ $wR2 = 0,0383$	$R1 = 0,0155,$ $wR2 = 0,0364$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,812 та -0,852	0,865 та -0,914

У структурі синтезованих сульфідних фаз атоми статистичної суміші (R + R' + Pb) локалізовані в позиціях 18e, атоми Si – у позиціях 12c. Координати атомів та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі

сульфідних фаз наведено у Додатку Є. На рис. 4.1 а – 4.1 в представлено залежності параметрів елементарних комірок від значення атомних радіусів РЗМ.

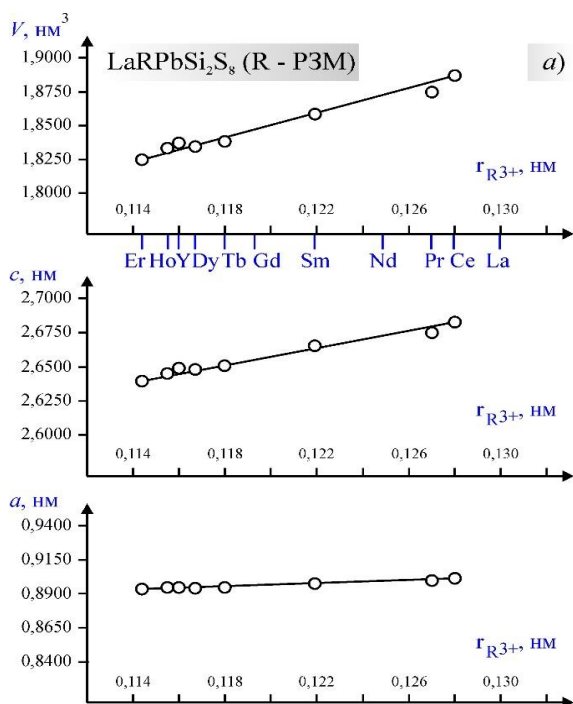


Рис. 4.1.а Параметри елементарних комірок у структурах сульфідних фаз $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($R' - \text{P3M}$)

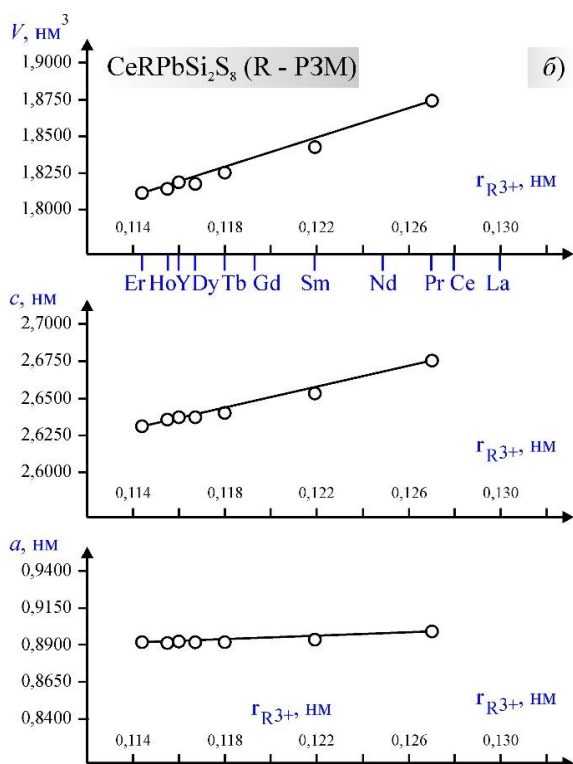


Рис. 4.1. б. Параметри елементарних комірок у структурах сульфідних фаз $\text{CeR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($R' - \text{P3M}$)

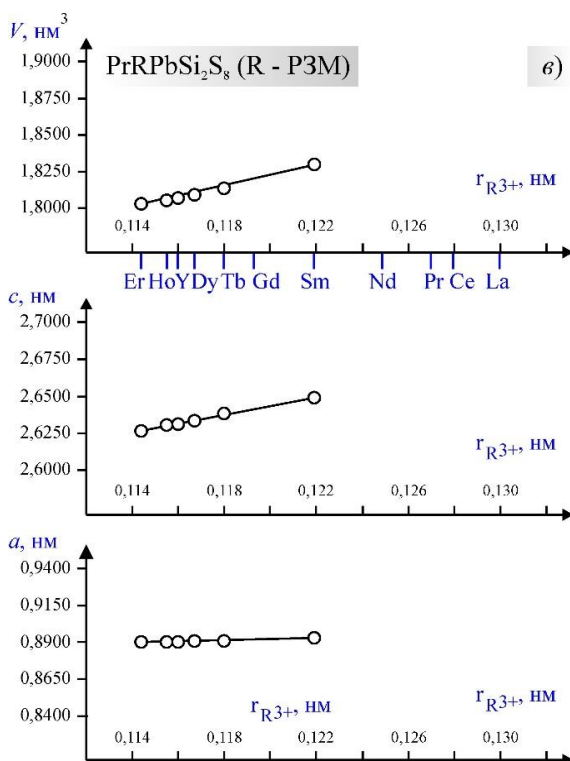


Рис. 4.1.в. Параметри елементарних комірок у структурах сульфідних фаз $\text{PrR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($R' - \text{P3M}$)

Зі збільшенням атомного радіусу РЗМ у твердих розчинах значення параметрів V і c зростає, тоді як для параметра a спостерігається майже лінійна залежність.

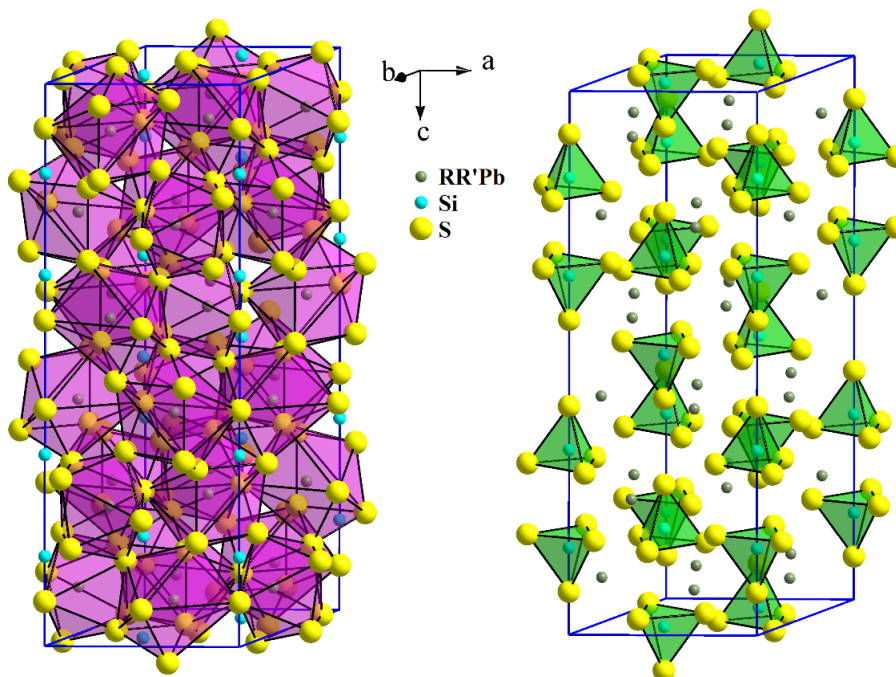


Рис. 4.2. Елементарна комірка сульфідних фаз $\text{RR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($R - \text{La}, \text{Ce}$ і Pr ; $R' - \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}$ і Er) та координаційне оточення атомів $\text{RR}'\text{Pb}$ і Si

Кристалічна структура синтезованих сульфідних фаз (рис. 4.2) представлена тригональними призмами з двома додатковими атомами, в центрі яких розміщені атоми статистичної суміші (R, R' і Pb), для яких характерним є $KЧ = 8$, та тетраедрами, центрованими атомами Si ($KЧ = 4$), які характеризуються впорядкованим розміщенням в напрямку кристалографічної осі c .

4.3. Кристалічна структура сульфідних фаз $Ce_{0,5}R_{1,5}PbSi_2S_8$ і $Pr_{1,5}R_{0,5}PbSi_2S_8$ (R' – Tb, Y, Er)

Окремі склади твердих розчинів, а саме $Ce_{0,5}R_{1,5}PbSi_2S_8$ і $Pr_{1,5}R_{0,5}PbSi_2S_8$ (R' – Tb, Y, Er), вивчались з метою встановлення впливу різного співвідношення РЗМ на параметри їх елементарних комірок. Розшифрування і уточнення кристалічної структури зазначених вище халькогенідних фаз проводили з використанням рентгенівського методу порошку [165]. Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури сульфідів $Ce_{0,5}Tb_{1,5}PbSi_2S_8$, $Ce_{0,5}Y_{1,5}PbSi_2S_8$, $Ce_{0,5}Er_{1,5}PbSi_2S_8$, $Pr_{1,5}Tb_{0,5}PbSi_2S_8$, $Pr_{1,5}Y_{0,5}PbSi_2S_8$ і $Pr_{1,5}Er_{0,5}PbSi_2S_8$ представлено у таблицях 4.14 і 4.15.

Таблиця 4.14

Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури сульфідних фаз $Ce_{0,5}R_{1,5}PbSi_2S_8$ (R' – Tb, Y, Er) (метод порошку)

Формула	$Ce_{0,5}Tb_{1,5}PbSi_2S_8$	$Ce_{0,5}Y_{1,5}PbSi_2S_8$	$Ce_{0,5}Er_{1,5}PbSi_2S_8$
Просторова група	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
a , (нм)	0,88913(4)	0,88848(6)	0,88604(8)
c , (нм)	2,6275(2)	2,6169(2)	2,6045(3)
Кількість атомів в комірці	26	26	26
Розрахована густина (г/см ³)	4,582(1)	4,0204(2)	4,7257(1)
Дифрактометр	ДРОН 4-13	ДРОН 4-13	ДРОН 4-13

Продовження таблиці 4.14

Умови зйомки	CuK α , $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, час відліку в точці 20 с		
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний		
Програма для обрахунку	CSD	CSD	CSD
R_I ; R_F	0,0501; 0,2094	0,0519; 0,1997	0,0637; 0,2133
Фактор шкали	0,5467(4)	0,5024(2)	0,5525(4)

Таблиця 4.15

**Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури
сульфідних фаз Pr_{1,5}R_{0,5}PbSi₂S₈ (R' – Tb, Y, Er) (метод порошку)**

Формула	Pr _{1,5} Tb _{0,5} PbSi ₂ S ₈	Pr _{1,5} Y _{0,5} PbSi ₂ S ₈	Pr _{1,5} Er _{0,5} PbSi ₂ S ₈
Просторова група	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
a , (нм)	0,89337(7)	0,89390(1)	0,89363(8)
c , (нм)	2,6485(2)	2,65040(4)	2,6484(3)
Кількість атомів в комірці	26	26	26
Розрахована густина (г/см ³)	4,582(1)	4,2076(2)	4,3563(1)
Дифрактометр	ДРОН 4-13	ДРОН 4-13	ДРОН 4-13
Умови зйомки	CuK α , $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, час відліку в точці 20 с		
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний		
Програма для обрахунку	CSD	CSD	CSD
R_I ; R_F	0,0501; 0,2094	0,0666; 0,2297	0,0608; 0,2275
Фактор шкали	0,5583(4)	0,5428(3)	0,5426(5)

Їх дифрактограми (рис. 4.3 – 4.8) проіндексовані в ромбодричній сингонії (СТ $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, ПГ $R\bar{3}c$, символ Пірсона $hR78$). Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурах $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Tb, Y, Er) представлено у таблицях 4.16 – 4.18. Міжатомні відстані та координаційні числа атомів у структурах $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Tb, Y, Er) представлені у таблиці 4.19. Розраховані міжатомні віддалі добре корелюють із сумами відповідних іонних радіусів [166].

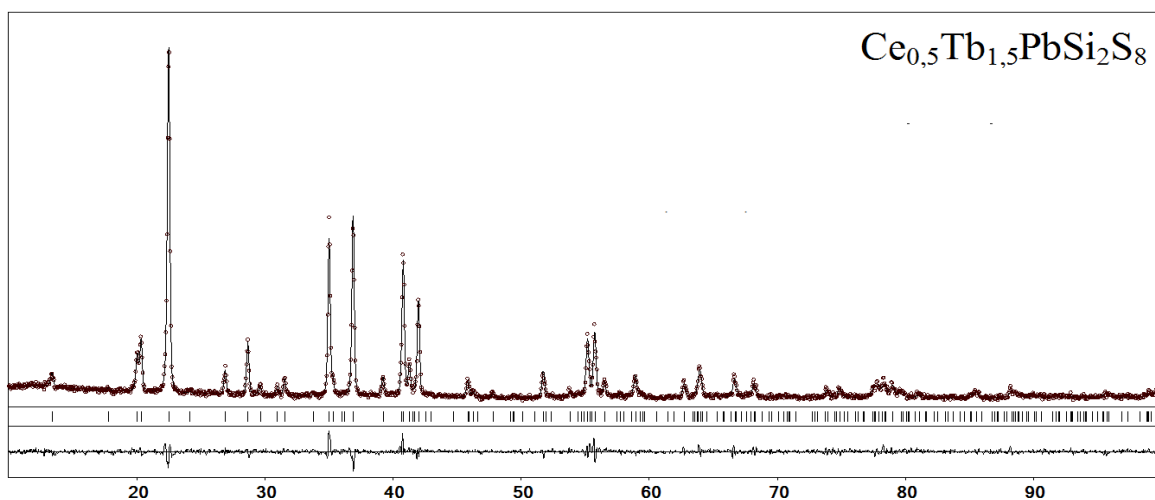


Рис. 4.3. Розраховані, експериментальні та різницеві профілі дифрактограм халькогенідів $\text{Ce}_{0,5}\text{Tb}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$

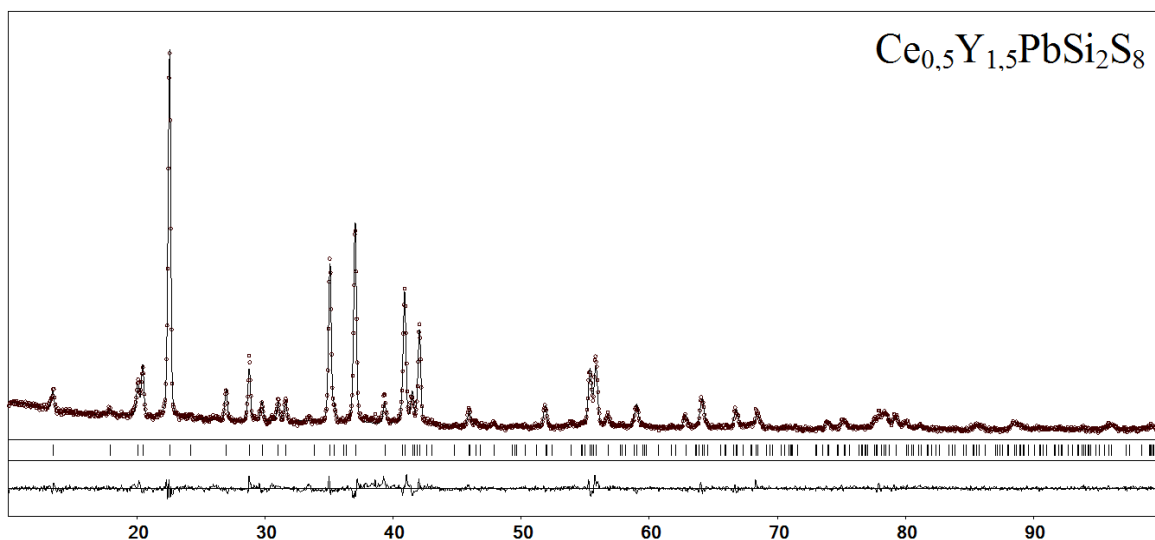


Рис. 4.4. Розраховані, експериментальні та різницеві профілі дифрактограм халькогенідів $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$

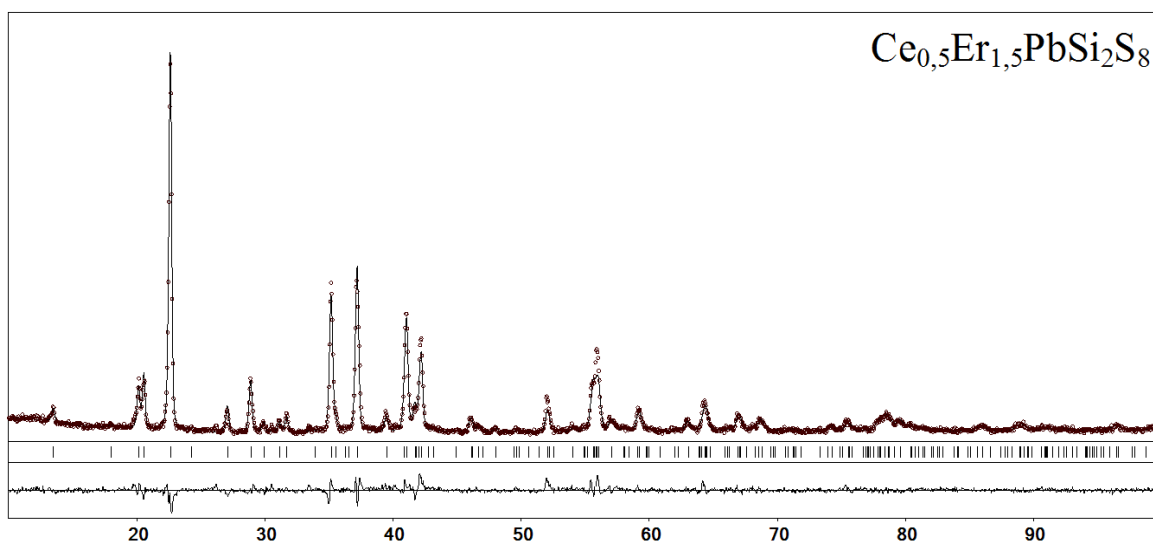


Рис. 4.5. Розраховані, експериментальні та різницеві профілі дифрактограм халькогенідів $\text{Ce}_{0.5}\text{Er}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$

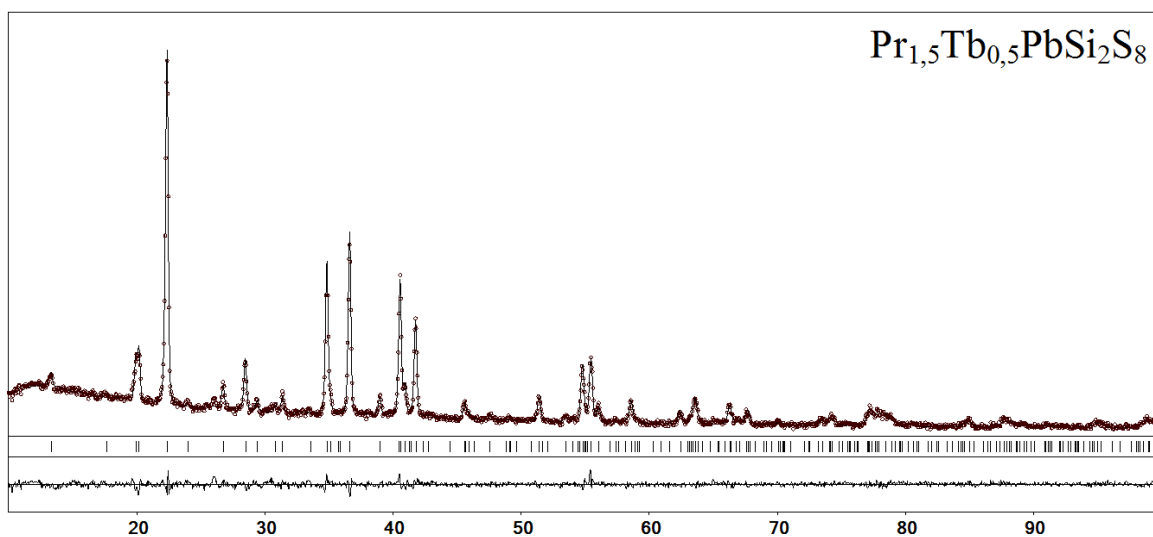


Рис. 4.6. Розраховані, експериментальні та різницеві профілі дифрактограм халькогенідів $\text{Pr}_{1.5}\text{Tb}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$

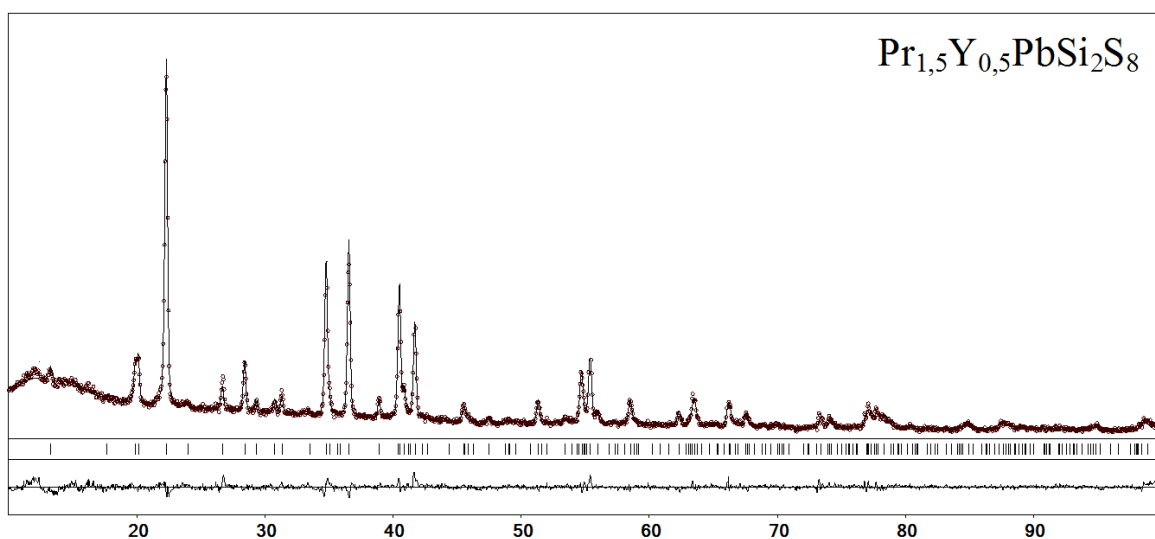


Рис. 4.7. Розраховані, експериментальні та різницеві профілі дифрактограм халькогенідів $\text{Pr}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$

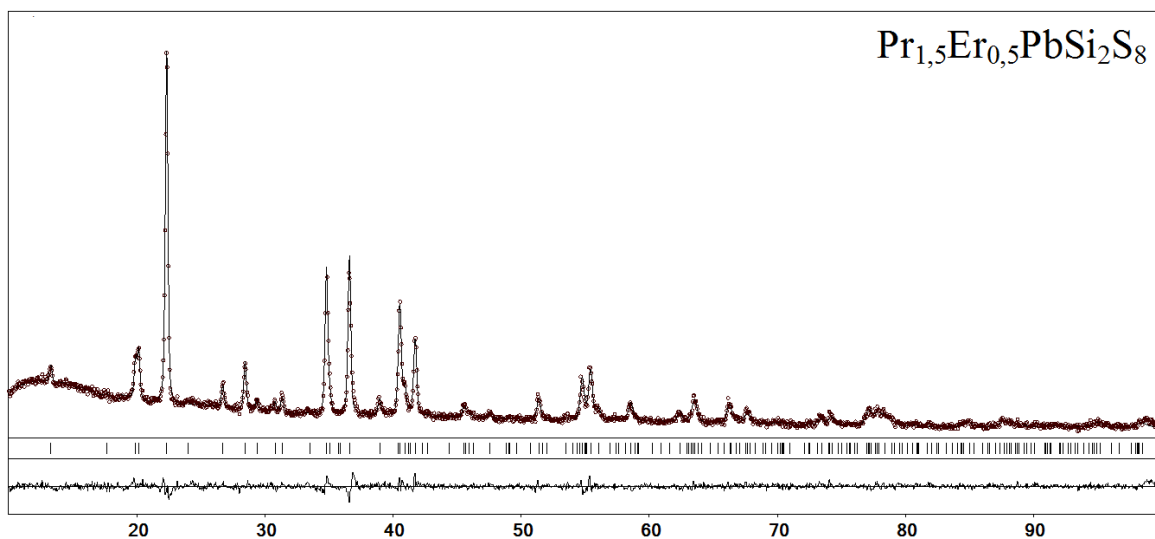


Рис. 4.8. Розраховані, експериментальні та різницеві профілі дифрактограм халькогенідів $\text{Pr}_{1,5}\text{Er}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$

Таблиця 4.16

**Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурі $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Tb, Y, Er)**

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм^2)
$\text{Ce}_{0,5}\text{Tb}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$						
Ce	18(e)	0,167	0,3307(4)	0,3307(4)	1/4	0,9(4)
Tb	18(e)	0,5	0,3307(4)	0,3307(4)	1/4	0,9(4)

Продовження таблиці 4.16

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z	$V_{\text{iso}} \times 10^2$ (нм ²)
Ce_{0,5}Tb_{1,5}PbSi₂S₈						
Pb	18(<i>e</i>)	0,333	0,3111(1)	0,3111(1)	1/4	0,9(5)
Si	12(<i>c</i>)	1,0	0	0	0,1572(1)	0,4(8)
S1	12(<i>c</i>)	1,0	0	0	0,0767(1)	1,2(7)
S2	36(<i>f</i>)	1,0	0,0400(2)	0,2440(2)	0,1862(5)	1,2(8)
Ce_{0,5}Y_{1,5}PbSi₂S₈						
Ce	18(<i>e</i>)	0,167	0,3326(1)	0,3326(1)	1/4	0,8(9)
Y	18(<i>e</i>)	0,5	0,3326(1)	0,3326(1)	1/4	0,8(9)
Pb	18(<i>e</i>)	0,333	0,3148(9)	0,3148(9)	1/4	0,8(4)
Si	12(<i>c</i>)	1,0	0	0	0,1575(9)	1,6(4)
S1	12(<i>c</i>)	1,0	0	0	0,0765(8)	1,5(6)
S2	36(<i>f</i>)	1,0	0,0364(1)	0,2411(1)	0,1868(4)	0,5(6)
Ce_{0,5}Er_{1,5}PbSi₂S₈						
Ce	18(<i>e</i>)	0,167	0,3312(1)	0,3312(1)	1/4	0,6(5)
Er	18(<i>e</i>)	0,5	0,3312(1)	0,3312(1)	1/4	0,6(5)
Pb	18(<i>e</i>)	0,333	0,3127(1)	0,3127(1)	1/4	0,6(6)
Si	12(<i>c</i>)	1,0	0	0	0,1556(1)	1,4(10)
S1	12(<i>c</i>)	1,0	0	0	0,0764(1)	2,0(9)
S2	36(<i>f</i>)	1,0	0,039(2)	0,246(2)	0,1857(5)	0,3(8)

**Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурі $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Tb, Y, Er}$)**

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм^2)
$\text{Pr}_{1,5}\text{Tb}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$						
Pr	18(e)	0,5	0,3275(1)	0,3275(1)	1/4	0,9(9)
Tb	18(e)	0,167	0,3275(1)	0,3275(1)	1/4	0,9(5)
Pb	18(e)	0,333	0,3137(1)	0,3137(1)	1/4	0,9(6)
Si	12(c)	1,0	0	0	0,1575(1)	0,9(9)
S1	12(c)	1,0	0	0	0,0749(1)	0,8(8)
S2	36(f)	1,0	0,0380(2)	0,2430(2)	0,1859(6)	0,8(7)
$\text{Pr}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$						
Pr	18(e)	0,5	0,3278(1)	0,3278(1)	1/4	1,1(5)
Y	18(e)	0,167	0,3278(1)	0,3278(1)	1/4	1,1(5)
Pb	18(e)	0,333	0,3176(1)	0,3176(1)	1/4	0,8(4)
Si	12(c)	1,0	0	0	0,1567(1)	2,0(9)
S1	12(c)	1,0	0	0	0,0769(1)	0,9(7)
S2	36(f)	1,0	0,0360(2)	0,2400(2)	0,1851(5)	0,7(7)
$\text{Pr}_{1,5}\text{Er}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$						
Pr	18(e)	0,5	0,3290(1)	0,3290(1)	1/4	0,8(6)
Er	18(e)	0,167	0,3290(1)	0,3290(1)	1/4	0,8(6)
Pb	18(e)	0,333	0,3140(2)	0,3140(2)	1/4	0,9(6)
Si	12(c)	1,0	0	0	0,1562(1)	2,4(1)
S1	12(c)	1,0	0	0	0,0757(1)	0,2(8)
S2	36(f)	1,0	0,0350(3)	0,246(2)	0,1840(6)	1,1(9)

Таблиця 4.18

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурах $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Tb, Y, Er)**

АТОМИ		$\text{Ce}_{0,5}\text{Tb}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	$\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	$\text{Ce}_{0,5}\text{Er}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	КЧ
Ce + R'	– 2S2	0,284(3)	0,287(2)	0,289(2)	8
	– 2S2	0,290(2)	0,288(1)	0,290(1)	
	– 2S1	0,298(3)	0,295(3)	0,301(1)	
	– 2S2	0,334(3)	0,334(3)	0,333(2)	
Pb	– 2S2	0,274(2)	0,277(1)	0,283(2)	8
	– 2S2	0,295(1)	0,294(1)	0,292(1)	
	– 2S1	0,307(9)	0,305(8)	0,305(1)	
	– 2S2	0,323(2)	0,322(1)	0,328(2)	
Si	– 3S2	0,211(4)	0,212(3)	0,211(4)	4
	– 1S1	0,215(2)	0,214(1)	0,214(2)	

Таблиця 4.19

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурах $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Tb, Y, Er)**

АТОМИ		$\text{Pr}_{1,5}\text{Tb}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	$\text{Pr}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	$\text{Pr}_{1,5}\text{Er}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	КЧ
Pr + R'	– 2S2	0,286(2)	0,289(2)	0,284(2)	8
	– 2S2	0,291(1)	0,289(1)	0,292(2)	
	– 2S1	0,301(1)	0,307(1)	0,300(1)	
	– 2S2	0,334(2)	0,333(2)	0,336(2)	
Pb	– 2S2	0,279(2)	0,283(2)	0,285(2)	8
	– 2S2	0,295(1)	0,292(2)	0,288(2)	
	– 2S1	0,307(1)	0,305(1)	0,307(1)	
	– 2S2	0,326(2)	0,328(2)	0,328(2)	

Продовження таблиці 4.19

Атоми		$\text{Pr}_{1,5}\text{Tb}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	$\text{Pr}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	$\text{Pr}_{1,5}\text{Er}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	КЧ
Si	– 3S2	0,215(2)	0,211(4)	0,213(5)	4
	– 1S1	0,219(4)	0,214(2)	0,218(2)	

У структурах $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Tb, Y, Er) статистична суміш атомів М ($\text{RR}'\text{Pb}$) локалізована в правильній системі точок (ПСТ) $18(e)$ і координує навколо себе вісім атомів Сульфуру $[\text{M S}_{12}\text{S}_{26}]$ (рис. 4.9). У структурі халькогенідів $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ статистична суміш М $18(e)$ 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 $\text{R} : \text{R}' = 16,7 : 50,0$ і $\text{R} : \text{R}' = 50,0 : 16,7$ суттєво впливає на величину зміни параметрів елементарної комірки в рядах $\text{Ce}_{0,5}\text{Tb}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ – $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ – $\text{Ce}_{0,5}\text{Er}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (I) і $\text{Pr}_{1,5}\text{Tb}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ – $\text{Pr}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ – $\text{Pr}_{1,5}\text{Er}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (II) (рис. 4.10). 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. 4.10). У структурі досліджених сполук атоми Si також заселяють одну ПСТ $12c$ і координують навколо себе чотири атоми Сульфуру, утворюючи тетраедри $[\text{Si S}_1\text{S}_2\text{S}_3]$.

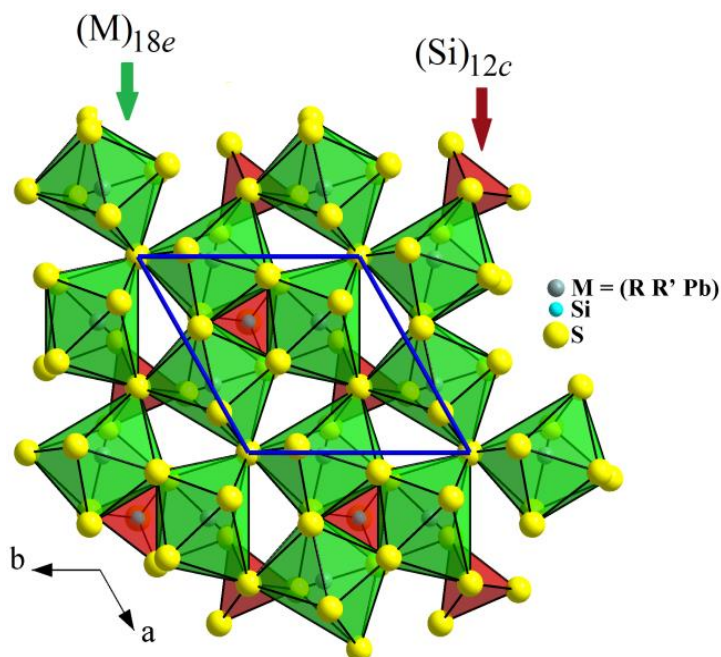


Рис. 4.9. Укладка многогранників у структурі халькогенідних фаз $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Tb, Y, Er).

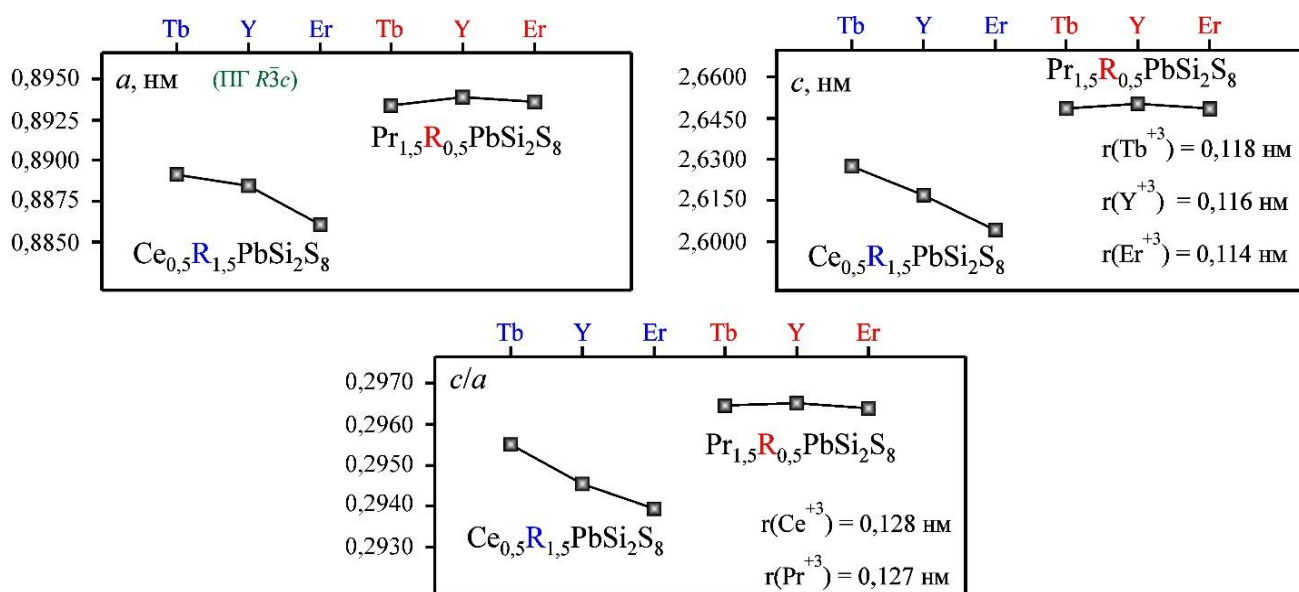


Рис. 4.10. Параметри елементарної комірки халькогенідних фаз $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Tb, Y, Er).

З метою встановлення впливу різного співвідношення РЗМ на коливні спектри та дослідження структурної досконалості синтезованих матеріалів було використано раманівську спектроскопію. Для збудження Раманівських спектрів використовувалося випромінювання твердотілого лазера з

довжиною хвилі 671 нм. Всі вимірювання проводилися за кімнатної температури в «*backscattering*» геометрії. З метою запобігання пошкодження зразків в процесі їх дослідження, густина потужності лазерного випромінювання вибиралася мінімально можливою для надійної реєстрації спектрів.

На (рис. 4.11) приведено Раманівські спектри халькогенідів $\text{Ce}_{0,5}\text{R}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1,5}\text{R}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Tb}, \text{Y}, \text{Er}$). Для зручнішого порівняння, всі приведені спектри нормувалися на інтенсивність найбільш інтенсивної смуги ($\sim 405 \text{ cm}^{-1}$). З рисунка видно, що всі спектри, за виключенням одного (для $\text{Ce}_{0,5}\text{Er}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$), є подібними. Характеристичною смугою у всіх цих фаза є найбільш інтенсивна смуга з частотою 405 cm^{-1} , яка відноситься до повносиметричних коливань Сульфору в тетраедрах, в центрі яких знаходяться атоми Силіцію. Смуги з близькими до цієї частоти ($\sim 397 \text{ cm}^{-1}$) можна спостерігати в Раманівських спектрах тетрарних халькогенідів $\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$ [167] та $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ [168], в яких ці смуги обумовлені коливаннями атомів Сульфору в тетраедрах, у центрах яких знаходилися 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 склад синтезованих халькогенідних фаз. Подібні особливості в Раманівському спектрі спостерігалися нами також при введенні в компонентний склад халькогенідної фази атомів Ербію, Лантану та Тербію (див. вставку до рис. 4.11), для яких характерною є ще більша різниця в іонних радіусах.

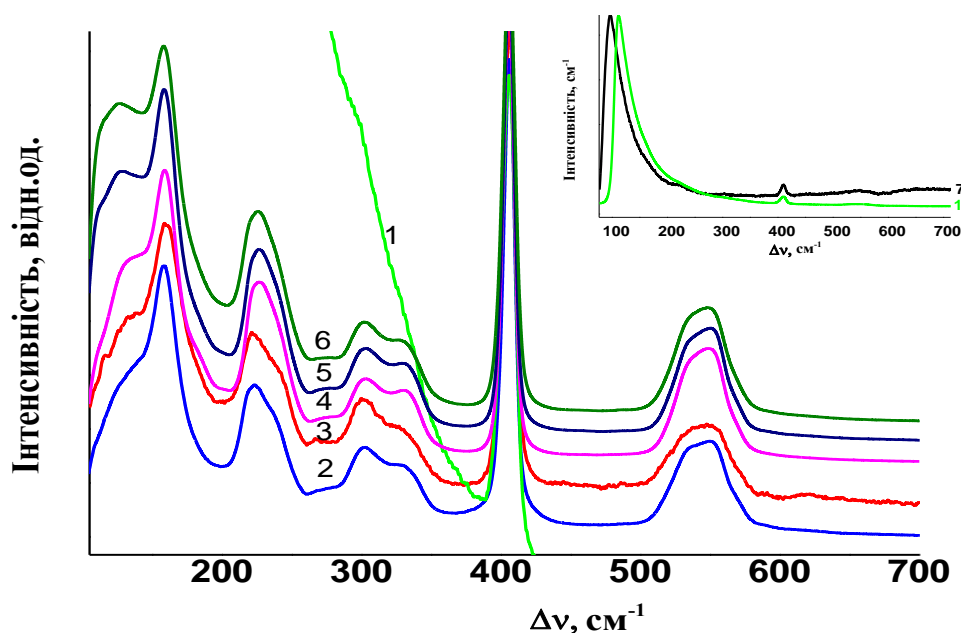


Рис. 4.11. Раманівські спектри халькогенідних фаз $\text{Ce}_{0,5}\text{Er}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (1), $\text{Ce}_{0,5}\text{Tb}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (2), $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (3), $\text{Pr}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (4), $\text{Pr}_{1,5}\text{Tb}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (5) і $\text{Pr}_{1,5}\text{Er}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (6). Верхня вставка: спектр халькогенідної фази $\text{Ce}_{0,5}\text{Er}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (1) та для порівняння спектр халькогенідної фази $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{1,2}\text{Er}_{0,6}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (7).

Тому можна стверджувати, що 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.

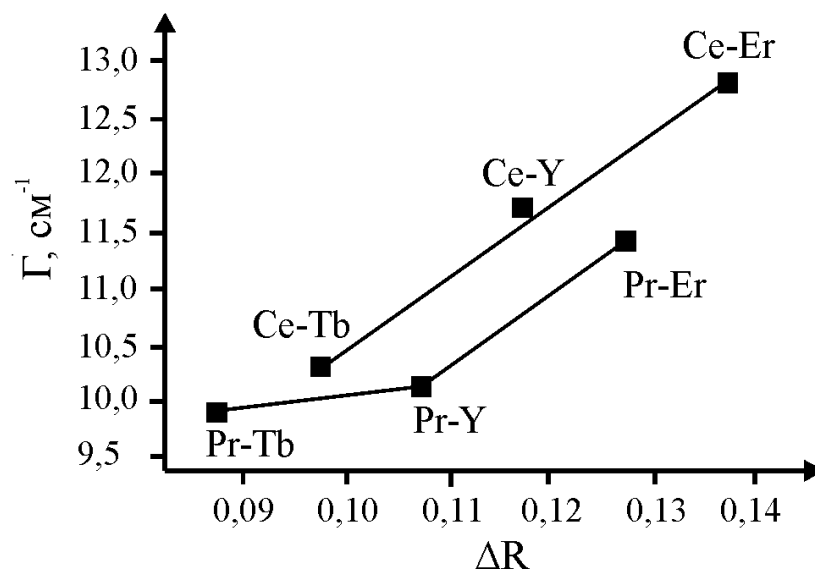


Рис. 4.12. Залежність напівширини характеристичної смуги (405 см^{-1}) від різниці іонних радіусів РЗМ, що входять до складу досліджених халькогенідних фаз.

Як відомо, 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. 4.12).

4.4. Магнітні властивості сульфідних фаз $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{CeR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{PrR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{PЗМ}$).

Для трьох серій халькогенідних фаз $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$), $\text{CeR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$) і $\text{PrR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$) були проведені дослідження магнітних властивостей в інтервалі температур $1,72 - 400 \text{ К}$ [164].

При оцінці магнітних характеристик, отриманих для сульфідних фаз $\text{CeR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{PrR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Pr, Tb, Dy, Ho і Er}$), необхідно враховувати внески, пов'язані з обома магнітними складовими.

Константи Кюрі C , отримані із аналізу рівняння $\chi(T) = \frac{C}{T - \Theta}$, слід порівнювати із C_{teo} , обчисленими як суми значень, що притаманні кожному окремо взятому компоненту. Аналогічний аналіз в рамках модифікованого

закону Кюри-Вайса $\chi = \frac{C}{T - \Theta} + \chi_0$ можна застосувати до фаз $\text{CeSmPbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{PrSmPbSi}_2\text{S}_8$. У кожному конкретному випадку експериментальне значення C добре узгоджується із C_{teo} (табл. 4.20).

Таблиця 4.20

Характеристики магнітної сприйнятливості 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' – РЗМ)

Фаза	T_c , (K)	C , $\text{см}^3/\text{моль}$	C_{teo} , $\text{см}^3/\text{моль}$	$\sigma_{1,72\text{K}, 7\text{T}}$ [A·м ² /Г]	$m_{1,72\text{K}, 7\text{T}}$ [μВ]	m_{teo} [μВ]
$\text{LaCePbSi}_2\text{S}_8$	-23,2	0,804	0,806	8,0	1,14	2,14
$\text{LaSmPbSi}_2\text{S}_8^{**}$	7,9	0,073	0,090	1,1	0,16	0,71
$\text{LaTbPbSi}_2\text{S}_8$	36,9	12,451	11,810	53,7	7,86	9,0
$\text{LaDyPbSi}_2\text{S}_8$	36,2	15,640	14,178	56,5	8,31	10,0
$\text{LaHoPbSi}_2\text{S}_8$	-5,6	13,952	14,071	51,5	7,59	10,0
$\text{LaErPbSi}_2\text{S}_8$	-21,7	11,067	11,472	32,9	4,87	9,0
$\text{CeYPbSi}_2\text{S}_8$	-1,2	0,734	0,806	8,8	1,18	2,14
$\text{CePrPbSi}_2\text{S}_8$	-7,7	2,406	2,408	17,4	2,49	5,34
$\text{CeSmPbSi}_2\text{S}_8^{**}$	-20,5	0,637	0,896	6,7	0,97	2,85
$\text{CeTbPbSi}_2\text{S}_8$	54,2	13,313	12,616	59,3	8,69	11,14
$\text{CeDyPbSi}_2\text{S}_8$	39,4	14,785	14,984	64,7	9,53	12,14
$\text{CeHoPbSi}_2\text{S}_8$	5,5	13,359	14,877	46,1	6,81	12,14
$\text{CeErPbSi}_2\text{S}_8$	3,8	12,018	12,278	45,0	6,66	11,14
$\text{PrYPbSi}_2\text{S}_8$	27,6	1,642	1,602	16,2	2,17	3,20
$\text{PrSmPbSi}_2\text{S}_8^{**}$	-3,7	2,232	1,692	14,6	2,12	3,91
$\text{PrTbPbSi}_2\text{S}_8$	56,9	15,771	13,412	69,1	10,14	12,20
$\text{PrDyPbSi}_2\text{S}_8$	42,5	15,597	15,780	50,5	7,44	13,20
$\text{PrHoPbSi}_2\text{S}_8$	1,7	16,569	15,673	87,4	12,92	13,20
$\text{PrErPbSi}_2\text{S}_8$	0,1	12,878	13,074	45,6	6,76	12,20

$^{**} \chi_0 = 6,87 \times 10^{-4}; 12,05 \times 10^{-4}; 2,87 \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль}$ для $\text{LaSmPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{CeSmPbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{PrSmPbSi}_2\text{S}_8$ відповідно.

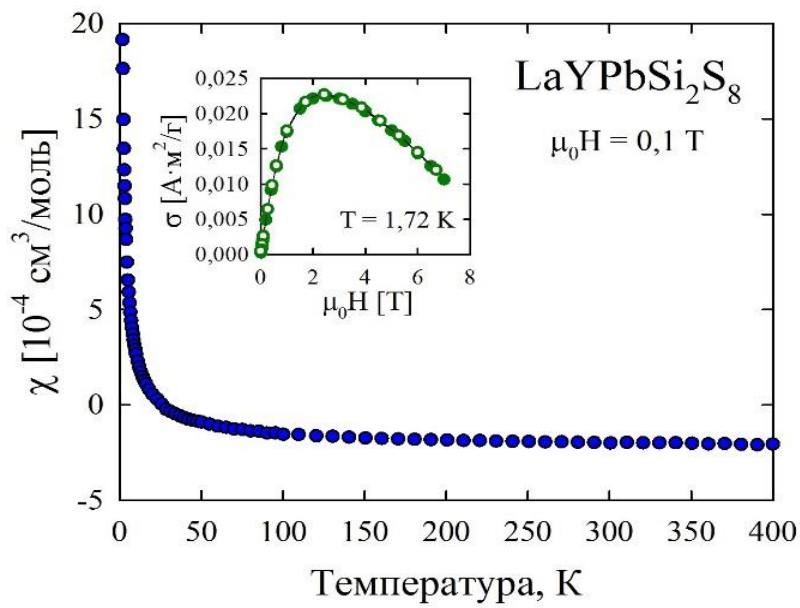


Рис. 4.13. Температурна залежність магнітної сприйнятливості для LaYPbSi₂S₈

Вставка: залежність намагніченості за температури 1,72 К.

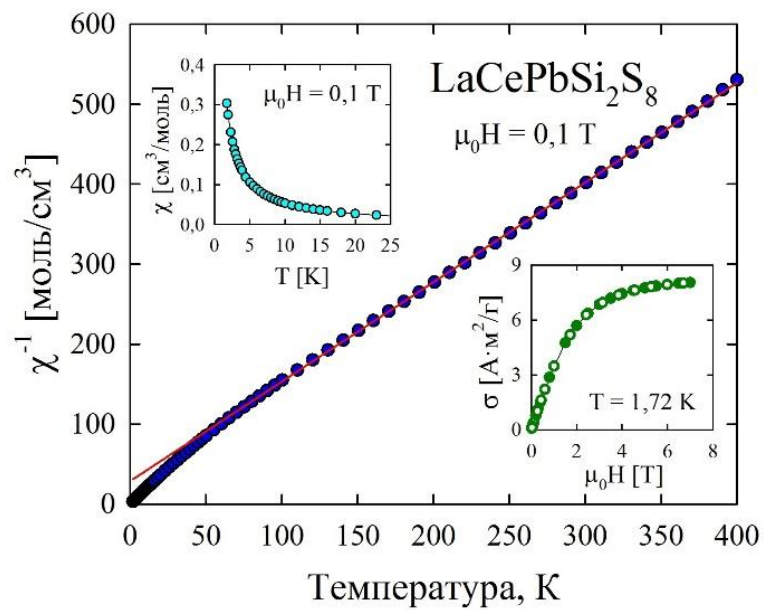


Рис. 4.14. Температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості для LaCePbSi₂S₈

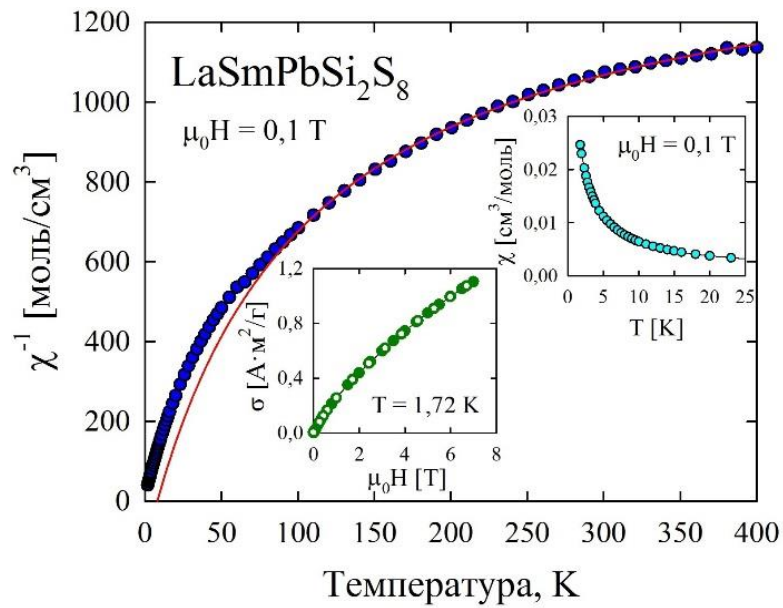


Рис. 4.15. Температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості для $\text{LaSmPbSi}_2\text{S}_8$

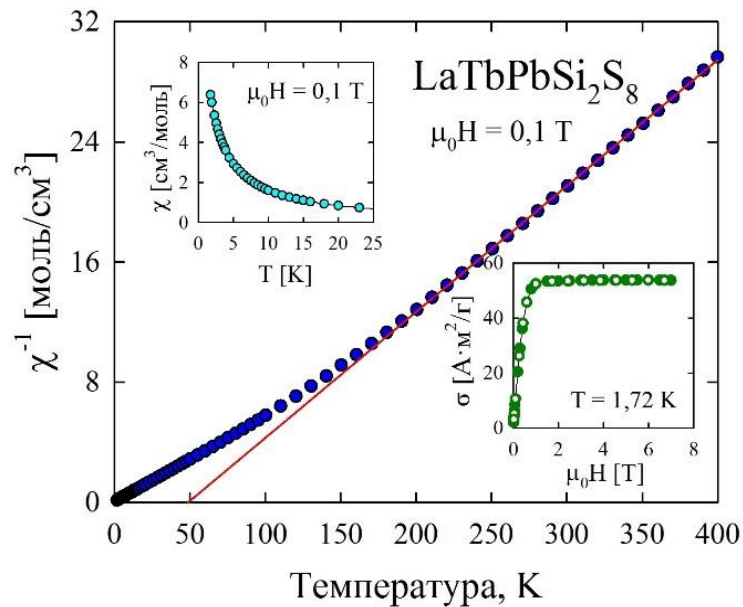


Рис. 4.16. Температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості для $\text{LaTbPbSi}_2\text{S}_8$

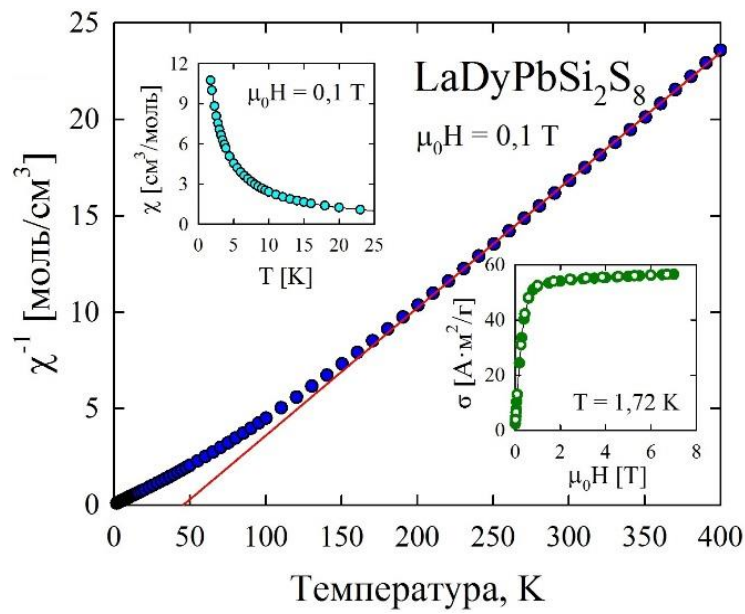


Рис. 4.17. Температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості для $\text{LaDyPbSi}_2\text{S}_8$

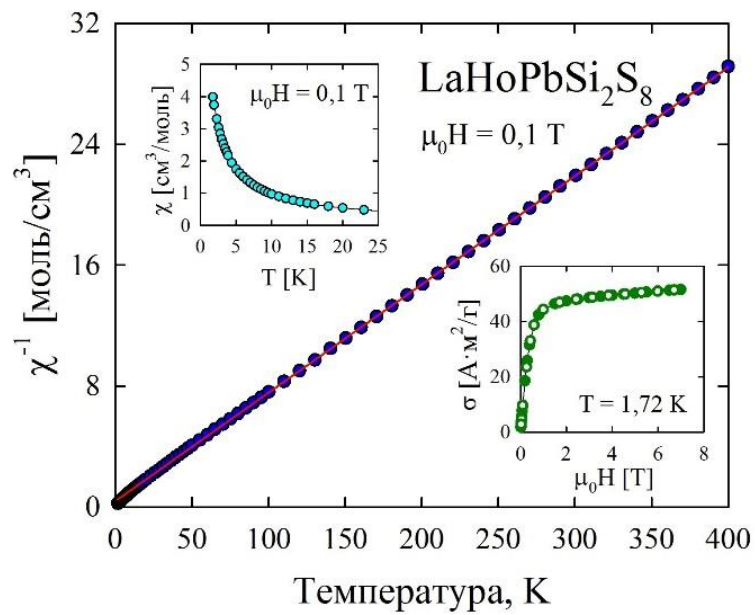


Рис. 4.18. Температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості для $\text{LaHoPbSi}_2\text{S}_8$

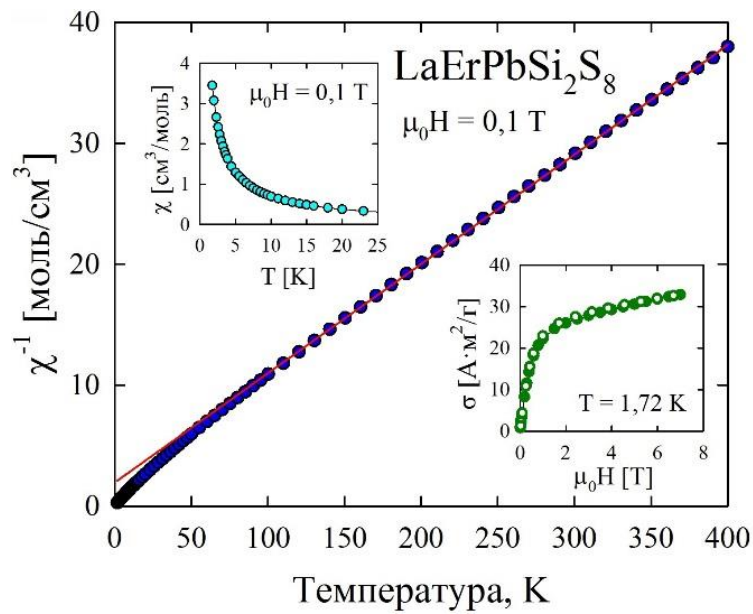


Рис. 4.19. Температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості для LaErPbSi₂S₈

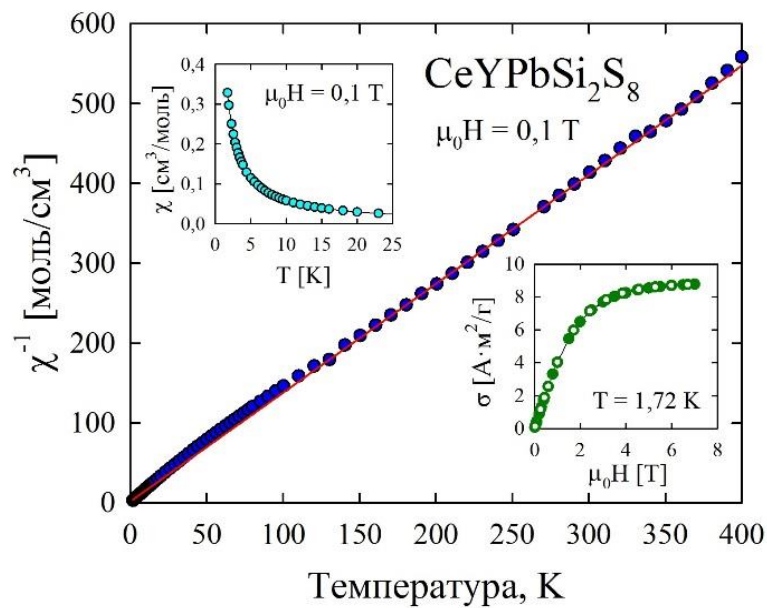


Рис. 4.20. Температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості для CeYPbSi₂S₈

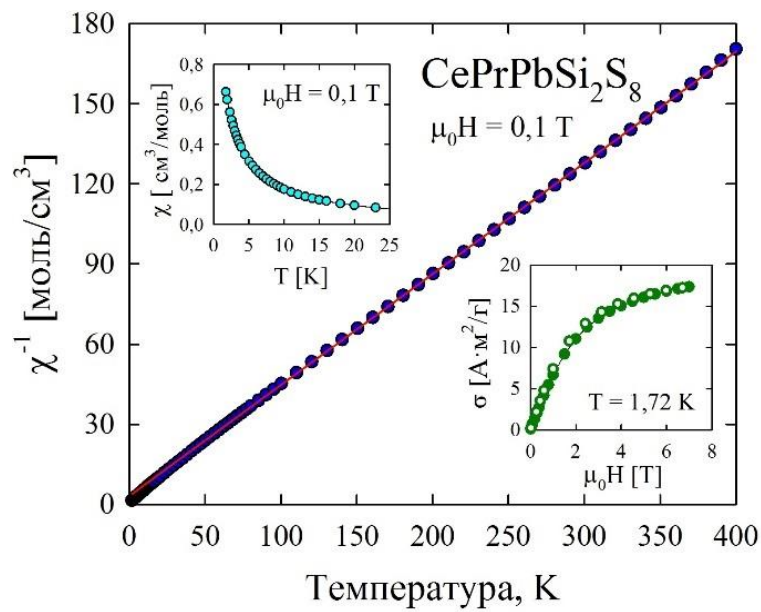


Рис. 4.21. Температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості для CePrPbSi₂S₈

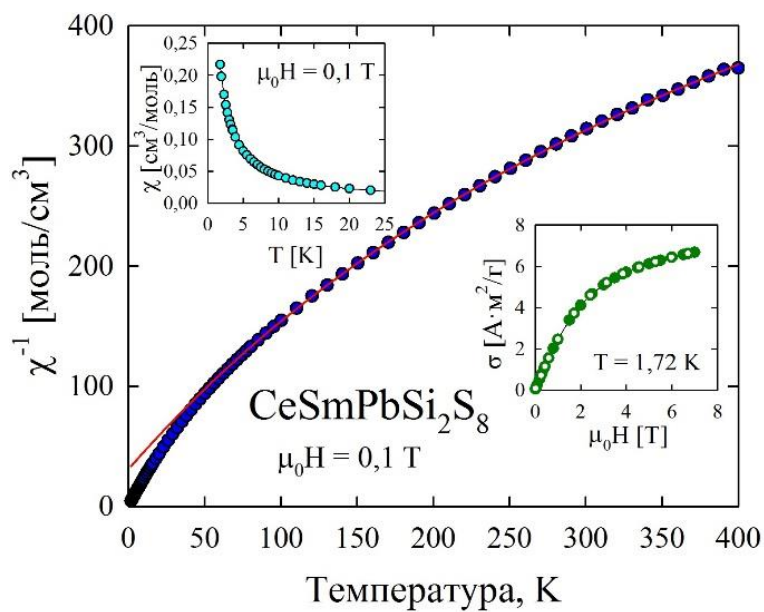


Рис. 4.22. Температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості для CeSmPbSi₂S₈

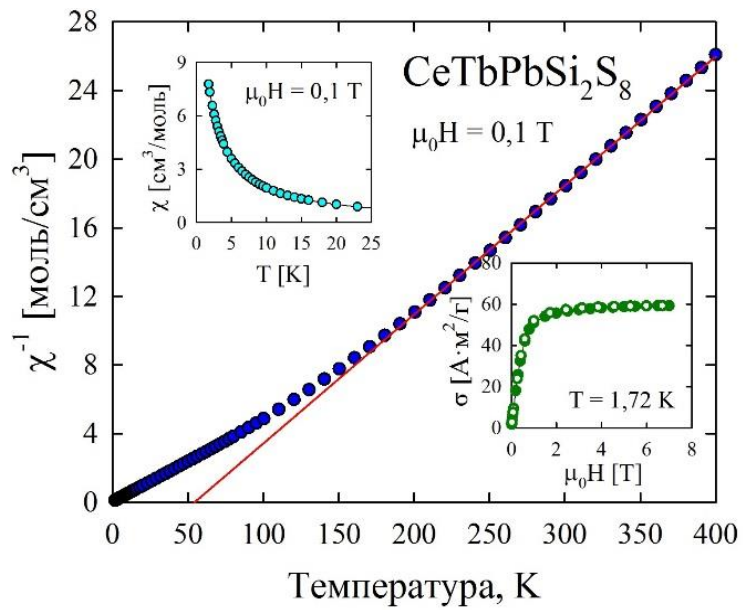


Рис. 4.23. Температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості для $\text{CeTbPbSi}_2\text{S}_8$

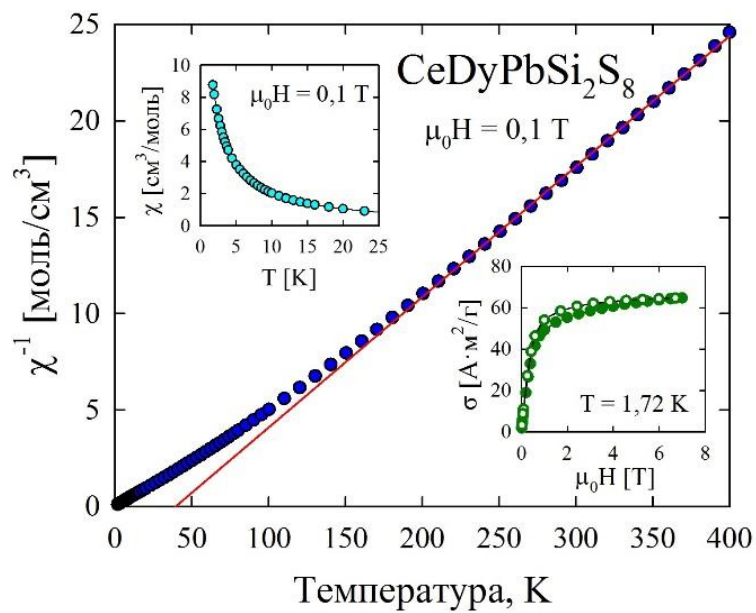


Рис. 4.24. Температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості для $\text{CeDyPbSi}_2\text{S}_8$

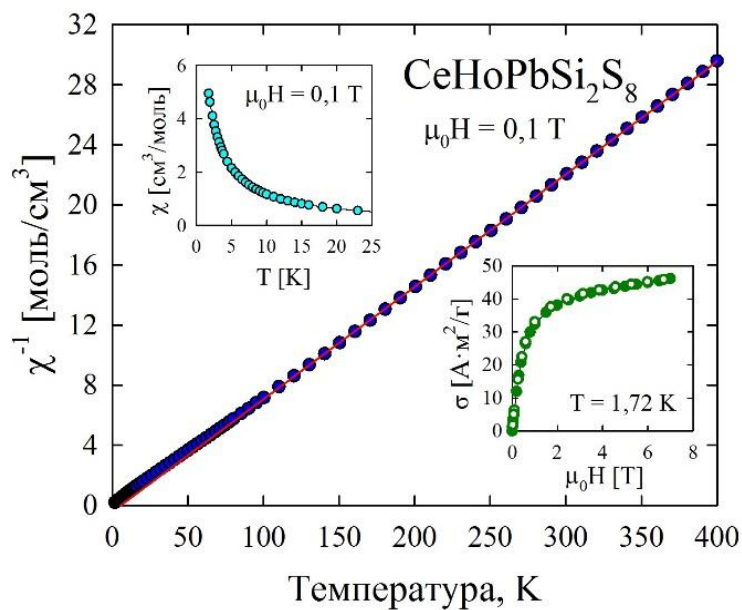


Рис. 4.25. Температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості для CeHoPbSi₂S₈.

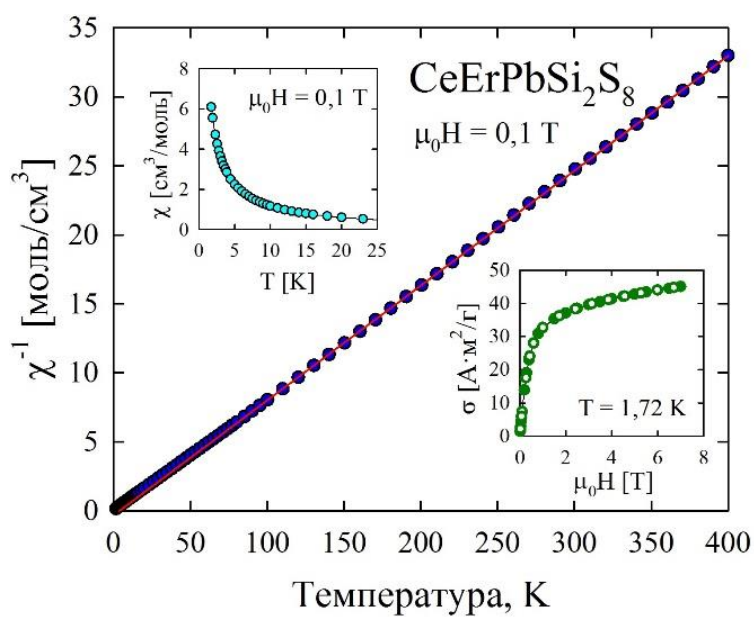


Рис. 4.26. Температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості для CeErPbSi₂S₈

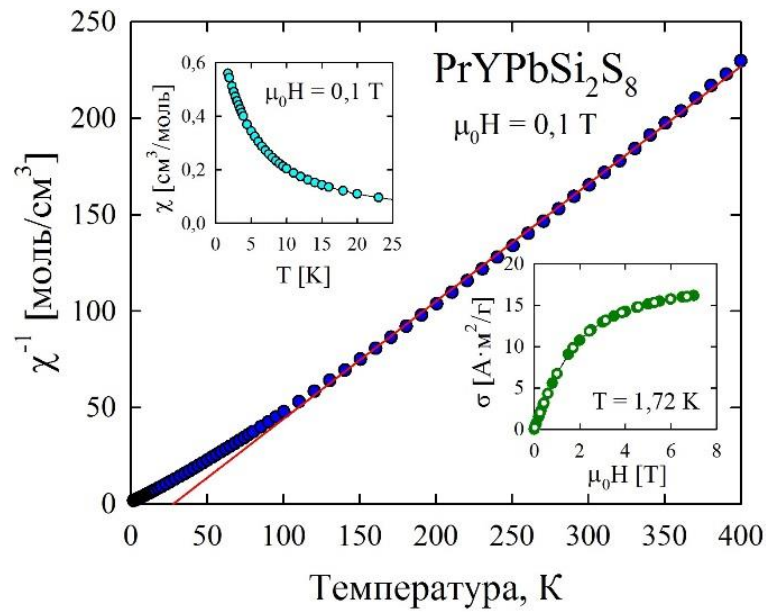


Рис. 4.27. Температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості для $\text{PrYPbSi}_2\text{S}_8$

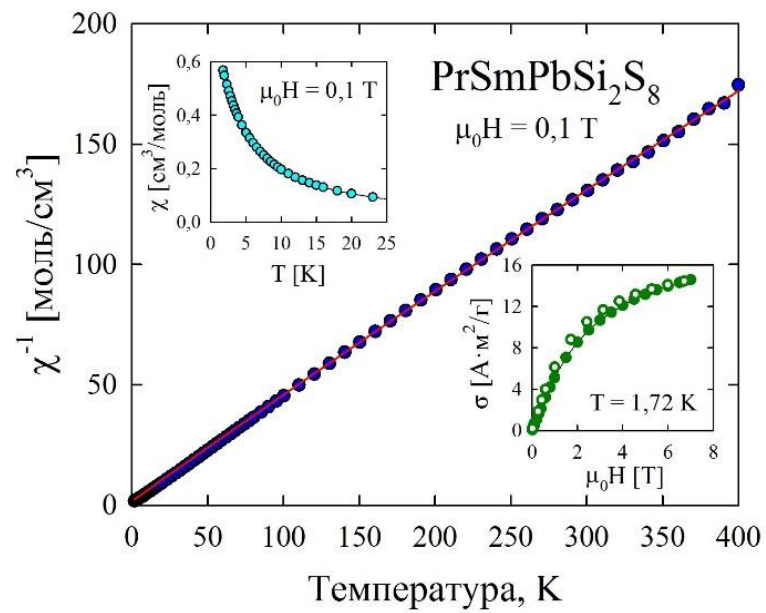


Рис. 4.28. Температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості для $\text{PrSmPbSi}_2\text{S}_8$.

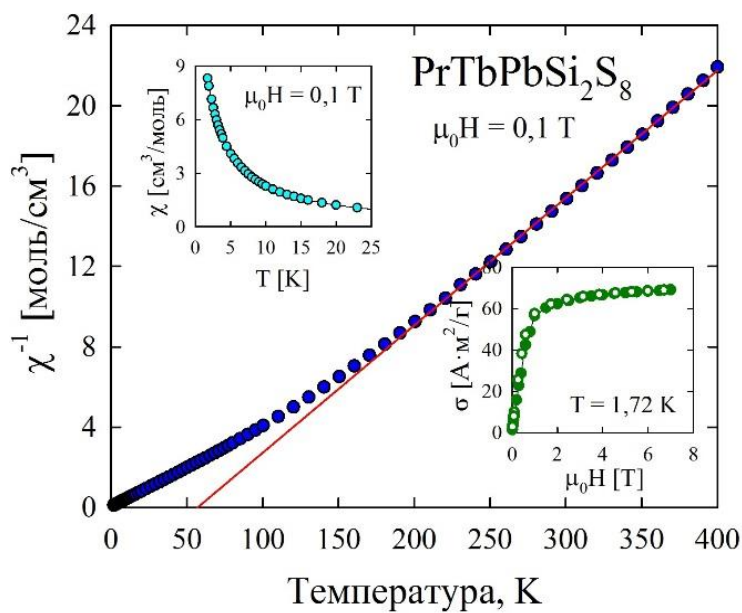


Рис. 4.29. Температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості для $\text{PrTbPbSi}_2\text{S}_8$

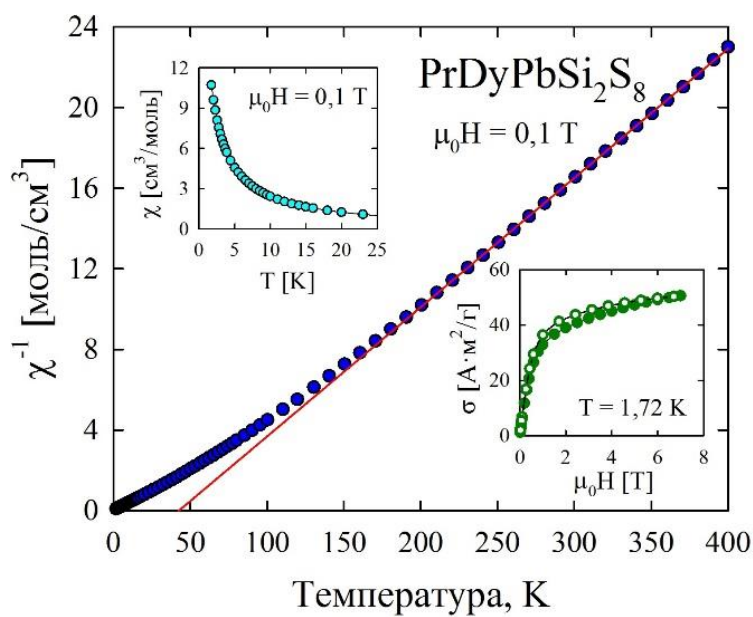


Рис. 4.30. Температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості для $\text{PrDyPbSi}_2\text{S}_8$

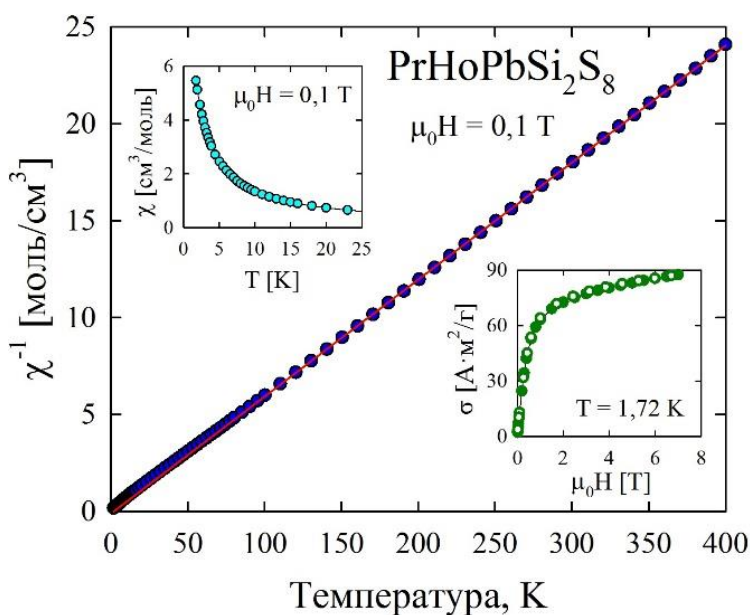


Рис. 4.31. Температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості для $\text{PrHoPbSi}_2\text{S}_8$.

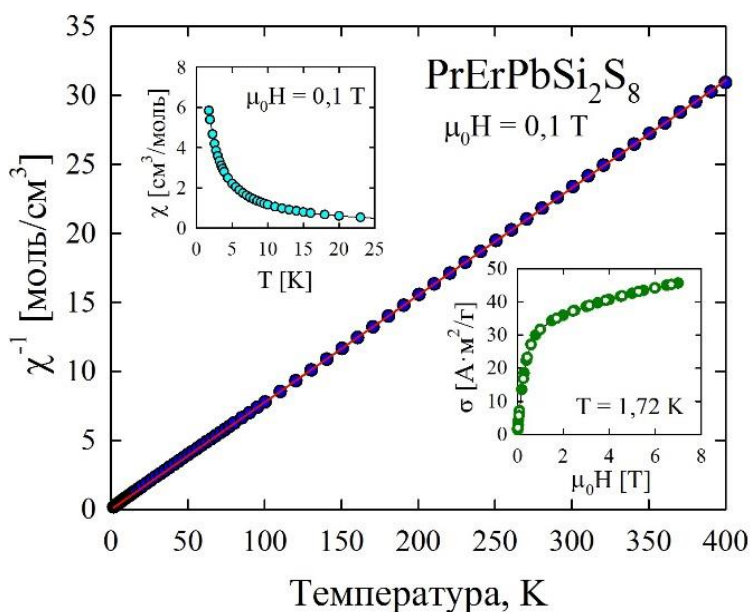


Рис. 4.32. Температурна залежність оберненої молярної магнітної сприйнятливості для $\text{PrErPbSi}_2\text{S}_8$.

Верхні вставки: залежності магнітної сприйнятливості від температури.
Нижні вставки: залежності намагніченості від напруженості поля за температури 1,72 К. Збільшення та зменшення магнітного поля представлено зафарбованими та незафарбованими символами відповідно.

На рис. 4.13-4.32 наведено узагальнені магнітні характеристики, отримані для La-вмісних халькогенідів. На рис. 4.13 представлено температурну залежність молярної магнітної сприйнятливості для

LaYPbSi₂S₈. Халькогенідна фаза проявляє слабкі діамагнітні властивості, які дещо приглушені за низьких температур присутністю незначної кількості невизначених магнітних домішок, можливо «слідів» інших РЗМ.

У випадку всіх інших La-вмісних халькогенідів (рис. 4.14-4.19), результати експерименту підтверджують їх сильні парамагнетичні властивості. Температурну залежність магнітної сприйнятливості халькогенідних фаз LaR'PbSi₂S₈ (за виключенням LaSmPbSi₂S₈) можна описати формулою Кюрі-Вайса $\chi = \frac{C}{T - \Theta}$. Основні характеристики магнітної сприйнятливості халькогенідних фаз LaR'PbSi₂S₈ систематизовані в таблиці 4.20.

Обернена магнітна сприйнятливість халькогеніду LaSmPbSi₂S₈ є криволінійною у всьому досліджуваному температурному інтервалі (рис. 4.15). Вище температури 100 К її магнітна сприйнятливість описується модифікованою формулою Кюрі-Вайса $\chi(T) = \frac{C}{T - \Theta} + \chi_0$. Для усіх халькогенідів LaR'PbSi₂S₈, (за виключенням LaYPbSi₂S₈) характерною є наявність значних магнітних моментів. Проте в дослідженому інтервалі температур не спостерігається магнітного впорядкування. Це підтверджується однотипним характером температурної залежності магнітної сприйнятливості за низьких температур (верхні вставки), а також парамагнітно-подібною поведінкою намагніченості за температури 1,72 К в магнітному полі до 7 Т (нижні вставки).

На рис. 4.20-4.26. та рис. 4.27-32 представлено магнітні характеристики халькогенідів CeR'PbSi₂S₈ і PrR'PbSi₂S₈ відповідно. Для халькогенідних фаз із Ітрієм магнетизм виникає виключно у випадку присутності Ce або Pr.

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 монокристальних 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 КЧ = 4. Ці атоми із атомами Сульфуру утворюють практично симетричні тетраедри.

3. Вперше встановлено існування двадцяти одного ряду неперервних твердих розчинів $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Y}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Sm}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Tb}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Dy}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Ho}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Er}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Y}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Sm}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Tb}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Dy}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Ho}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Er}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Y}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Sm}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Tb}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Dy}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Ho}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Er}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ 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 $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{PЗМ}$) в ряду $\text{Tb} - \text{Y} - \text{Er}$ практично не змінюються. У випадку, коли у статистичній суміші, що заселяє ПСТ $18e$, міститься менша кількість РЗМ з більшим іонним радіусом параметр елементарної комірки c сульфідних фаз $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Tb}, \text{Y}, \text{Er}$) 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 $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Tb}, \text{Y}, \text{Er}$). 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 $\text{LaYPbSi}_2\text{S}_8$) 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 властивості синтезованих халькогенідів є адитивними величинами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Hulliger F. Jr., Hull G. W. Superconductivity in rocksalt-type compounds. *Solid State Com.* 1970. Vol. 8. P. 1379-1382.
2. Adolphe C. Contriburion a l'etude d'un groupe de sulfures isostructuraux de terres rares et d'yttrium de type: Y_5S_7 et FeY_4S_7 . *Annali di Chimica*. 1965. Vol. 10. P. 271-297.
3. Schleid Th. Crystal structure of D- Y_2S_3 and Y_2OS_2 . *J. Solid State Inorg. Chem.* 1992. Vol. 29. P. 1015-1028.
4. Range K. J., Leeb R. Hochdruckmodifikationen der Lanthaniden (III) sulfide Ln_2S_3 ($Ln = Lu-Ho, Y$) mit U_2S_3 -Struktur. *Z. Naturforsch.* 1975. Bd. 30. S. 889-895.
5. Webb A. W., Hall H. N. High-Pressure Synthesis of Rare Earth Polysulfides. *Inorg. Chem.* 1970. Vol. 9. P. 1084-1090.
6. Iandelli A. Sui monocalcogenuri del lantanio, cerio, praseodimio e neodimio. *Gazzetta Chimica Italiana*. 1955. Vol. 85. P. 881-887.
7. Basancon P., Adolphe C., Flahaut J., Laruelle P. Sur les varietes α et β des sulfures L_2S_3 des terres rares. *Mat. Res. Bull.* 1969. Vol. 4. P. 227-238.
8. Schleid Th., Lissner F. Einkristalle von A- Nd_2S_3 , U- Ho_2S_3 , D- Er_2S_3 und E- Lu_2S_3 durch Oxidation reduzierter Chloride der Lanthanide mit Schwefel. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1992. Vol. 615. P. 19-26.
9. Mauricot R., Gressier P., Evain M., Brec R. Comparative study of some rare earth sulfides: doped γ -[A] M_2S_3 ($M = La, Ce$ and Nd , $A = Na, K$ and Ca) and undoped γ - M_2S_3 ($M = La, Ce$ and Nd). *J. Alloys Compd.* 1995. Vol. 223. P. 130-138.
10. Елисеев А. А., Успенская С. И., Федоров А. А. Изучение морфологии и симметрии кристаллов β - M_2S_3 . *Журнал неорг. химии*. 1970. Том 15. С. 2008-2010.
11. Елисеев А. А., Толстова В. А., Кузьмичева Г. М. Полисульфиды редкоземельных элементов. *Журнал неорг. химии*. 1978. Том 23(12). С. 3171-3180.

12. Елисеев А. А., Успенская С. И., Калганова Т. А. О природе фазы $\text{NdS}_{2\pm x}$ и твердого раствора на основе дисульфида неодима. *Журнал неор. химии*. 1972. Том 17(9). С. 2340-2344.
13. Doert T., Graf C., Lauxmann P., Schleid Th. $\text{LaS}_{1.9}$, $\text{CeS}_{1.9}$, $\text{PrS}_{1.9}$, $\text{NdS}_{1.9}$, and $\text{GdS}_{1.9}$: Five new Lanthanide Polysulfides – Synthesis, Crystal Structures and their Structural Relationship to the ZrSSi Type. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2007. Vol. 633. P. 2719-2724.
14. Елисеев А. А., Успенская С. И., Федоров А. А. О кристаллической структуре дисульфида неодима. *Журнал неор. химии*. 1971. Том 16(6). С. 1485-1488.
15. Hulliger F., Stucki F. Lattice Distortions in Terbium Chalcogenides and Pnictides. *Zeitschrift für Physik*. 1978. Bd. 31. S. 391-393.
16. Adolphe C., Laruelle P. Structure cristalline de FeHo_4S_7 et de certains composés isotypes. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* 1968. Vol. 91. P. 219-232.
17. Schleid Th. Neue Sesquisulfide der Lanthanoide im U_2S_3 -Typ: Tb_2S_3 und Dy_2S_3 . *Z. Naturforsch.* 1992. Bd. 47(1). S. 45-50.
18. Орлова И. Г., Елисеев А. А. Физико-химическое исследование взаимодействия серы с тербия. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1983. Том 28(1). С. 65-68.
19. Palazzi M., Jaulmes S. Affinement de la structure cristalline de Eu_3S_4 . *Mat. Res. Bull.* 1978. Vol. 13. P. 1153-1155.
20. Кузмичева Г. М., Елисеев А. А., Орлова И. Г., Мухин Б. В. Рентгеноструктурное исследование полисульфидов тербия. *Журнал неор. химии*. 1983. Том 28. С. 1337-1339.
21. Bruzzone G. Structural and magnetic properties of MX compounds formed between Ho and the group V and VI metalloids. *Atti della Accademia nazionale dei Lincei*. 1961. Vol. 30. P. 208-213.
22. White J. G., Yocom P. N., Lerner S. Structure Determination and Crystal Preparation of Monoclinic Rare Earth Sesquisulfides. *Inorg. Chem.* 1967. Vol. 6(10). P. 1872-1875.

23. Eatough N. L., Webb A. W., Hall H. T. High-Pressure Th_3P_4 -Type Polymorphs of Rare Earth Sesquichalcogenides. *Inorg. Chem.* 1969. Vol. 8. P. 2069-2071.
24. Vereshchagin L. F., Eliseev A. A., Kuz'micheva G. M. The crystal symmetry of the high pressure modification of lanthanum sulphide β' - La_2S_3 . *Russ. J. Inorg. Chem.* 1975. Vol. 20. P. 1466-1469.
25. Zachariasen W. H. Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements. VI. The Ce_2S_3 – Ce_3S_4 Type of Structure. *Acta Cryst.* 1949. Vol. 2. P. 57-60
26. Benazeth S., Guittard M., Flahaut J. Dimorphisme et structure du disulfure de lanthane LaS_2 . *J. Solid State Chem.* 1981. Vol. 37. P. 44-48.
27. Dugué J., Carré D., Guittard M. Structure Cristalline du Polysulfure de Lanthane LaS_2 . *Acta Cryst. B.* 1978. Vol. 34. P. 403-406.
28. Zachariasen W. H. Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements. I. New Structure Types. *Acta Cryst.* 1948. Vol. 1. P. 265-268.
29. Schleid Th., Lauxmann P. Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen von Ce_2S_3 im A- und C-Typ. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999. Vol. 625. P. 1053-1055.
30. Yanagisawa Y., Kanamaru F., Kume S. Structure of Orthorhombic CeS_2 Prepared at 1773 K and 5.5 GPa. *Acta Cryst. B.* 1979. Vol. 35. P. 137-139.
31. Marsh R. E., Herbstein F. H. Some Additional Changes in Space Groups of Published Crystal Structures. *Acta Cryst. B.* 1983. Vol. 39. P. 280-287.
32. Лякишев Н. П., Банных О. А., Рохлин Л. Л. и др. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 т.: Т.1. Под редакцией Н. П. Лякишева. Москва: Машиностроение. 1996. 992 с.
33. Massalsky T. B. Binary Alloy Phase Diagrams. American Society for Metals. Metal Park. OH 4407. 1986. Vol. 1-3.
34. Dernier P. D., Bucher E., Longinotti L. D. Temperature Induced Symmetry Transformation in the Th_3P_4 Type Compounds La_3S_4 , La_3Se_4 , Pr_3S_4 and Pr_3Se_4 . *J. Solid State Chem.* 1975. Vol. 15. P. 203-207.
35. Schleid T., Lissner F. A- Pr_2S_3 , D- Ho_2S_3 und E- Yb_2S_3 : Synthese und Einkristalluntersuchungen. *Z. Naturforsch. B.* 1996. Vol. 51. P. 733-738.

36. Demoncey P., Khodadad P. Combinaisons des composés d'uranium UX et U_3X_4 ($X = S, Se, Te$) avec les sulfures, sélénures et tellures de lanthanides, d'yttrium et de scandium. *Annali di Chimica*. 1970. Vol. 5. P. 341-356.
37. Auxmann P., Strobel S., Schleid Th. Einkristalle von $CuPrS_2$ im A- und Pr_2S_3 im C-Typ bei Versuchen zur Synthese ternärer Kupfer (I) – Praseodym (III) – Sulfide. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002. Vol. 628. P. 2403-2408.
38. Tamazyan R., Arnold H., Molchanov V. N., Kuz'micheva G. M. Contribution to the crystal chemistry of rare-earth chalcogenides. II. The crystal structure and twinning of rare-earth disulfide PrS_2 . *Z. Kristallogr.* 2000. Vol. 215. P. 272-277.
39. Iandelli A. Über einige Verbindungen des Samariums vom NaCl – Typ. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1956. Bd. 288. S. 81-86.
40. Heim H., Bärnighausen H. Die Kristallstruktur von Trisamariumtetrasulfid, eine allgemeine kristallchemische Betrachtung über den Th_3P_4 -Typ und eine Diskussion über den ungewöhnlichen Valenzzustand des Samariums im Sm_3S_4 . *Acta Cryst. B*. 1978. Vol. 34. P. 2084-2092.
41. Lissner F., Schleid Th. Über Sulfide und Oxidsulfide des Samariums. *Z. Naturforsch.* 1992. Vol. 47(11). P. 1614-1620.
42. Подберезская Н. В., Кожемяк Н. В., Голубева Л. Г. Определение кристаллических структур $\gamma-La_2S_3$ и $\gamma-Sm_2S_3$. Соотношение структур Th_3P_4 и циркона. *Журнал структурной химии*. 1979. Том 20. С. 1092-1095.
43. Tamazyan R., Arnold H., Molchanov V.N., Kuz'micheva G. M., Vasil'eva I. G. Contribution to the crystal chemistry of rare earth chalcogenides. III. The crystal structure and twinning of $SmSi_{1.9}$. *Z. Kristallogr.* 2000. Vol. 215. P. 346-351.
44. Mateew P. Measurements of opto-magnetic interactions in GdS with a SQUID-magnetometer at low magnetic fields. *Solid State Com.* 1979. Vol. 31. P. 1009-1010.
45. Peshev P., Bliznakov G., Toshev A. On the preparation and some physical properties of gadolinium sesquisulphide and gadolinium monosulphide. *J. Less Common Metals*. 1968. Vol. 14. P. 379-386.

46. Yaguchi K. Crystallographic and Magnetic Properties of Gd_3S_4 and Gd_3Se_4 . *J. Physical Society of Japan*. 1967. Vol. 22. P. 673-674.
47. Schleid Th. Das System Na_zGdClH_x/S . II. Einkristalle von Gd_2S_3 im U_2S_3 -Typ. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1990. Vol. 590. P. 111-119.
48. Елисеев А. А., Гризик А. А., Толстовка В. А. Система $Gd - S$. *Журнал неорг. химии*. 1975. Том 20(5). С.
49. Tao L. J., Torrance J. B., Holtzberg F. Magnetic and structural transitions in NdS , DyS and ErS . *Solid State Com.* 1974. Vol. 15. P. 1025-1029.
50. Adolphe C., Guittard M., Laruelle P. Sur une serie de sulfures isostructuraux de terres rares: L_5S_7 et ML_4S_7 . *C. R. Acad. Sci.* 1964. Vol. 258. P.4773-4775.
51. Meetsma A., Wiegers G. A., Haange R. J., de Boer J. L., Boom G. Structure of Two Modifications of Dysprosium Sesquisulfide, Dy_2S_3 . *Acta Cryst. C*. 1991. Vol. 47. P. 2287-2291.
52. Ballestracci R. Combinaisons sulfurée de terres rares et d'argent de type Th_3P_4 . *C. R. Acad. Sci.* 1966. Vol. 262. P.1155-1156.
53. Ярембаш Е. И., Елисеев А. А. Халькогениды редкоземельных металлов. Москва: Наука. 1975. 258 с.
54. Лякишев Н. П., Банных О. А., Рохлин Л. Л. и др. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 т.: Т.2. Под редакцией Н. П. Лякишева. Москва: Машиностроение. 1996. 1024 с.
55. Marcon J. P., Pascard R. Sulfures et seleniures superieurs de plutonium et des lanthanides. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966. Vol. 28(11). P. 2551-2560.
56. Schleid Th., Weber F. A. $C-Gd_2S_3$ und $C-Tb_2S_3$: Darstellung und Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1998. Vol. 624. P. 557-558.
57. Eliseev A. A., Orlova I. G., Martynova L. F., Pechennikov A. V., Cherchernikov V. I. Paramagnetism of some terbium chalcogenides. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1987. Vol. 23(12). P. 1833-1835.
58. Geller S. Refinement of the Crystal Structure of Co_9S_8 . *Acta Cryst.* 1962. Vol. 15. P. 1195-1198.

59. Knop O., Reid K., Sutarno G., Nakagawa Y. Chalkogenides of the transition elements. VI. X-Ray, neutron, and magnetic investigation of the spinels Co_3O_4 , NiCo_2O_4 , Co_3S_4 , and NiCo_2S_4 . *Canadian Journal of Chemistry*. 1968. Vol. 46. P. 3463-3476.
60. Кузнецов В. Г., Соколова М. А., Палкина К. К., Попова З. В. Система кобальт – сера. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1965. Том 1(5). С. 675-689.
61. Elliot N. Interatomic Distances in FeS_2 , CoS_2 and NiS_2 . *J. Chem. phys.* 1960. Vol. 33. P. 903-905.
62. Fleet M. E. The crystal structure of heazlewoodite, and metallic bonds in sulfide minerals. *American Mineralogist*. 1977. Vol. 62. P. 341-345.
63. Line G., Huber M. Etude radiocristallographique a haute temperature de la phase non stoechiometrique $\text{Ni}_{3+x}\text{S}_2$. *C. R. Acad. Sci.* 1963. Vol. 256. P. 3118-3120.
64. Fleet M. E. The Crystal Structure of $\alpha\text{-Ni}_7\text{S}_6$. *Acta Cryst. B*. 1972. Vol. 28. P. 1237-1241
65. Fleet M. E. Structure of Godlevskite, Ni_9S_8 . *Acta Cryst. C*. 1987. Vol. 43. P. 2255-2257.
66. Grice J. D., Ferguson R. B. Crystal structure refinement of millerite $\beta\text{-NiS}$. *Canadian Mineralogist*. 1974. Vol. 12. P. 248-252.
67. Trahan J., Goodrich R. G., Watkins S. F. X-ray Diffraction Measurements on Metallic and Semiconducting Hexagonal NiS . *Physical Review. B*. 1970. Vol. 2. P. 2859-2863.
68. Collin G., Chavant C., Comès R. Structure and Planar Faults in the Defective NiAs -Type Compound $\text{Ni}_{17}\text{S}_{18}$. *Acta Cryst. B*. 1983. Vol. 39. P. 289-296.
69. Кеслер Я. А., Смирнов С. Г., Похолок К. В., Витинг Б. Н. Особенности электронной структуры тиошпинелей Co и Ni . *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1991. Том 27(6). С. 977-980.
70. Keer P. F., Holmes R. J., Knox M. S. Lattice constants in the pyrite group. *American Mineralogist*. 1945. Vol. 30. P.

71. Schönberg N. The tungsten carbide and nickel arsenide structures. *Acta Metallurgica*. 1954. Vol. 2(3). P. 427-432.
72. Black S. N., Jefferson D. A., Henderson P. An electron-optical study of nickel monosulfide. *J. Solid State Chem.* 1984. Vol. 53(1). P.76-86.
73. Campbell A. J., Heinz D. L. Equation of state and high pressure phase transition of NiS in the NiAs structure. *J. Phys. Chem. Solids*. 1993. Vol. 54(1). P.5-7.
74. Sowa H., Ahsbahs H., Schmitz W. X-ray diffraction studies of millerite NiS under non-ambient conditions. *Phys. Chem. Minerals*. 2004. Vol. 31. P. 321-327.
75. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. Москва: Наука, 1975. 192 с.
76. Караханова М. И., Пашинкин А. С., Новоселова А. В. О диаграмме плавкости олово – сера. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1966. Том 2(6). С. 991-996.
77. Del Bucchia S., Jumas J. C., Maurin M. Contribution à l'Etude de Composés Sulfurés d'Etain (II): Affinement de la Structure de SnS. *Acta Crystallogr. B*. 1981. Vol. 37. P. 1903-1905.
78. Schnering H. G., Wiedemeier H. The high temperature structure of β -SnS and β -SnSe and the B16-to-B33 type λ -transition path. *Z. Kristallogr.* 1981. Bd. 156. S. 143-150.
79. Mootz D., Kunzmann R. Die Kristallstruktur von Sn_2S_3 , einer dritten Phase im System Zinn- Schwefel. *Acta Cryst.* 1962. Vol. 15. P. 913.
80. Guenter J. R., Oswald H. R. Neue polytype Form von Zinn(IV)-sulfid. *Naturwissenschaften*. 1968. Bd. 55. S. 177.
81. Pałosz B., Steurer W., Schulz H. Refinement of SnS_2 Polytypes 2H, 4H and 18R. *Acta Crystallogr. B*. 1990. Vol. 46. P.449-455.
82. Whitehouse C. R., Balchin A. A. The effect of powdering on the polytypic crystal structures of tin disulphide. *J. Mater. Sci.* 1979. Vol. 14. P. 2516-2519.

83. Arora S. K., Patel D. H., Agarwal M. K. Microtopographical Characterization of Vapour-grown SnS_2 Single Crystals *Cryst. Res. Technol.* 1993. Vol.28. P. 623-627.
84. Huifang L., Chang L. Y. Phase relations in systems of tin chalcogenides *J. Alloys Compd.* 1992. Vol. 185(1). P. 183-190.
85. Julien-Pouzoi M., Jaulmes S. Structure du pentasulfure de disamarium et d'étain. *Acta Cryst. B.* 1979. Vol. 35. P. 2672-2674.
86. Личманюк О. С., Гулай Л. Д., Олексюк І. Д. Дослідження систем $\text{Y}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ та $\text{Y}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se} - \text{SiSe}_2$ при 870 К. *Науковий Вісник ВДУ. Хім. науки.* 2006. № 4. – С. 118-124.
87. Daszkiewicz M., Gulay L. D., Ruda I. R., Marchuk O. V., Pietraszko A. La_2SiS_5 . *Acta Cryst. E.* 2007. Vol. 63. P. i197.
88. Gauthier G., Jobic S., Evain M., Koo H. J., Whangbo M. H., Fouassier C., Brec R. Syntheses, Structures and Optical Properties of Yellow Ce_2SiS_5 , $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$ and $\text{Ce}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$ Materials. *Chemistry of Materials.* 2003. Vol. 15. P. 828-837.
89. Eliseev A. A., Kuzmichyeva G. M. Phase Equilibrium and Crystal Chemistry in Rare Earth Ternary Systems with Chalcogenide Elements. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 1990. Vol. 13(89). P. 191-281.
90. Gulay L. D., Daszkiewicz M., Lychmanyuk O. S., Pietraszko A. The crystal structure of the $\text{R}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}$ and Sm) compounds. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 453. P. 197-202.
91. Hatscher S. T., Urland W. Synthesis, structure, and magnetic behaviour of a new gadolinium thiosilicate: $\text{Gd}_4(\text{SiS}_4)_3$. *J. Solid State Chem.* 2003. Vol. 172. P. 417-423.
92. Michelet A., Mazurier A., Collin G., Laruelle P., Flahaut J. Etude structurale des systèmes $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$. *J. Alloys Compd.* 1975. Vol. 13. P. 65-76.
93. Hatscher S. T., Urland W. Kristallstruktur und magnetische Eigenschaften eines neuen Thiosilicats des Terbiums: $\text{Tb}_4(\text{SiS}_4)_3$. *Zeitschrift Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002. Vol. 628. P. 1673-1677.

94. Michelet A., Flahaut J. Chimie minerale. Sur de nouvelles familles de composees formes par les sulfures des terres rares avec le sulfure de germanium ou le sulfure de silicium. *C. R. Acad. Sci.* 1969. Vol. 268. P. 326-329.
95. Hatscher S. T., Urland W. Dysprosium thiosilicate, $Dy_4(SiS_4)_3$. *Acta Cryst. E*. 2002. Vol. 58. P. i74-i75.
96. Lychmanyuk O. S., Gulay L. D., Olekseyuk I. D., Stępień-Damm J., Daszkiewicz M., Pietraszko A. Investigation of the $Ho_2X_3 - Cu_2X - ZX_2$ ($X = S, Se; Z = Si, Ge$) systems. *Polish J. Chem.* 2007. Vol. 81. P. 353-367.
97. Jaulmes S. Structure Cristalline du Sulfure d'Etain et de Lanthane, La_2SnS_5 . *Acta Cryst. B*. 1974. Vol. 30. P. 2283-2285.
98. Guittard M., Julien-Pouzol M., Jaulmes S., Lavenant C. Systemes $Ln_2X_3-SnX_2$ ($Ln =$ terres rares et $X = S$ ou Se) Composés Ln_2SnS_5 , définition et étude structurale. *Mat. Res. Bull.* 1976. Vol. 11. P. 1073-1080.
99. Daszkiewicz M., Gulay L. D., Shemet V. Ya. Crystal architecture of R_2SnS_5 ($R = Pr, Nd, Gd$ and Tb): crystal structure relationships in chalcogenides. *Acta Cryst. B*. 2008. Vol. 64. P. 172-176.
100. Merlini M., Hanfland M., Gemmi M., Huotari S., Simonelli L., Strobel P. Fe^{3+} spin transition in $CaFe_2O_4$ at high pressure. *American Mineralogist*. 2010. Vol. 95. P. 200-203.
101. Collin G., Laruelle P. Structure cristalline du sulfure $La_2Fe_2S_5$. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971. Vol. 94. P. 113-117.
102. Besrest F., Collin G. Structure de $La_2Fe_2S_5$ et de $La_2Fe_{1,87}S_5$. *J. Solid State Chem.* 1977. Vol. 21. P. 161-170.
103. Collin G., Laruelle P. Structure de $La_6Cu_2Si_2S_{14}$. *Mat. Res. Bull.* 1971. Vol. 94. P. 175-176.
104. Collin G., Flahaut J. Structure des composees L_4MS_7 ($L = La, Ce, Pr, Nd; M = Co, Ni$) type K_2NiF_4 deforme. *J. Solid State Chem.* 1974. Vol. 9(1). P. 352-357.
105. Gulay L. D., Daszkiewicz M., Shemet V. Ya. Crystal structure of the Re_2PbS_4 ($Re = Y, Dy, Ho, Er, Tm$) compounds and a comparison with the crystal structures

of other rare earth lead chalcogenides. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008. Vol. 634(11). P. 1887-1895.

106. Patrie M., Guittard M., Pardo M. P. Systemes $L_2X_3 - PbX$ (L = lanthanides, X = S, Se, Te). *Mat. Res. Bull.* 1969. Vol. 1969(11). P. 3832-3834.

107. Aliev O. M., Khasaev G. G., Kurbanov T. Kh. Synthesis and physico-chemical study of the $Me^{2+}Ln_4S_7(Se_7)$ type compounds. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1986. Vol. 1. P. 26-28.

108 Collin G., Rouyer F., Loriers J. Cristallochimie. Sur une famille de sulfures hexagonaux de type MLn_4S_7 ou $M'_2Ln_4S_7$ dans le groupe cerique des elements des terres rares. *C. R. Acad. Sci.* 1968. Vol. 266. P. 689-691.

109. Iglesias J. E., Steinfink H. Ternary Chalcogenide compounds AB_2X_4 : The crystal structures of $SiPb_2S_4$ and $SiPb_2Se_4$. *J. Solid State Chem.* 1973. Vol. 6(1). P. 93-98.

110. Jumas J. C., Ribes M., Philippot E., Maurin M. Sur le systeme $SnS_2 - PbS$. Structure cristalline de $PbSnS_3$. *C. R. Acad. Sci.* 1972. Vol. 275. P. 269-272.

111. Baron V., Amcoff Ö., Ericsson T. Neutron powder diffraction study of the crystal and magnetic structures of Fe_2SiS_4 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. Vol. 195(1). P. 81-89.

112. Jumas J. C., Philippot E., Maurin M. Etude structurale d'un thiospinelle d'étain Fe_2SnS_4 . *Acta Cryst. B.* 1977. Vol. 33(12). P. 3850-3854.

113. Michelet A., Flahaut J. Chimie minerale. Sur les composes du type $La_6MnSi_2S_{14}$. *C. R. Acad. Sci., Ser. C.* 1969. Vol. 269. P. 1203-1205.

114. Sun Yue-Ling, Chi Yang, Guo Sheng-Ping. Synthesis and Crystal Structure of a New Quaternary Sulfide $FeSm_6Si_2S_{14}$. *Chinese J. Struct. Chem.* 2016. Vol. 35(9). P. 1369-1375.

115. Jin Z. S., Li Z. T., Du Y. R. Synthesis and the crystal structure of $La_6NiSi_2S_{14}$ and $La_6CoSi_2S_{14}$. *Yingyong Huaxue*. 1985. Vol. 2(4), P. 42-46.

116. Shi Y. F., Chen Y. K., Chen M. K., Wu L. M., Lin H., Zhou L. J., Chen L. Strongest second harmonic generation in the polar R_3MTQ_7 family: atomic

distribution induced nonlinear optical cooperation. *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27. P. 1876-1884.

117. Zhao H. J. Syntheses, crystal structures, and NLO properties of the quaternary sulfides $\text{RE}_3\text{Sb}_{0.33}\text{SiS}_7$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}$). *J. Solid State Chem.* 2015. Vol. 227. P. 5-9.

118. Zhang X., Chen W., Mei D., Zheng C., Liao F., Li Y., Lin J., Huang F. Synthesis, structure, magnetic and photo response properties of $\text{La}_3\text{CuGaSe}_7$. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 610. P. 671-675.

119. Daszkiewicz M., Marchuk O. V., Gulay L. D., Kaczorowski D. Crystal structures and magnetic properties of $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$), $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) and $\text{R}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}$) compounds. *J. Alloys Compd.* 2012. Vol. 519. P. 85-91.

120. Gulay L. D., Daszkiewicz M., Ruda I. P., Marchuk O. V. $\text{La}_2\text{Pb}(\text{SiS}_4)_2$. *Acta Cryst. C* 2010. Vol. 66. i19-i21.

121. Lee S. P., Chan T.S., Chen T. M. Novel reddish-orange-emitting $\text{BaLa}_2\text{Si}_2\text{S}_8:\text{Eu}^{2+}$ thiosilicate phosphor for LED lighting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. Vol. 7. P. 40-44.

122. Lee S. P., Huang C. H., Chan T. S., Chen T.M. New Ce^{3+} -activated thiosilicate phosphor for LED lighting-synthesis, luminescence studies and applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. Vol. 6. P. 7260-7267.

123. Lee S. P., Huang C. H., Chen T. M. $\text{CaY}_2\text{Si}_2\text{S}_8:\text{Ce}^{3+}$: a novel green-emitting thiosilicate phosphor for white light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C*. 2014. Vol. 2. P. 8925-8931.

124. Dai W., Lei Y., Zhou J., Zhao Y., Zheng Y., Xu M., Shen F. 2D photonic crystal layer assisted thiosilicate ceramic plate with red-emitting film for high quality w-LEDs. *J. Am. Cer. Soc.* 2017. Vol. 100(11). P. 5174-5185.

125. Besancon P., Laruelle P. Sur la variete alpha des sulfures de terres rares. *C. R. Acad. Sci.* 1969. Vol. 48. P. 48-53.

126. Guerin R., Guivarc'h A. Metallurgical study of Ni/Ga As contacts. I. Experimental determination of the solid portion of the Ni-Ga-As ternary phase diagram. *J. Appl. Phys.* 1989. Vol. 66(5). P. 2122-2128.

127. Palosz B., Salje E. Lattice parameters and spontaneous strain in AX_2 polytypes: CdI_2 , PbI_2 , SnS_2 and $SnSe_2$. *J. Appl. Cryst.* 1989. Vol. 22. P. 622-623.
128. Collin G., Laruelle P. Structure cristalline de $La_6MnSi_2S_{14}$. *C. R. Acad. Sci.* 1970. Vol. 270. P. 410-412.
129. Bera T. K., Iyer R. G., Malliakas C. D., Kanatzidis M. G. $Eu_3(AsS_4)_2$ and $A_xEu_{3-y}As_{5-z}S_{10}$ ($A = Li, Na$): Compounds with simple and complex thioarsenate building blocks. *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46(21). P. 8466-8468.
130. Липсон Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. Москва: Мир, 1972. 384 с.
131. Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ. Индицирование рентгенограмм. Москва: Наука, 1981. 496 с.
132. Ковба Л. М. Рентгенография в неорганической химии. Москва: Изд-во МГУ, 1991. 256 с.
133. Akselrud L., Grin Y. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* V. 47(2). 2014. P. 803-805.
134. Sheldrick G. M. SHELXL-2014/7: A Program for Structure Refinement. University of Göttingen, Göttingen, Germany, 2014.
135. Sheldrick G. M. Program for Crystal Structures Refinement. *University of Göttingen, Germany*. 1997. 215 p.
136. Spek A. L. PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool . *Utrecht University, Utrecht, The Netherlands*. 2007. 57 p.
137. Вест А. Химия твердого тела. теория и приложения: В 2-х ч. Ч. 2: Пер. с англ. Москва: Мир, 1988. 336 с.
138. Мельничук Х. О., Жабчик А. І., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Системи $Y(Sm)_2S_3 - CoS - SnS_2$ 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 : Вежа-Друк, 2018. с. 77-78.*
139. Мельничук Х. О., Озірська І. В., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Системи $Y(Pr)_2S_3 - NiS - SnS_2$ 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 : ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2018. 212 с.

140. 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»*. Випуск № 51. 2015. Луцьк : РВВ ЛНТУ, 2015. С. 110-113.

141. Мельничук Х. О., Горбатюк А. О., Гулай Л. Д., Алексеюк І. Д., Марчук О. В. Система $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$ 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. ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2019. 189 с.

142. Мельничук Х. О., Марчук О. В., Алексеюк 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.

143. 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 : ІВВ Луцького НТУ, 2018. 224 с.

144. 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 : Вежа-Друк. 2017. С. 91-94.

145. Daszkiewicz M., Melnychuk Kh., Marchuk O., Gulay L. Crystal structure of $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$. *57st Polish Crystallographic Meeting* : Collected Abstracts. (Wroclaw (Poland), 25-26 June, 2015). В. 64.

146. 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 : Видавничий

центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2017. 315 с.

147. Мельничук Х. О., Марчук О. В., Олексеюк 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 I. Тернопіль. С. 18-19.

148. 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 : ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2017. 214 с.

149. 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. V. 31. P. 1945-1957.

150. 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 : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2015. 360 с.

151. Мельничук Х. О., Марчук О. В., Гулай Л. Д., Дашкевич М. Кристалічна структура сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ і Ho). *Хімічні проблеми сьогодення (ХПІС-2019)*: зб. тез доп. II Міжнар. (XII Укр.) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (19-21 березня 2019 р., м. Вінниця). Донецький національний університет імені Василя Стуса; редколегія: О. М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.]. Вінниця, 2019. 248 с.

152. Melnychuk Kh O., Marchuk O. M., Olekseyuk I. D., Gulay L. D., Daszkiewicz M. Crystal structure of $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ ($\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$, and Ho). Coll. ab. of the XIV Intern. conf. on Crystal Chem. of Intermet. comp. Lviv. Ukraine (22-26 September 2019). Ivan Franko National University of Lviv. 2019. P. 135.

153. Мельничук Х. О., Марчук О. В., Алексеюк 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.
154. 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.
155. Мельничук Х. О., Марчук О. В., Гулай Л. Д., Алексеюк І. Д. Кристалічна структура сполук $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ та $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$. *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2017. Вип. № 1(37). С. 34-37.
156. 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.
157. 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). Донецький національний університет імені Василя Стуса; редколегія: О. М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.]. Вінниця. 2019. 248 с.
158. Мельничук Х. О., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Кристалічна структура сполуки $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$. *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2016. Вип. № 2(36). С. 10-13.
159. Daszkiewicz M., Pashynska Yu. O., Marchuk O. V., Gulay L. D., Kaczorowski D. Crystal structure and magnetic properties of $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ and Tm). *J. Alloys compd.* 2014. Vol. 616. P. 243-249.
160. Daszkiewicz M., Pashynska Y. O., Marchuk O. V., Gulay L. D., Kaczorowski D. Crystal structure and magnetic properties of $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ ($\text{R} = \text{Y},$

- La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm) and $R_3Ni_{0.5}GeS_7$ ($R = Y, Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ and Tm). *J. Alloys compd.* 2015. Vol. 647. P. 445-455.
161. Мельничук Х. О., Марчук О. В., Гулай Л. Д., Олексеюк І. Д., Дашкевич М. Кристалічна структура $LaRbPbSi_2S_8$ ($R = Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er$). *Актуальні проблеми фундаментальних наук* : матер. III Міжнар. наук. конф. Луцьк – Світязь (1-5 червня 2019 р.). Луцьк : Вежа - Друк, 2019. 304 с.
162. 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 : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2019. 357 с.
163. Melnychuk Kh., Daszkiewicz M., Marchuk O., Gulay L. Crystal structure of $Ce_{2-x}R_xPbSi_2S_8$ ($R = Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er$). *61st Polish Crystallographic Meeting* : coll. ab. (Wroclaw (Poland). 27-28 June, 2019). A. 35.
164. Kaczorowski D., Melnychuk Kh. O., Marchuk O. V., Gulay L. D., Daszkiewicz M. Crystal structure and magnetic properties of novel $La(Ce, Pr)R'PbSi_2S_8$ ($R' = Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho$ and Er) compounds. *Journal of Solid State Chemistry*. 2020. V. 290. P. 121565.
165. Мельничук Х. О., Смітюх О. В., Марчук О. В., Мазур Н. В., Юхимчук В. О. Структурні дослідження халькогенідів $Ce_{0.5}R_{1.5}PbSi_2S_8$ та $Pr_{1.5}R_{0.5}PbSi_2S_8$ ($R' = Tb, Y, Er$). *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2020, № 1 (43). С. 6-15.
166. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studied of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A*. Vol. 32. 1976. P. 751-767.
167. Litvinchuk A.P., Dzhagan V.M., Yukhymchuk V.O., Valakh M.Ya., Babichuk I.S., Parasyuk O.V., Piskach L.V., Gordan O.D., Zahn D.R.T. Electronic structure, optical properties, and lattice dynamics of orthorhombic Cu_2CdGeS_4 and Cu_2CdSiS_4 semiconductors. *Physical Review B*. Vol. 90. 2014. P. 165201.

168. Valakh M.Ya., Yukhymchuk V.O., Babichuk I.S., Havryliuk Ye.O., Parasyuk O.V., Piskach L.V., Litvinchuk A.P. Vibrational spectroscopy of orthorhombic $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ single crystal: low-temperature polarized Raman scattering and first principle calculations. *Vibrational Spectroscopy*. 2017. Vol. 89. P. 81-84.

ДОДАТОК А

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові 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»*. Випуск № 51. 2015. Луцьк : РВВ ЛНТУ, 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 $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$. *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. 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., Олексеюк І. Д. Кристалічна структура сполук $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ та $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$. *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. 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 $\text{Pr}_{1,5}\text{R}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Tb}, \text{Y}, \text{Er}$). *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. 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 La(Ce, Pr)R'PbSi₂S₈ (R' = Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, 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).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

8. **Мельничук Х.**, Марчук О., Дашкевич М., Гулай Л. Кристалічна структура сполуки Sm₃Ni_{0,5}SnS₇. *Львівські хімічні читання – 2015* : зб. наук. праць. XV наук. конф. (м. Львів 24-27 травня 2015 року). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2015. 360 с. *Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді (стендова доповідь).*

9. Daszkiewicz M., **Melnychuk Kh.**, Marchuk O., Gulay L. Crystal structure of La₃Co_{0,5}SnS₇. *57st Polish Crystallographic Meeting : Collected Abstracts*. (Wroclaw (Poland), 25-26 June, 2015). В. 64. *Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді (заочна участь).*

10. **Мельничук Х. О.**, Марчук О. В., Олексеюк І. Д., Гулай Л. Д. Кристалічна структура сполуки Ce₃Fe_{0,5}SnS₇. *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 (заочна участь).*

11. **Мельничук Х. О.**, Марчук О. В., Олексеюк 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 (заочна участь).*
12. **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 : ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2017. 214 с. *Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді (заочна участь).*
13. **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 (стендова доповідь).*
14. **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 : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2017. 315 с. *Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді (стендова доповідь).*
15. **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 : Вежа-Друк. 2017. С. 91-94. *Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді (заочна участь).*

16. **Мельничук Х. О.**, Озірська І. В., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Системи $Y(Pr)_2S_3 - NiS - SnS_2$ за температури 770 К. *Хімічні Каразінські читання – 2018» (ХКЧ'18)* : тези доп. Х Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів (23-25 квітня 2018 року). Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2018. 212 с. *Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді (усна доповідь).*
17. **Мельничук Х. О.**, Марчук О. В., Гулай Л. Д. Кристалічна структура сполук $La(Nd)_3Fe_{0,5}SnS_7$. *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 (заочна участь).*
18. **Мельничук Х. О.**, Жабчик А. І., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Системи $Y(Sm)_2S_3 - CoS - SnS_2$ за температури 770 К. *Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси і матеріали». РНАОПМ-2018* : IX Міжнар. наук. конф. *Мистецтво та наука ВПМЛШ-2018* : І Волинсько-Поморська міждисцип. літня школа. Луцьк : Вежа-Друк, 2018. с. 77-78. *Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді (заочна участь).*
19. **Мельничук Х. О.**, Гулай Л. Д., Марчук О. В. Система $Ho_2S_3 - NiS - SnS_2$ 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 : ІВВ Луцького НТУ, 2018. 224 с. *Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді (заочна участь).*
20. **Мельничук Х. О.**, Познанська М. М., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Кристалічна структура сполуки $Tb_3Ni_{0,5}SiS_7$. *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). Донецький національний університет імені Василя Стуса; 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 (стендова доповідь).*

21. **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 (ХІПС-2019): зб. тез доп. II Міжнар. (ХІІ Укр.) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (19-21 березня 2019 р., м. Вінниця). Донецький національний університет імені Василя Стуса; 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 (стендова доповідь).**

22. **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. ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2019. 189 с. *Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді (заочна участь).**

23. **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 : Вежа - Друк, 2019. 304 с. *Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді (заочна участь).**

24. **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 : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2019. 357 с. *Особистий**

внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді (стендова доповідь).

25. **Melnychuk Kh.**, Daszkiewicz M., Marchuk O., Gulay L. Crystal structure of $\text{Ce}_{2-x}\text{R}_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R = Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er). *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 (заочна участь).*

26. **Melnychuk Kh O.** , Marchuk O. M., Olekseyuk I. D., Gulay L. D., Daszkiewicz M. Crystal structure of $\text{R}_3\text{Fe}_{0.5}\text{SnS}_7$ (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). Ivan Franko National University of Lviv. 2019. P. 135. *Особистий внесок здобувача: проведено обробку і узагальнення результатів досліджень та підготовлено тези доповіді (стендова доповідь).*

ДОДАТОК Б

Таблиця Б1

Анізотропні параметри зміщення атомів (нм²) у структурі сполук $R_3Co_{0,5}SnS_7$ (R – Y, La, Ce, Pr, Nd і Sm)

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
$Y_3Co_{0,5}SnS_7$						
Y	0,0093(9)	0,0126(9)	0,0136(8)	0,0002(10)	0,0004(8)	0,0042(7)
Co	0,009(2)	0,009(2)	0,016(5)	0	0	0,0043(12)
Sn	0,0120(7)	0,0120(7)	0,0074(9)	0	0	0,0060(4)
S1	0,010(2)	0,013(2)	0,021(2)	-0,0034(18)	-0,003(2)	0,007(2)
S2	0,016(3)	0,010(2)	0,011(2)	-0,0003(15)	-0,001(2)	0,007(3)
S3	0,008(2)	0,008(2)	0,008(4)	0	0	0,0041(11)
$La_3Co_{0,5}SnS_7$						
La	0,0111(2)	0,0098(2)	0,0129(2)	0,0005(3)	-0,0007(3)	0,00489(19)
Co	0,0119(11)	0,0119(11)	0,029(3)	0	0	0,0059(5)
Sn	0,0128(3)	0,0128(3)	0,0082(5)	0	0	0,00640(16)
S1	0,0187(10)	0,0187(10)	0,0264(14)	-0,0001(11)	0,0045(12)	0,0077(9)
S2	0,0133(11)	0,0160(12)	0,0109(11)	0,0001(10)	0,0003(10)	0,0084(10)
S3	0,0131(12)	0,0131(12)	0,007(2)	0	0	0,0065(6)
$Ce_3Co_{0,5}SnS_7$						
Ce	0,0100(2)	0,0111(2)	0,0143(3)	-0,0006(3)	-0,0005(3)	0,00532(19)
Co	0,0096(11)	0,0096(11)	0,020(3)	0	0	0,0048(6)
Sn	0,0122(4)	0,0122(4)	0,0073(5)	0	0	0,00611(18)
S1	0,0132(11)	0,0177(11)	0,0263(15)	-0,0009(11)	-0,0028(11)	0,0098(9)
S2	0,0145(12)	0,0118(11)	0,0117(11)	-0,0001(10)	-0,0013(10)	0,0077(10)
S3	0,0123(12)	0,0123(12)	0,007(2)	0	0	0,0061(6)
$Pr_3Co_{0,5}SnS_7$						
Pr	0,0078(4)	0,0099(3)	0,0145(3)	-0,0007(4)	-0,0002(4)	0,0040(3)
Co	0,0082(16)	0,0082(16)	0,018(4)	0	0	0,0041(8)

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr₃Co_{0,5}SnS₇						
Sn	0,0104(5)	0,0104(5)	0,0073(6)	0	0	0,0052(2)
S1	0,0106(15)	0,0152(17)	0,028(2)	-0,0035(16)	-0,0065(15)	0,0089(13)
S2	0,0133(18)	0,0111(15)	0,0106(15)	-0,0013(14)	-0,0010(15)	0,0081(12)
S3	0,0109(17)	0,0109(17)	0,008(3)	0	0	0,0055(8)
Nd₃Co_{0,5}SnS₇						
Nd	0,01254(18)	0,0100(2)	0,0219(2)	-0,0013(3)	-0,0030(2)	0,00494(17)
Co	0,0102(11)	0,0102(11)	0,024(3)	0	0	0,0051(5)
Sn	0,0135(3)	0,0135(3)	0,0087(4)	0	0	0,00677(16)
S1	0,0199(11)	0,0199(11)	0,0351(18)	-0,0007(9)	0,0109(10)	0,0081(9)
S2	0,0116(12)	0,0186(11)	0,0127(11)	-0,0008(10)	-0,0014(10)	0,0092(10)
S3	0,0114(10)	0,0114(10)	0,0055(16)	0	0	0,0057(5)
Sm₃Co_{0,5}SnS₇						
Sm	0,0111(2)	0,01314(19)	0,01840(19)	-0,0007(3)	0,0007(3)	0,00540(16)
Co	0,0087(11)	0,0087(11)	0,020(3)	0	0	0,0044(6)
Sn	0,0141(4)	0,0141(4)	0,0083(4)	0	0	0,00705(18)
S1	0,0107(10)	0,0158(11)	0,0293(13)	-0,0066(9)	-0,0076(9)	0,0079(9)
S2	0,0179(11)	0,0113(10)	0,0114(10)	0,0011(8)	-0,0003(10)	0,0084(10)
S3	0,0131(11)	0,0131(11)	0,0055(16)	0	0	0,0065(6)

Таблиця Б2

Анізотропні параметри зміщення атомів (нм²) у структурі сполук R₃Fe_{0,5}SnS₇

(R₃Ni_{0,5}SnS₇ (R – Y, La, Ce, Pr, Nd і Sm))

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Y₃Ni_{0,5}SnS₇						
Y	0,0147(6)	0,0107(7)	0,0160(7)	-0,0016(6)	0,0011(8)	0,0061(5)
Ni	0,012(2)	0,012(2)	0,018(4)	0	0	0,0060(10)

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Y₃Ni_{0,5}SnS₇						
Sn	0,0124(5)	0,0124(5)	0,0072(7)	0	0	0,0062(3)
S1	0,0154(19)	0,010(2)	0,026(2)	0,0010(19)	0,0064(15)	0,0072(17)
S2	0,016(2)	0,017(2)	0,0104(18)	0,0013(18)	0,0008(17)	0,0104(18)
S3	0,0106(18)	0,0106(18)	0,006(3)	0	0	0,0053(9)
La₃Ni_{0,5}SnS₇						
La	0,01165(11)	0,01173(11)	0,01616(11)	-0,00146(12)	0,00067(12)	0,00585(9)
Ni	0,0102(5)	0,0102(5)	0,0284(12)	0	0	0,0051(2)
Sn	0,01284(16)	0,01284(16)	0,00765(19)	0	0	0,00642(8)
S1	0,0158(5)	0,0261(6)	0,0306(7)	-0,0083(5)	-0,0082(5)	0,0153(5)
S2	0,0166(5)	0,0116(5)	0,0124(5)	0,0001(4)	-0,0006(4)	0,0084(4)
S3	0,0128(6)	0,0128(6)	0,0090(9)	0	0	0,0064(3)
Ce₃Ni_{0,5}SnS₇						
Ce	0,0126(3)	0,0115(4)	0,0182(3)	- 0,0010(4)	- 0,0025(3)	0,0056(3)
Ni	0,0160(17)	0,0160(17)	0,028(3)	0	0	0,0080(8)
Sn	0,0140(5)	0,0140(5)	0,0084(5)	0	0	0,0070(2)
S1	0,0237(18)	0,0134(15)	0,036(2)	-0,0003(14)	0,0095(15)	0,0114(14)
S2	0,0140(17)	0,0190(18)	0,0124(12)	0,0005(13)	0,0007(13)	0,0107(16)
S3	0,0135(16)	0,0135(16)	0,008(2)	0	0	0,0068(8)
Pr₃Ni_{0,5}SnS₇						
Pr	0,0100(2)	0,0135(2)	0,0237(2)	-0,0021(3)	0,0034(3)	0,00523(17)
Ni	0,0083(10)	0,0083(10)	0,024(2)	0	0	0,0041(5)
Sn	0,0148(3)	0,0148(3)	0,0072(4)	0	0	0,00739(16)
S1	0,0155(11)	0,0232(13)	0,0414(18)	-0,0144(12)	-0,0143(11)	0,0134(11)
S2	0,0209(13)	0,0133(10)	0,0116(9)	-0,0003(9)	0,0006(10)	0,0099(9)
S3	0,0117(10)	0,0117(10)	0,0092(16)	0	0	0,0059(5)

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nd₃Ni_{0,5}SnS₇						
Nd	0,0121(3)	0,0132(3)	0,0220(3)	- 0,0015(3)	0,0028(3)	0,0058(2)
Ni	0,0164(17)	0,0164(17)	0,029(4)	0	0	0,0082(8)
Sn	0,0146(4)	0,0146(4)	0,0074(5)	0	0	0,0073(2)
S1	0,0151(14)	0,0237(17)	0,041(2)	-0,0134(14)	-0,0120(14)	0,0133(13)
S2	0,0207(16)	0,0129(14)	0,0117(13)	-0,0005(11)	-0,0012(13)	0,0095(13)
S3	0,0122(14)	0,0122(14)	0,006(2)	0	0	0,0061(7)
Sm₃Ni_{0,5}SnS₇						
Sm	0,0133(3)	0,0152(2)	0,0251(3)	- 0,0008(4)	0,0034(3)	0,0064(2)
Ni	0,0100(13)	0,0100(13)	0,014(2)	0	0	0,0050(7)
Sn	0,0164(5)	0,0164(5)	0,0086(5)	0	0	0,0082(2)
S1	0,0150(13)	0,0195(13)	0,0382(18)	-0,0105(12)	-0,0104(13)	0,0105(12)
S2	0,0229(15)	0,0151(14)	0,0112(13)	-0,0002(10)	-0,0004(13)	0,0109(13)
S3	0,0126(14)	0,0126(14)	0,0078(19)	0	0	0,0063(7)

Таблиця Б3

Анізотропні параметри зміщення атомів (нм²) у структурі сполук R₃Fe_{0,5}SnS₇

(R – Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb і Dy)

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Y₃Fe_{0,5}SnS₇						
Y	0,0134(6)	0,0148(6)	0,0171(7)	-0,0009(8)	-0,0002(6)	0,0052(5)
Fe	0,0091(18)	0,0091(18)	0,012(3)	0	0	0,0046(9)
Sn	0,0149(5)	0,0149(5)	0,0093(8)	0	0	0,0075(3)
S1	0,0102(17)	0,0144(16)	0,0221(18)	-0,0020(14)	0,0014(18)	0,0055(16)
S2	0,0181(19)	0,0140(17)	0,0116(18)	0,0016(13)	0,0036(18)	0,0092(18)
S3	0,0134(17)	0,0134(17)	0,009(3)	0	0	0,0067(8)

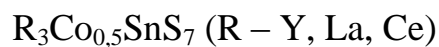
АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La₃Fe_{0,5}SnS₇						
La	0,01043(13)	0,00960(13)	0,01259(14)	0,00053(12)	-0,00040(11)	0,00460(10)
Fe	0,0077(6)	0,0077(6)	0,0215(13)	0	0	0,0038(3)
Sn	0,01232(17)	0,01232(17)	0,0076(2)	0	0	0,00616(9)
S1	0,0161(5)	0,0100(5)	0,0217(6)	-0,0018(5)	0,0011(5)	0,0069(4)
S2	0,0103(5)	0,0129(5)	0,0109(6)	0,0009(4)	0,0010(5)	0,0064(4)
S3	0,0120(6)	0,0120(6)	0,0089(10)	0	0	0,0060(3)
Ce₃Fe_{0,5}SnS₇						
Ce	0,01047(10)	0,00904(10)	0,01478(11)	0,00051(10)	-0,00077(10)	0,00441(8)
Fe	0,0062(5)	0,0062(5)	0,0224(13)	0	0	0,0031(2)
Sn	0,01190(14)	0,01190(14)	0,00808(18)	0	0	0,00595(7)
S1	0,0139(4)	0,0093(4)	0,0221(6)	-0,0017(4)	0,0020(4)	0,0061(4)
S2	0,0094(4)	0,0129(4)	0,0117(4)	-0,0001(4)	0,0008(4)	0,0062(4)
S3	0,0108(5)	0,0108(5)	0,0086(7)	0	0	0,0054(2)
Pr₃Fe_{0,5}SnS₇						
Pr	0,00805(17)	0,00985(15)	0,01383(15)	-0,00132(18)	-0,00087(18)	0,00420(12)
Fe	0,0081(8)	0,0081(8)	0,019(2)	0	0	0,0041(4)
Sn	0,0112(2)	0,0112(2)	0,0080(3)	0	0	0,00562(12)
S1	0,0098(7)	0,0125(8)	0,0239(10)	-0,0020(7)	-0,0034(7)	0,0069(6)
S2	0,0114(8)	0,0094(7)	0,0113(7)	0,0005(7)	-0,0005(7)	0,0056(6)
S3	0,0111(8)	0,0111(8)	0,0076(12)	0	0	0,0055(4)
Nd₃Fe_{0,5}SnS₇						
Nd	0,0111(2)	0,0090(3)	0,0174(3)	0,0003(3)	-0,0009(2)	0,0044(2)
Fe	0,0052(14)	0,0052(14)	0,020(3)	0	0	0,0026(7)
Sn	0,0123(4)	0,0123(4)	0,0086(5)	0	0	0,0061(2)
S1	0,0135(14)	0,0108(13)	0,0257(17)	-0,0012(10)	0,0036(10)	0,0070(10)
S2	0,0092(14)	0,0137(14)	0,0119(12)	0,0004(12)	0,0006(11)	0,0062(12)

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nd ₃ Fe _{0,5} SnS ₇						
S3	0,0118(14)	0,0118(14)	0,007(2)	0	0	0,0059(7)
Sm ₃ Fe _{0,5} SnS ₇						
Sm	0,0136(2)	0,0115(3)	0,0193(3)	0,0005(3)	-0,0006(3)	0,0062(2)
Fe	0,0080(16)	0,0080(16)	0,013(3)	0	0	0,0040(8)
Sn	0,0141(5)	0,0141(5)	0,0106(6)	0	0	0,0071(2)
S1	0,0151(14)	0,0096(13)	0,0285(18)	0,0012(11)	0,0042(12)	0,0075(12)
S2	0,0130(16)	0,0177(15)	0,0131(14)	0,0003(13)	0,0001(13)	0,0092(12)
S3	0,0124(15)	0,0124(15)	0,009(2)	0	0	0,0062(8)
Tb ₃ Fe _{0,5} SnS ₇						
Tb	0,0145(2)	0,0110(3)	0,01580(19)	-0,0005(3)	-0,0004(4)	0,00614(19)
Fe	0,0131(16)	0,0131(16)	0,009(2)	0	0	0,0065(8)
Sn	0,0137(4)	0,0137(4)	0,0078(5)	0	0	0,0069(2)
S1	0,0103(12)	0,0111(14)	0,0227(11)	0,0013(11)	0,0033(10)	0,0067(12)
S2	0,0130(17)	0,0186(15)	0,0096(11)	0,0013(13)	0,0013(12)	0,0092(12)
S3	0,0098(14)	0,0098(14)	0,0075(17)	0	0	0,0049(7)
Dy ₃ Fe _{0,5} SnS ₇						
Dy	0,0153(3)	0,0115(3)	0,0152(2)	-0,0004(4)	-0,0013(5)	0,0061(2)
Fe	0,0118(19)	0,0118(19)	0,011(3)	0	0	0,0059(9)
Sn	0,0133(5)	0,0133(5)	0,0078(6)	0	0	0,0066(3)
S1	0,0115(15)	0,0101(17)	0,0219(14)	0,0017(15)	0,0038(13)	0,0047(14)
S2	0,014(2)	0,0183(19)	0,0090(15)	-0,0010(17)	0,0005(16)	0,0095(15)
S3	0,0085(16)	0,0085(16)	0,009(2)	0	0	0,0043(8)

ДОДАТОК В

Таблиця В1

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполук



	$Y_3Co_{0,5}SnS_7$	$La_3Co_{0,5}SnS_7$	$Ce_3Co_{0,5}SnS_7$
R 6c (x, y, z)			
x	0,3601(2)	0,22187(5)	0,35649(5)
y	0,1599(2)	0,35648(5)	0,13565(5)
z	0,4507(4)	0,54099(13)	0,45718(14)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0124(5)	0,01140(12)	0,01177(15)
Co* 2a (0, 0, z)	*Co = 0,5 Co		
z	0,7785(15)	0,2694(10)	0,7364(9)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0109(18)	0,0175(9)	0,0129(10)
Sn 2b (2/3, 1/3, z)			
z	0,8897(3)	0,11659(14)	0,88326(17)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0105(5)	0,0113(2)	0,0106(3)
S1 6c (x, y, z)			
x	0,1350(8)	0,2440(2)	0,1500(3)
y	0,2484(6)	0,0934(2)	0,2446(3)
z	0,5371(9)	0,5159(5)	0,4864(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0141(10)	0,0181(5)	0,0181(5)
S2 6c (x, y, z)			
x	0,5539(7)	0,4834(3)	0,5732(3)
y	0,0791(6)	0,5744(3)	0,0888(3)
z	0,7130(7)	0,2794(4)	0,7173(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0123(11)	0,0129(5)	0,0121(5)
S3 2b (2/3, 1/3, z)			
z	0,2709(12)	0,7274(6)	0,2729(7)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0082(14)	0,0111(8)	0,0107(8)

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполук

 $R_3Co_{0,5}SnS_7$ (R – Pr, Nd і Sm)

	$Pr_3Co_{0,5}SnS_7$	$Nd_3Co_{0,5}SnS_7$	$Sm_3Co_{0,5}SnS_7$
R 6c (x, y, z)			
x	0,35723(7)	0,21326(4)	0,35951(5)
y	0,13869(7)	0,35883(5)	0,15121(5)
z	0,45718(18)	0,54576(11)	0,45179(10)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,01088(17)	0,01515(11)	0,01452(11)
Co* 2a (0, 0, z)	*Co = 0,5 Co		
z	0,7420(11)	0,2463(7)	0,7637(6)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0114(14)	0,0148(10)	0,0125(9)
Sn 2b (2/3, 1/3, z)			
z	0,8838(2)	0,11556(13)	0,88545(14)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0094(3)	0,0119(2)	0,0122(2)
S1 6c (x, y, z)			
x	0,1480(4)	0,2470(3)	0,1398(3)
y	0,2457(4)	0,1029(2)	0,2466(3)
z	0,4942(6)	0,4910(4)	0,5191(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0168(8)	0,0217(6)	0,0180(5)
S2 6c (x, y, z)			
x	0,5705(4)	0,4810(3)	0,5608(3)
y	0,0873(4)	0,5660(3)	0,0821(3)
z	0,7172(5)	0,2835(3)	0,7152(3)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0108(7)	0,0136(5)	0,0131(5)
S3 2b (2/3, 1/3, z)			
z	0,2733(8)	0,7305(5)	0,2685(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0101(12)	0,0094(7)	0,0106(7)

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурі сполук $R_3Ni_{0,5}SnS_7$ (R – Y, La, Ce)

	$Y_3Ni_{0,5}SnS_7$	$La_3Ni_{0,5}SnS_7$	$Ce_3Ni_{0,5}SnS_7$
R 6c (x, y, z)			
x	0,19942(18)	0,35693(2)	0,21844(7)
y	0,35982(18)	0,13717(2)	0,35716(7)
z	0,5528(3)	0,45594(6)	0,54335(16)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0140(4)	0,01318(7)	0,01432(17)
Ni* 2a (0, 0, z)	Ni* = 0,5 Ni		
z	0,2182(11)	0,7367(4)	0,2568(10)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0138(14)	0,0163(4)	0,0201(13)
Sn 2b (2/3, 1/3, z)			
z	0,1135(2)	0,88226(7)	0,1159(2)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0107(4)	0,01111(11)	0,0121(3)
S1 6c (x, y, z)			
x	0,2462(5)	0,14837(12)	0,2424(4)
y	0,1126(5)	0,24336(13)	0,0955(3)
z	0,4655(7)	0,4885(2)	0,5055(6)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0169(8)	0,0220(3)	0,0235(8)
S2 6c (x, y, z)			
x	0,4748(6)	0,57248(13)	0,4832(4)
y	0,5533(5)	0,08958(12)	0,5714(4)
z	0,2893(6)	0,71910(17)	0,2810(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0135(9)	0,0129(2)	0,0140(7)
S3 2b (2/3, 1/3, z)			
z	0,7329(9)	0,2694(3)	0,7280(7)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0091(12)	0,0115(4)	0,0118(10)

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполук

$R_3Ni_{0,5}SnS_7$ (R – Pr, Nd, Sm)

	$Pr_3Ni_{0,5}SnS_7$	$Nd_3Ni_{0,5}SnS_7$	$Sm_3Ni_{0,5}SnS_7$
R 6c (x, y, z)			
x	0,35815(6)	0,35860(7)	0,35933(6)
y	0,14419(6)	0,14643(7)	0,15244(6)
z	0,45524(13)	0,45267(16)	0,45113(12)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,01600(14)	0,01600(18)	0,01817(14)
Ni* 2a (0, 0, z)	Ni* = 0,5 Ni		
z	0,7569(7)	0,7608(10)	0,7701(7)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0134(8)	0,0207(14)	0,0112(10)
Sn 2b (2/3, 1/3, z)			
z	0,88499(17)	0,88410(19)	0,88565(15)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0122(2)	0,0122(3)	0,0138(3)
S1 6c (x, y, z)			
x	0,1437(3)	0,1423(4)	0,1375(4)
y	0,2439(4)	0,2447(4)	0,2448(3)
z	0,5071(5)	0,5090(6)	0,5210(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0250(7)	0,0249(9)	0,0234(7)
S2 6c (x, y, z)			
x	0,5668(3)	0,5652(4)	0,5597(3)
y	0,0851(3)	0,0843(4)	0,0816(3)
z	0,7184(4)	0,7164(5)	0,7166(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0146(5)	0,0146(7)	0,0158(6)
S3 2b (2/3, 1/3, z)			
z	0,2696(6)	0,2682(7)	0,2684(6)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0109(7)	0,0103(9)	0,0110(9)

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурі сполук $R_3Ni_{0,5}SnS_7$ (R—Gd, Tb, Dy, Ho)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{iso} \times 10^2 (\text{нм}^2)$
Gd₃Ni_{0,5}SnS₇					
Gd	6(c)	0,6396(2)	0,8410(2)	0,9829(5)	0,72(4)
Ni*	2(a)	0	0	0,29000**	2,4(4)
Sn	2(b)	1/3	2/3	0,4199(5)	0,71(10)
S1	6(c)	0,4765(12)	0,5586(10)	0,5586(10)	0,8(2)
S2	6(c)	0,8885(10)	0,1352(11)	0,0609(10)	0,7(2)
S3	2(b)	1/3	2/3	0,813(2)	1,2(3)
Tb₃Ni_{0,5}SnS₇					
Tb	6(c)	0,6385(2)	0,8390(2)	0,9589(4)	0,18(2)
Ni*	2(a)	0	0	0,2900**	0,98(3)
Sn	2(b)	1/3	2/3	0,3968(5)	0,43(3)
S1	6(c)	0,4762(11)	0,5575(10)	0,2238(10)	0,91(3)
S2	6(c)	0,8861(10)	0,1325(11)	0,0417(10)	0,74(3)
S3	2(b)	1/3	2/3	0,771(2)	0,94(3)
Dy₃Ni_{0,5}SnS₇					
Dy	6(c)	0,6384(2)	0,8374(2)	0,9421(5)	0,48(4)
Ni*	2(a)	0	0	0,29000**	0,3(5)
Sn	2(b)	1/3	2/3	0,3804(5)	0,14(11)
S1	6(c)	0,4767(14)	0,5573(12)	0,2064(12)	0,1(3)
S2	6(c)	0,8847(12)	0,1335(12)	0,0165(12)	0,4(2)
S3	2(b)	1/3	2/3	0,768(2)	1,6(4)
Ho₃Ni_{0,5}SnS₇					
Ho	6(c)	0,6384(2)	0,8399(2)	0,9719(4)	0,98(3)
Ni*	2(a)	0	0	0,2900**	1,2(4)
Sn	2(b)	2/3	1/3	0,4094(4)	0,56(12)

АТОМ	ПСТ	x	y	z	$V_{\text{iso}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$
Ho₃Ni_{0,5}SnS₇					
S1	6(c)	0,4697(10)	0,5527(9)	0,2323(10)	1,1(2)
S2	6(c)	0,8892(8)	0,1405(9)	0,0600(9)	0,64(14)
S3	2(b)	2/3	1/3	0,7665(14)	0,3(3)

* –Ni = 0,5 Ni, ** –зафіксовано.

Таблиця В6

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурі сполук R₃Fe_{0,5}SnS₇ (R – Y, La, Ce, Pr)

	Y ₃ Fe _{0,5} SnS ₇	La ₃ Fe _{0,5} SnS ₇	Ce ₃ Fe _{0,5} SnS ₇	Pr ₃ Fe _{0,5} SnS ₇
R 6c (x, y, z)				
x	0,36103(15)	0,22271(3)	0,22156(3)	0,35765(4)
y	0,15952(14)	0,35722(2)	0,35817(2)	0,13811(4)
z	0,4473(2)	0,53995(7)	0,54092(6)	0,45718(10)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0159(3)	0,01105(9)	0,01164(6)	0,01070(9)
Fe* 2a (0, 0, z)	*Fe = 0,5 Fe			
z	0,7751(10)	0,2659(5)	0,2602(5)	0,7408(6)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0102(13)	0,0123(4)	0,0116(4)	0,0118(7)
Sn 2b (2/3, 1/3, z)				
z	0,88591(18)	0,11573(8)	0,11534(8)	0,88338(13)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0131(4)	0,01075(14)	0,01063(10)	0,01014(16)
S1 6c (x, y, z)				
x	0,1347(5)	0,24436(12)	0,24435(13)	0,1489(2)
y	0,2489(4)	0,09340(11)	0,09501(12)	0,2460(2)
z	0,5321(6)	0,5152(2)	0,5085(2)	0,4923(3)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,5321(6)	0,0158(2)	0,0150(2)	0,0148(4)
S2 6c (x, y, z)				
x	0,5554(4)	0,48410(12)	0,48402(12)	0,5714(2)

	$\text{Y}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Ce}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Pr}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$
S2 6c (x, y, z)				
y	0,0795(4)	0,57482(13)	0,57293(13)	0,0871(2)
z	0,7099(5)	0,27868(18)	0,28005(19)	0,7165(3)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$	0,0140(8)	0,0111(2)	0,01109(18)	0,0105(3)
S3 2b (2/3, 1/3, z)				
z	0,2659(8)	0,7263(3)	0,7264(3)	0,2725(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$	0,0119(11)	0,0110(4)	0,0101(3)	0,0099(5)

Таблиця В7

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурі сполук $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ (R – Nd, Sm, Tb, Dy)

	$\text{Nd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Sm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Tb}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Dy}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$
R 6c (x, y, z)				
x	0,21653(6)	0,21038(6)	0,20289(6)	0,20117(7)
y	0,35937(6)	0,36033(6)	0,36086(6)	0,36112(7)
z	0,54442(17)	0,54610(14)	0,54993(10)	0,55009(14)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$	0,01281(16)	0,01484(14)	0,01387(13)	0,01428(15)
Fe* 2a (0, 0, z)	*Fe = 0,5 Fe			
z	0,2498(9)	0,2354(8)	0,2261(8)	0,2240(10)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$	0,0102(12)	0,0097(12)	0,0118(11)	0,0116(13)
Sn 2b (2/3, 1/3, z)				
z	0,11582(18)	0,11351(18)	0,11300(15)	0,11299(18)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$	0,0111(3)	0,0130(3)	0,0118(3)	0,0115(4)
S1 6c (x, y, z)				
x	0,2461(4)	0,2475(4)	0,2486(3)	0,2492(4)
y	0,1005(3)	0,1062(3)	0,1126(3)	0,1143(4)
z	0,4955(5)	0,4802(5)	0,4689(5)	0,4665(6)

	Nd ₃ Fe _{0,5} SnS ₇	Sm ₃ Fe _{0,5} SnS ₇	Tb ₃ Fe _{0,5} SnS ₇	Dy ₃ Fe _{0,5} SnS ₇
S1 6c (x, y, z)				
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0162(7)	0,0172(7)	0,0142(5)	0,0148(7)
S2 6c (x, y, z)				
x	0,4824(3)	0,4799(4)	0,4753(4)	0,4753(5)
y	0,5678(3)	0,5626(4)	0,5560(4)	0,5555(4)
z	0,2828(5)	0,2843(4)	0,2880(3)	0,2886(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0114(6)	0,0139(6)	0,0131(6)	0,0132(8)
S3 2b (2/3, 1/3, z)				
z	0,7297(7)	0,7319(7)	0,7324(5)	0,7313(7)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0101(9)	0,0114(10)	0,0090(9)	0,0086(11)

Таблиця В8

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурі сполук R₃Fe_{0,5}SnS₇ (R–Gd, Ho)

АТОМ	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)
Gd ₃ Fe _{0,5} SnS ₇					
Gd	6c	0,6398(1)	0,8421(2)	0,9558(5)	1,30(5)
Fe*	2a	0	0	0,29000**	0,5(5)
Sn	2b	1/3	2/3	0,3928(5)	1,14(12)
S1	6c	0,4832(7)	0,5546(9)	0,2128(11)	1,4(2)
S2	6c	0,8902(9)	0,1407(10)	0,0331(10)	0,4(2)
S3	2b	1/3	2/3	0,783(2)	0,2(4)
Ho ₃ Fe _{0,5} SnS ₇					
Ho	6c	0,6388(2)	0,8388(2)	0,9572(4)	0,81(3)
Fe*	2a	0	0	0,29000**	0,7(5)
Sn	2b	1/3	2/3	0,3901(4)	0,34(8)
S1	6c	0,4746(10)	0,5514(9)	0,2185(9)	0,1(2)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$
Ho₃Fe_{0,5}SnS₇					
S2	6c	0,8853(9)	0,1350(9)	0,0468(9)	0,50(13)
S3	2b	1/3	2/3	0,7607(15)	0,3(3)

* – Fe = 0,5 Fe, ** – зафіксовано.

Таблиця В9

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурі сполук R₃Co_{0,5}SiS₇ (R–Sm, Tb, Dy)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$
Sm₃Co_{0,5}SiS₇					
Sm	6c	0,6435(2)	0,8733(1)	0,0344(10)	0,56(2)
Co*	2a	0	0	0,2900**	1,00(4)
Si	2b	2/3	1/3	0,462(2)	0,99(4)
S1	6c	0,4744(8)	0,5810(7)	0,3039(11)	0,88(4)
S2	6c	0,9133(6)	0,1578(6)	0,045(3)	0,89(4)
S3	2b	2/3	1/3	0,826(2)	0,95(4)
Tb₃Co_{0,5}SiS₇					
Tb	6c	0,6437(1)	0,8712(1)	0,9933(8)	0,57(2)
Co*	2a	0	0	0,2900*	0,99(3)
Si	2b	1/3	2/3	0,3930(15)	0,98(3)
S1	6c	0,4823(7)	0,5897(6)	0,2578(10)	0,82(3)
S2	6c	0,9058(5)	0,1553(5)	0,010(2)	0,92(3)
S3	2b	1/3	2/3	0,772(2)	0,98(3)
Dy₃Co_{0,5}SiS₇					
Dy	6c	0,6426(1)	0,8695(1)	0,0088(9)	0,34(2)
Co*	2a	0	0	0,2900*	0,97(3)
Si	2b	2/3	1/3	0,434(2)	0,92(3)
S1	6c	0,4826(7)	0,5860(6)	0,2653(11)	0,75(3)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$
Dy₃Co_{0,5}SiS₇					
S2	6c	0,9053(5)	0,1538(5)	0,032(2)	0,81(3)
S3	2b	2/3	1/3	0,802(2)	0,82(3)

* – Co = 0,5 Co, ** – зафіксовано.

Таблиця В10

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурі сполук R₃Ni_{0,5}SiS₇ (R–Tb, Dy, Ho)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$
Tb₃Ni_{0,5}SiS₇					
Tb	6c	0,6414(3)	0,8682(3)	0,067(2)	0,72(6)
Ni*	2a	0	0	0,2900**	1,02(13)
Si	2b	1/3	2/3	0,464(4)	1,00(13)
S1	6c	0,479(2)	0,585(2)	0,334(3)	0,53(12)
S2	6c	0,9045(13)	0,1562(13)	0,088(4)	0,39(12)
S3	2b	1/3	2/3	0,831(4)	0,87(12)
Dy₃Ni_{0,5}SiS₇					
Dy	6c	0,6415(1)	0,8676(1)	0,0036(8)	0,25(2)
Ni*	2a	0	0	0,2900**	1,10(3)
Si	2b	1/3	2/3	0,433(2)	0,99(3)
S1	6c	0,4777(8)	0,5800(7)	0,2843(11)	0,79(3)
S2	6c	0,9123(6)	0,1631(6)	0,0361(14)	0,98(3)
S3	2b	1/3	2/3	0,780(2)	1,10
Ho₃Ni_{0,5}SiS₇					
Ho	6c	0,64154(9)	0,86681(9)	0,0715(6)	1,10(1)
Ni*	2a	0	0	0,2900**	1,09(2)
Si	2b	1/3	2/3	0,4533(12)	0,99(2)
S1	6c	0,4762(5)	0,5849(4)	0,3333(8)	0,46(2)

АТОМ	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$
Ho₃Ni_{0,5}SiS₇					
S2	6c	0,9038(4)	0,1583(3)	0,0942(10)	0,81(2)
S3	2b	1/3	2/3	0,8392(13)	0,92(2)

Таблиця В11

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурі сполук R₃Co_{0,5}SiS₇ (R–Sm, Tb, Dy)

АТОМ	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$
Sm₃Co_{0,5}SiS₇					
Sm	6c	0,6435(2)	0,8733(1)	0,0344(10)	0,56(2)
Co*	2a	0	0	0,2900**	1,00(4)
Si	2b	2/3	1/3	0,462(2)	0,99(4)
S1	6c	0,4744(8)	0,5810(7)	0,3039(11)	0,88(4)
S2	6c	0,9133(6)	0,1578(6)	0,045(3)	0,89(4)
S3	2b	2/3	1/3	0,826(2)	0,95(4)
Tb₃Co_{0,5}SiS₇					
Tb	6c	0,6437(1)	0,8712(1)	0,9933(8)	0,57(2)
Co*	2a	0	0	0,2900*	0,99(3)
Si	2b	1/3	2/3	0,3930(15)	0,98(3)
S1	6c	0,4823(7)	0,5897(6)	0,2578(10)	0,82(3)
S2	6c	0,9058(5)	0,1553(5)	0,010(2)	0,92(3)
S3	2b	1/3	2/3	0,772(2)	0,98(3)
Dy₃Co_{0,5}SiS₇					
Dy	6c	0,6426(1)	0,8695(1)	0,0088(9)	0,34(2)
Co*	2a	0	0	0,2900*	0,97(3)
Si	2b	2/3	1/3	0,434(2)	0,92(3)
S1	6c	0,4826(7)	0,5860(6)	0,2653(11)	0,75(3)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$
Dy₃Co_{0,5}SiS₇					
S2	6c	0,9053(5)	0,1538(5)	0,032(2)	0,81(3)
S3	2b	2/3	1/3	0,802(2)	0,82(3)

* – Co = 0,5 Co, ** – зафіксовано.

Таблиця В12

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурі сполук R₃Ni_{0,5}SiS₇ (R–Tb, Dy, Ho)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$
Tb₃Ni_{0,5}SiS₇					
Tb	6c	0,6414(3)	0,8682(3)	0,067(2)	0,72(6)
Ni*	2a	0	0	0,2900**	1,02(13)
Si	2b	1/3	2/3	0,464(4)	1,00(13)
S1	6c	0,479(2)	0,585(2)	0,334(3)	0,53(12)
S2	6c	0,9045(13)	0,1562(13)	0,088(4)	0,39(12)
S3	2b	1/3	2/3	0,831(4)	0,87(12)
Dy₃Ni_{0,5}SiS₇					
Dy	6c	0,6415(1)	0,8676(1)	0,0036(8)	0,25(2)
Ni*	2a	0	0	0,2900**	1,10(3)
Si	2b	1/3	2/3	0,433(2)	0,99(3)
S1	6c	0,4777(8)	0,5800(7)	0,2843(11)	0,79(3)
S2	6c	0,9123(6)	0,1631(6)	0,0361(14)	0,98(3)
S3	2b	1/3	2/3	0,780(2)	1,10
Ho₃Ni_{0,5}SiS₇					
Ho	6c	0,64154(9)	0,86681(9)	0,0715(6)	1,10(1)
Ni*	2a	0	0	0,2900**	1,09(2)
Si	2b	1/3	2/3	0,4533(12)	0,99(2)

Атом	ПСТ	x	y	z	$V_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$
$\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$					
S1	$6c$	0,4762(5)	0,5849(4)	0,3333(8)	0,46(2)
S2	$6c$	0,9038(4)	0,1583(3)	0,0942(10)	0,81(2)
S3	$2b$	$1/3$	$2/3$	0,8392(13)	0,92(2)

* – Ni = 0,5 Ni, ** – зафіксовано.

ДОДАТОК Г

Таблиця Г1

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі сполук $R_3Co_{0,5}SnS_7$ (R – Y, La, Ce)

Зв'язки	$Y_3Co_{0,5}SnS_7$	$La_3Co_{0,5}SnS_7$	$Ce_3Co_{0,5}SnS_7$	КЧ
R – S1	0,2685(7)	0,2827(2)	0,2798(2)	7
R – S1	0,2725(6)	0,2853(2)	0,2828(2)	
R – S1	0,2744(6)	0,2946(2)	0,2926(3)	
R – S3	0,2789(4)	0,30112(15)	0,29778	
R – S2	0,2854(6)	0,3023(3)	0,2988(3)	
R – S2	0,2890(6)	0,3031(2)	0,3003(3)	
R – S2	0,3164(6)	0,3093(2)	0,3068(2)	
Co – 3S1	0,2553(7)	0,2642(4)	0,2638(4)	6
Co – 3S1	0,2616(8)	0,2667(4)	0,2638(4)	
Sn – S3	0,2359(7)	0,2334(4)	0,2332(4)	4
Sn – 3S2	0,2385(5)	0,2386(2)	0,2390(3)	

Таблиця Г2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі сполук $R_3Co_{0,5}SnS_7$ (R – Pr, Nd, Sm)

Зв'язки	$Pr_3Co_{0,5}SnS_7$	$Nd_3Co_{0,5}SnS_7$	$Sm_3Co_{0,5}SnS_7$	КЧ
R – S1	0,2772(3)	0,2751(2)	0,2721(2)	7
R – S1	0,2818(3)	0,2803(2)	0,2780(2)	
R – S1	0,2907(3)	0,2884(3)	0,2821(2)	
R – S3	0,2947(2)	0,2901(2)	0,28572(13)	
R – S2	0,2952(4)	0,29019(13)	0,2884(2)	
R – S2	0,2985(3)	0,2960(2)	0,2938(2)	
R – S2	0,3076(4)	0,3105(2)	0,3123(2)	
Co – 3S1	0,2624(5)	0,2608(3)	0,2582(3)	6

Продовження таблиці Г2

Зв'язки	$\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Nd}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$	КЧ
Co – 3S1	0,2639(5)	0,2646(3)	0,2622(3)	4
Sn – S3	0,2341(5)	0,2349(3)	0,2347(3)	
Sn – 3S2	0,2386(4)	0,2385(2)	0,2386(2)	

Таблиця Г3

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (R–Y, La, Ce)

Зв'язки	$\text{Y}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$	КЧ
R – S1	0,2680(5)	0,28202(10)	0,2791(3)	7
R – S1	0,2727(5)	0,28493(11)	0,2818(3)	
R – S1	0,2733(5)	0,29539(11)	0,2932(3)	
R – S3	0,2790(3)	0,30013(7)	0,29646(17)	
R – S2	0,2862(5)	0,30035(14)	0,2971(4)	
R – S2	0,2893(5)	0,30324(11)	0,3001(3)	
R – S2	0,3164(5)	0,31071(11)	0,3089(4)	
Co – 3S1	0,2558(6)	0,26439(18)	0,2617(5)	6
Co – 3S1	0,2578(6)	0,26566(17)	0,2626(5)	
Sn – S3	0,2358(5)	0,23402(17)	0,2342(4)	4
Sn – 3S2	0,2385(4)	0,23946(11)	0,2388(3)	

Таблиця Г4

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (R–Pr, Nd, Sm)

Зв'язки	$\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Nd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Sm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$	КЧ
R – S1	0,2763(3)	0,2748(3)	0,2706(3)	7
R – S1	0,2803(3)	0,2796(3)	0,2772(3)	
R – S1	0,2907(3)	0,2883(4)	0,2819(3)	

Зв'язки	$\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Nd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Sm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$	КЧ
R – S3	0,2919(3)	0,29028(18)	0,28500(16)	
R – S2	0,29256(15)	0,2911(3)	0,2890(3)	
R – S2	0,2979(3)	0,2966(3)	0,2941(3)	
R – S2	0,3106(3)	0,3109(3)	0,3126(3)	
Co – 3S1	0,2615(4)	0,2604(5)	0,2583(4)	6
Co – 3S1	0,2616(4)	0,2617(5)	0,2589(4)	
Sn – S3	0,2343(4)	0,2344(4)	0,2352(4)	4
Sn – 3S2	0,2392(3)	0,2389(3)	0,2381(3)	

Таблиця Г5

Міжкатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (R – Gd, Tb, Dy, Ho)

Зв'язки	$\text{Gd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Dy}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$	КЧ
R – S1	0,2705(9)	0,2686(9)	0,2674(11)	0,2706(6)	7
R – S1	0,2755(12)	0,2756(7)	0,2737(13)	0,2709(9)	
R – S1	0,2778(7)	0,2764(11)	0,2759(5)	0,2718(8)	
R – S3	0,2786(4)	0,2808(5)	0,2799(8)	0,2793(9)	
R – S2	0,2859(8)	0,2874(8)	0,2852(9)	0,2829(4)	
R – S2	0,2861(10)	0,2880(10)	0,2880(12)	0,2878(7)	
R – S2	0,3193(10)	0,3163(9)	0,3161(11)	0,3184(8)	
Ni – 3S1	0,2513	0,2569	0,2508	0,2521	6
Ni – 3S1	0,2667	0,2582	0,2673	0,2668	
Sn – S3	0,2395(11)	0,2314(11)	0,2365	0,2208(9)	4
Sn – 3S2	0,2428(11)	0,2367(10)	0,2400(12)	0,2343(9)	

Таблиця Г6

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі сполук $R_3Fe_{0,5}SnS_7$ (R–Y, La, Ce, Pr)

Зв'язки	$Y_3Fe_{0,5}SnS_7$	$La_3Fe_{0,5}SnS_7$	$Ce_3Fe_{0,5}SnS_7$	$Pr_3Fe_{0,5}SnS_7$	КЧ
R – S1	0,2677(4)	0,28369(10)	0,28071(11)	0,27814(18)	7
R – S1	0,2735(4)	0,28646(10)	0,28428(11)	0,28223(17)	
R – S1	0,2755(4)	0,30287(14)	0,29882(14)	0,2962(2)	
R – S3	0,2784(3)	0,30105(8)	0,29695(7)	0,29492(11)	
R – S2	0,2853(4)	0,29472(11)	0,29203(12)	0,29081(19)	
R – S2	0,2880(4)	0,30313(12)	0,30041(12)	0,29821(19)	
R – S2	0,3147(4)	0,30881(11)	0,30707(11)	0,3066(2)	
Fe – 3S1	0,2559(5)	0,26587(19)	0,26341(19)	0,2631(3)	6
Fe – 3S1	0,2611(5)	0,26638(19)	0,26458(19)	0,2641(3)	
Sn – S3	0,2352(5)	0,23373(19)	0,23377(19)	0,2338(3)	4
Sn – 3S2	0,2379(3)	0,23925(11)	0,23878(11)	0,2391(2)	

Таблиця Г7

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі сполук $R_3Fe_{0,5}SnS_7$ (R–Nd, Sm, Tb, Dy)

Зв'язки	$Nd_3Fe_{0,5}SnS_7$	$Sm_3Fe_{0,5}SnS_7$	$Tb_3Fe_{0,5}SnS_7$	$Dy_3Fe_{0,5}SnS_7$	КЧ
R – S1	0,2763(3)	0,2727(3)	0,2694(3)	0,2683(4)	7
R – S1	0,2815(3)	0,2788(3)	0,2752(3)	0,2739(4)	
R – S1	0,2906(3)	0,2832(3)	0,2765(3)	0,2756(4)	
R – S3	0,29101(17)	0,28591(19)	0,28047(15)	0,27854(19)	
R – S2	0,2894(3)	0,2876(3)	0,2852(3)	0,2850(4)	
R – S2	0,2967(3)	0,2929(3)	0,2895(3)	0,2874(3)	
R – S2	0,3078(3)	0,3107(3)	0,3159(3)	0,3161(4)	
Fe – 3S1	0,2608(4)	0,2591(4)	0,2566(4)	0,2561(5)	6
Fe – 3S1	0,2638(5)	0,2628(4)	0,2618(4)	0,2616(5)	

Зв'язки	$\text{Nd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Sm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Tb}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Dy}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$	КЧ
Sn – S3	0,2338(4)	0,2339(4)	0,2347(3)	0,2360(4)	4
Sn – 3S2	0,2386(3)	0,2385(3)	0,2379(3)	0,2375(3)	

Таблиця Г8

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі сполук $\text{Gd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ і $\text{Ho}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$

Зв'язки	$\text{Gd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$	$\text{Ho}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$	КЧ
R – S1	0,2741(8)	0,2690(8)	7
R – S1	0,2741(8)	0,2704(7)	
R – S1	0,2770(7)	0,2749(10)	
R – S3	0,2801(4)	0,2817(4)	
R – S2	0,2896(9)	0,2839(9)	
R – S2	0,2897(8)	0,2888(7)	
R – S2	0,3123(8)	0,3160(8)	
Fe – 3S1	0,2593	0,2562	6
Fe – 3S1	0,2644	0,2612	
Sn – S3	0,2408(10)	0,2293(9)	4
Sn – 3S2	0,2476(7)	0,2382(7)	

Таблиця Г9

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (R–Sm, Tb, Dy)

Зв'язки	$\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$	$\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$	$\text{Dy}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$	КЧ
R – S2	0,2764(6)	0,2694(4)	0,2696(5)	8
R – S2	0,2768(5)	0,2770(5)	0,2761(5)	
R – S1	0,2798(8)	0,2831(6)	0,2788(7)	
R – S2	0,2938(14)	0,2833(7)	0,2813(6)	
R – S1	0,2959(6)	0,2880(10)	0,2856(10)	

Зв'язки	$\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$	$\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$	$\text{Dy}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$	КЧ
R – S3	0,2971(5)	0,2946(6)	0,2908(4)	
R – S1	0,2992(7)	0,2963(4)	0,2951(7)	
R – S2	0,3049(14)	0,3060(10)	0,3107(10)	
Co – 3S2	0,2552	0,2479	0,2529	6
Co – 3S2	0,2581	0,2664	0,2578	
Si – 3S1	0,2062(14)	0,2100(6)	0,2196(7)	4
Si – 1S3	0,2170(7)	0,2138(12)	0,2081(13)	

Таблиця Г10

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ (R–Tb, Tb, Ho)

Зв'язки	$\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$	$\text{Dy}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$	$\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$	КЧ
R – S2	0,2713(12)	0,2688(6)	0,2708(3)	8
R – S2	0,2769(14)	0,2780(5)	0,2739(4)	
R – S1	0,280(2)	0,2816(9)	0,2764(5)	
R – S2	0,2848(15)	0,2821(8)	0,2812(4)	
R – S1	0,286(2)	0,2918(6)	0,2850(7)	
R – S3	0,296(2)	0,2925(7)	0,2946(4)	
R – S1	0,2972(12)	0,2937(5)	0,2994(5)	
R – S2	0,309(2)	0,3168(9)	0,3096(7)	
Co – 3S2	0,2440	0,2569	0,2434	6
Co – 3S2	0,2737	0,2594	0,2770	
Si – 3S1	0,207(3)	0,1979(14)	0,2034(5)	4
Si – 1S3	0,210(2)	0,2149(9)	0,2190(10)	

ДОДАТОК Д

Таблиця Д1

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі сульфідних фаз $\text{LaRbPbSi}_2\text{S}_8$ (R – Ce, Sm, Tb)

Зв'язки	$\text{LaCePbSi}_2\text{S}_8$	$\text{LaSmPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{LaTbPbSi}_2\text{S}_8$	КЧ
	$\text{M}^* - 1/3\text{La} + 1/3\text{Ce}$	$\text{M}^* - 1/3\text{La} + 1/3\text{Sm}$	$\text{M}^* - 1/3\text{La} + 1/3\text{Tb}$	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2895(1)	0,2886(1)	0,2887(2)	8
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2895(1)	0,2886(1)	0,2887(2)	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2983(1)	0,29619(9)	0,2940(1)	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2983(1)	0,29619(9)	0,2940(1)	
$\text{M}^* - \text{S1}$	0,3046(1)	0,3026(1)	0,3005(1)	
$\text{M}^* - \text{S1}$	0,3046(1)	0,3026(1)	0,3005(1)	
$\text{M}^* - \text{S1}$	0,3300(2)	0,3294(1)	0,3303(2)	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,3300(2)	0,3294(1)	0,3305(2)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2836(2)	0,2813(2)	0,2781(3)	8
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2836(2)	0,2813(2)	0,2781(3)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,3013(1)	0,2998(1)	0,2993(1)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,3013(1)	0,2998(1)	0,2993(1)	
$\text{Pb} - \text{S1}$	0,3101(2)	0,3093(1)	0,3103(3)	
$\text{Pb} - \text{S1}$	0,3101(2)	0,3093(1)	0,3103(3)	
$\text{Pb} - \text{S1}$	0,3232(3)	0,3212(3)	0,3186(3)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,3233(3)	0,3213(3)	0,3187(3)	
$\text{Si} - 3\text{S2}$	0,21173(7)	0,21159(6)	0,2115(8)	4
$\text{Si} - \text{S1}$	0,2127(1)	0,2126(1)	0,2124(1)	

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі сульфідних фаз $\text{LaRPbSi}_2\text{S}_8$ (R – Dy, Y, Ho)

Зв'язки	$\text{LaDyPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{LaYPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{LaHoPbSi}_2\text{S}_8$	КЧ
	$\text{M}^* - 1/3\text{La} + 1/3\text{Dy}$	$\text{M}^* - 1/3\text{La} + 1/3\text{Y}$	$\text{M}^* - 1/3\text{La} + 1/3\text{Ho}$	
$\text{M}^* - \text{S}2$	0,2882(1)	0,2894(3)	0,2876(2)	8
$\text{M}^* - \text{S}2$	0,2882(1)	0,2894(3)	0,2876(2)	
$\text{M}^* - \text{S}2$	0,29398(9)	0,2936(1)	0,2939(1)	
$\text{M}^* - \text{S}2$	0,29400(9)	0,2936(1)	0,2939(1)	
$\text{M}^* - \text{S}1$	0,3006(1)	0,2998(2)	0,3010(1)	
$\text{M}^* - \text{S}1$	0,3006(1)	0,2998(2)	0,3010(1)	
$\text{M}^* - \text{S}1$	0,3297(2)	0,3313(3)	0,3294(3)	
$\text{M}^* - \text{S}2$	0,3298(2)	0,3314(3)	0,3295(3)	
$\text{Pb} - \text{S}2$	0,2783(2)	0,2814(3)	0,2786(3)	8
$\text{Pb} - \text{S}2$	0,2783(2)	0,2814(3)	0,2786(3)	
$\text{Pb} - \text{S}2$	0,29890(1)	0,2974(1)	0,2984(1)	
$\text{Pb} - \text{S}2$	0,29892(1)	0,2974(1)	0,2984(1)	
$\text{Pb} - \text{S}1$	0,3097(2)	0,3070(3)	0,3092(3)	
$\text{Pb} - \text{S}1$	0,3097(2)	0,3070(3)	0,3092(3)	
$\text{Pb} - \text{S}1$	0,3188(3)	0,3224(4)	0,3195(4)	
$\text{Pb} - \text{S}2$	0,3188(3)	0,3225(4)	0,3196(4)	
$\text{Si} - 3\text{S}2$	0,21152(7)	0,21139(7)	0,21145(8)	4
$\text{Si} - \text{S}1$	0,21236(1)	0,2126(1)	0,2124(1)	

Таблиця ДЗ

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі сульфідних фаз $\text{LaErPbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{CeRPrPbSi}_2\text{S}_8$ (R – Pr, Sm)

Зв'язки	$\text{LaErPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{CePrPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{CeSmPbSi}_2\text{S}_8$	КЧ
	$\text{M}^* - 1/3\text{La} + 1/3\text{Er}$	$\text{M}^* - 1/3\text{Ce} + 1/3\text{Pr}$	$\text{M}^* - 1/3\text{Ce} + 1/3\text{Sm}$	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2874(3)	0,2892(2)	0,2876(3)	8
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2874(3)	0,2892(2)	0,2876(3)	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2930(1)	0,2971(1)	0,2941(1)	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2931(1)	0,2971(1)	0,2941(1)	
$\text{M}^* - \text{S1}$	0,3002(2)	0,3036(1)	0,3011(2)	
$\text{M}^* - \text{S1}$	0,3002(2)	0,3036(1)	0,3011(2)	
$\text{M}^* - \text{S1}$	0,3301(3)	0,3302(2)	0,3291(3)	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,3301(3)	0,3302(2)	0,3291(3)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2773(4)	0,2824(3)	0,2793(4)	8
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2773(4)	0,2824(3)	0,2793(4)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2981(3)	0,3005(1)	0,2983(2)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2981(3)	0,3005(1)	0,2983(2)	
$\text{Pb} - \text{S1}$	0,3094(4)	0,309(3)	0,3087(4)	
$\text{Pb} - \text{S1}$	0,3094(4)	0,309(3)	0,3087(4)	
$\text{Pb} - \text{S1}$	0,3190(6)	0,3225(3)	0,3198(5)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,3190(6)	0,3226(3)	0,3199(5)	
$\text{Si} - 3\text{S2}$	0,2113(1)	0,2119(8)	0,2117(1)	4
$\text{Si} - \text{S1}$	0,2123(2)	0,2126(1)	0,2125(1)	

Таблиця Д4

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі сульфідних фаз $\text{CeRbPbSi}_2\text{S}_8$ (R – Tb, Dy, Y)

Зв'язки	$\text{CeTbPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{CeDyPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{CeYPbSi}_2\text{S}_8$	КЧ
	$\text{M}^* - 1/3\text{Ce} + 1/3\text{Tb}$	$\text{M}^* - 1/3\text{Ce} + 1/3\text{Dy}$	$\text{M}^* - 1/3\text{Ce} + 1/3\text{Y}$	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2877(2)	0,2871(3)	0,2896(3)	8
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2877(2)	0,2871(3)	0,2896(3)	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2922(1)	0,29253(1)	0,2914(1)	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2922(1)	0,2925(1)	0,2914(1)	
$\text{M}^* - \text{S1}$	0,2994(1)	0,3000(2)	0,2980(2)	
$\text{M}^* - \text{S1}$	0,2994(1)	0,3000(2)	0,2980(2)	
$\text{M}^* - \text{S1}$	0,3296(3)	0,3293(3)	0,3320(3)	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,3297(3)	0,3294(3)	0,3321(3)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2772(3)	0,2776(4)	0,2793(3)	8
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2772(3)	0,2776(4)	0,2793(3)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2974(1)	0,2973(2)	0,2963(1)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2974(1)	0,2973(2)	0,2963(1)	
$\text{Pb} - \text{S1}$	0,3091(3)	0,3087(4)	0,3071(3)	
$\text{Pb} - \text{S1}$	0,3091(3)	0,3087(4)	0,3071(3)	
$\text{Pb} - \text{S1}$	0,3181(3)	0,3188(5)	0,3207(4)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,3181(3)	0,3188(5)	0,3207(4)	
$\text{Si} - 3\text{S2}$	0,2116(8)	0,2115(9)	0,2115(8)	4
$\text{Si} - \text{S1}$	0,2124(1)	0,2125(1)	0,2124(1)	

Таблиця Д5

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі сульфідних фаз $\text{CeRPbSi}_2\text{S}_8$ (R – Ho, Sm) і $\text{PrSmPbSi}_2\text{S}_8$

Зв'язки	$\text{CeHoPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{CeErPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{PrSmPbSi}_2\text{S}_8$	КЧ
	$\text{M}^* - 1/3\text{Ce} + 1/3\text{Ho}$	$\text{M}^* - 1/3\text{Ce} + 1/3\text{Er}$	$\text{M}^* - 1/3\text{Pr} + 1/3\text{Sm}$	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2867(3)	0,2875(2)	0,2876(2)	8
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2867(3)	0,2875(2)	0,2876(2)	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2924(1)	0,2915(1)	0,2938(1)	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2924(1)	0,2915(1)	0,2938(1)	
$\text{M}^* - \text{S1}$	0,2999(2)	0,2990(1)	0,3007(2)	
$\text{M}^* - \text{S1}$	0,2999(2)	0,2990(1)	0,3007(2)	
$\text{M}^* - \text{S1}$	0,3290(3)	0,3302(3)	0,3290(3)	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,3291(3)	0,3302(3)	0,3290(3)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2776(4)	0,2762(3)	0,2789(3)	8
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2777(4)	0,2762(3)	0,2789(3)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2969(2)	0,2972(1)	0,2982(1)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2969(2)	0,2972(1)	0,2982(1)	
$\text{Pb} - \text{S1}$	0,3082(4)	0,3094(3)	0,3087(3)	
$\text{Pb} - \text{S1}$	0,3082(4)	0,3094(3)	0,3087(3)	
$\text{Pb} - \text{S1}$	0,3189(6)	0,3176(4)	0,3193(4)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,3191(6)	0,3177(4)	0,3194(4)	
$\text{Si} - 3\text{S2}$	0,2116(1)	0,2115(9)	0,2114(9)	4
$\text{Si} - \text{S1}$	0,2119(2)	0,2122(1)	0,2124(1)	

Таблиця Д6

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі сульфідних фаз $\text{PrRPbSi}_2\text{S}_8$ (R – Tb, Dy, Y)

Зв'язки	$\text{PrTbPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{PrDyPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{PrYPbSi}_2\text{S}_8$	КЧ
	$\text{M}^* - 1/3\text{Pr}+1/3\text{Tb}$	$\text{M}^* - 1/3\text{Pr}+1/3\text{Dy}$	$\text{M}^* - 1/3\text{Pr}+1/3\text{Y}$	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2861(2)	0,2875(1)	0,2888(4)	8
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2861(2)	0,2875(1)	0,2888(4)	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2928(1)	0,2915(1)	0,2908(2)	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2928(1)	0,2915(1)	0,2908(2)	
$\text{M}^* - \text{S1}$	0,3005(2)	0,2989(1)	0,2975(3)	
$\text{M}^* - \text{S1}$	0,3005(2)	0,2989(1)	0,2975(3)	
$\text{M}^* - \text{S1}$	0,3279(3)	0,3296(2)	0,3314(6)	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,3279(3)	0,3296(2)	0,3314(6)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2788(3)	0,2765(2)	0,2789(4)	8
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2788(3)	0,2765(2)	0,2789(4)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2964(1)	0,2970(1)	0,2955(3)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2964(1)	0,2970(1)	0,2955(3)	
$\text{Pb} - \text{S1}$	0,3072(3)	0,3091(2)	0,3062(4)	
$\text{Pb} - \text{S1}$	0,3072(3)	0,3091(2)	0,3062(4)	
$\text{Pb} - \text{S1}$	0,3198(4)	0,3173(3)	0,3205(6)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,3198(4)	0,3174(3)	0,3205(6)	
$\text{Si} - 3\text{S2}$	0,2115(1)	0,2116(8)	0,2115(1)	4
$\text{Si} - \text{S1}$	0,2124(1)	0,2123(1)	0,2121(1)	

Таблиця Д7

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі сульфідних фаз $\text{PrRPbSi}_2\text{S}_8$ (R – Ho, Er)

Зв'язки	$\text{PrHoPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{PrErPbSi}_2\text{S}_8$	КЧ
	$\text{M}^* - 1/3\text{Pr} + 1/3\text{Ho}$	$\text{M}^* - 1/3\text{Pr} + 1/3\text{Er}$	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2868(3)	0,2870(2)	8
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2868(3)	0,2870(2)	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2915(1)	0,2909(1)	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,2915(1)	0,2909(1)	
$\text{M}^* - \text{S1}$	0,2989(2)	0,2987(1)	
$\text{M}^* - \text{S1}$	0,2989(2)	0,2988(1)	
$\text{M}^* - \text{S1}$	0,3293(3)	0,3296(3)	
$\text{M}^* - \text{S2}$	0,3294(3)	0,3297(3)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2763(4)	0,2759(3)	8
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2763(4)	0,2759(3)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2968(2)	0,2965(2)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,2968(2)	0,2965(2)	
$\text{Pb} - \text{S1}$	0,3086(3)	0,3090(3)	
$\text{Pb} - \text{S1}$	0,3087(3)	0,3090(3)	
$\text{Pb} - \text{S1}$	0,3176(5)	0,3173(4)	
$\text{Pb} - \text{S2}$	0,3176(5)	0,3175(4)	
$\text{Si} - 3\text{S2}$	0,2115(9)	0,2115(1)	4
$\text{Si} - \text{S1}$	0,2122(1)	0,2122(1)	

ДОДАТОК Е

Таблиця Е1

Анізотропні параметри зміщення атомів (нм²) у структурі
сульфідних фаз LaRPbSi₂S₈, CeRPbSi₂S₈ і PrRPbSi₂S₈ (R – PЗМ)

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
LaCePbSi ₂ S ₈ (M = 1/3 La + 1/3 Ce)						
La	0,0277(7)	0,0277(7)	0,0290(9)	0,0008(1)	-0,0008(1)	0,0174(6)
Ce	0,0277(7)	0,0277(7)	0,0290(9)	0,0008(1)	-0,0008(1)	0,0174(6)
Pb	0,0154(3)	0,0154(3)	0,0084(6)	0,0009(1)	-0,0009(1)	0,0088(3)
Si	0,0210(3)	0,0210(3)	0,0148(4)	0	0	0,0104(1)
S1	0,0281(3)	0,0281(3)	0,0148(4)	0	0	0,0140(1)
S2	0,0286(3)	0,0248(3)	0,0244(3)	0,0078(2)	0,0106(2)	0,0166(2)
LaSmPbSi ₂ S ₈						
La	0,0315(7)	0,0315(7)	0,0292(7)	0,0011(1)	-0,0011(1)	0,0202(5)
Sm	0,0315(7)	0,0315(7)	0,0292(7)	0,0011(1)	-0,0011(1)	0,0202(5)
Pb	0,0194(2)	0,0194(2)	0,0094(5)	0,0004(1)	-0,0004(1)	0,0123(2)
Si	0,0250(3)	0,0250(3)	0,0164(4)	0	0	0,0125(1)
S1	0,0350(3)	0,0350(3)	0,0161(4)	0	0	0,0175(1)
S2	0,0347(3)	0,0279(3)	0,0275(3)	0,0087(2)	0,0132(2)	0,0192(2)
LaTbPbSi ₂ S ₈						
La	0,0296(8)	0,0296(8)	0,0270(5)	0,0006(1)	-0,0006(1)	0,0189(7)
Tb	0,0296(8)	0,0296(8)	0,0270(5)	0,0006(1)	-0,0006(1)	0,0189(7)
Pb	0,0215(5)	0,0215(5)	0,0125(4)	0,0006(1)	-0,0006(1)	0,0128(5)
Si	0,0279(4)	0,0279(4)	0,0182(5)	0	0	0,0139(1)
S1	0,0410(4)	0,0410(4)	0,0170(4)	0	0	0,0205(1)
S2	0,0393(4)	0,0297(3)	0,0313(3)	0,0096(2)	0,0159(3)	0,0211(3)
LaDyPbSi ₂ S ₈						
La	0,0312(6)	0,0312(6)	0,0281(5)	0,00075(8)	-0,00075(8)	0,0202(6)
Dy	0,0312(6)	0,0312(6)	0,0281(5)	0,00075(8)	-0,00075(8)	0,0202(6)

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
LaDyPbSi ₂ S ₈						
Pb	0,0225(3)	0,0225(3)	0,0123(3)	0,00062(9)	-0,00062(9)	0,0142(4)
Si	0,0281(3)	0,0281(3)	0,0190(4)	0	0	0,0140(1)
S1	0,0420(4)	0,0420(4)	0,0184(4)	0	0	0,0210(1)
S2	0,0399(3)	0,0297(3)	0,0327(3)	0,0097(2)	0,0166(2)	0,0212(2)
LaYPbSi ₂ S ₈						
La	0,0312(9)	0,0312(9)	0,031(1)	0,0004(1)	-0,0004(1)	0,0208(8)
Y	0,0312(9)	0,0312(9)	0,031(1)	0,0004(1)	-0,0004(1)	0,0208(8)
Pb	0,0273(4)	0,0273(4)	0,0143(7)	0,0008(1)	-0,0008(1)	0,0175(5)
Si	0,0292(3)	0,0292(3)	0,0193(4)	0	0	0,0146(1)
S1	0,0429(4)	0,0429(4)	0,0186(4)	0	0	0,0214(1)
S2	0,0416(4)	0,0311(3)	0,0336(3)	0,0100(2)	0,0172(3)	0,0221(3)
LaHoPbSi ₂ S ₈						
La	0,0344(8)	0,0344(8)	0,0301(7)	0,0007(1)	-0,0007(1)	0,0230(7)
Ho	0,0344(8)	0,0344(8)	0,0301(7)	0,0007(1)	-0,0007(1)	0,0230(7)
Pb	0,0261(4)	0,0261(4)	0,0114(6)	0,0006(1)	-0,0006(1)	0,0168(5)
Si	0,0305(4)	0,0305(4)	0,0192(5)	0	0	0,0153(2)
S1	0,0447(4)	0,0447(4)	0,0185(5)	0	0	0,0223(2)
S2	0,0423(4)	0,0319(4)	0,0339(4)	0,0099(3)	0,0175(3)	0,0225(3)
LaErPbSi ₂ S ₈						
La	0,034(1)	0,034(1)	0,0310(9)	0,0007(1)	-0,0007(1)	0,023(1)
Er	0,034(1)	0,034(1)	0,0310(9)	0,0007(1)	-0,0007(1)	0,023(1)
Pb	0,0273(7)	0,0273(7)	0,0134(9)	0,0006(2)	-0,0006(2)	0,0167(8)
Si	0,0313(5)	0,0313(5)	0,0236(8)	0	0	0,0157(3)
S1	0,0465(6)	0,0465(6)	0,0216(7)	0	0	0,0233(3)
S2	0,0446(5)	0,0319(5)	0,0386(5)	0,0105(4)	0,0193(4)	0,0229(4)

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
CePrPbSi ₂ S ₈						
Ce	0,0280(9)	0,0280(9)	0,0280(9)	0,0009(2)	-0,0009(2)	0,0177(7)
Pr	0,0280(9)	0,0280(9)	0,0280(9)	0,0009(2)	-0,0009(2)	0,0177(7)
Pb	0,0163(3)	0,0163(3)	0,0080(7)	0,0010(2)	-0,0010(2)	0,0093(4)
Si	0,0212(4)	0,0212(4)	0,0148(6)	0	0	0,0106(1)
S1	0,0289(4)	0,0289(4)	0,0149(5)	0	0	0,0144(1)
S2	0,0298(4)	0,0254(4)	0,0239(3)	0,0083(3)	0,0114(3)	0,0171(3)
CeSmPbSi ₂ S ₈						
Ce	0,030(1)	0,030(1)	0,026(1)	0,0007(1)	-0,0007(1)	0,020(1)
Sm	0,030(1)	0,030(1)	0,026(1)	0,0007(1)	-0,0007(1)	0,020(1)
Pb	0,0191(4)	0,0191(4)	0,0095(8)	0,0010(2)	-0,0010(2)	0,0122(5)
Si	0,0240(5)	0,0240(5)	0,0168(7)	0	0	0,0120(2)
S1	0,0361(5)	0,0361(5)	0,0155(6)	0	0	0,0180(3)
S2	0,0349(5)	0,0271(4)	0,0270(5)	0,0093(3)	0,0139(3)	0,0195(4)
CeTbPbSi ₂ S ₈						
Ce	0,0312(9)	0,0312(9)	0,0265(6)	0,0007(1)	-0,0007(1)	0,0206(8)
Tb	0,0312(9)	0,0312(9)	0,0265(6)	0,0007(1)	-0,0007(1)	0,0206(8)
Pb	0,0204(4)	0,0204(4)	0,0108(5)	0,0006(1)	-0,0006(1)	0,0129(5)
Si	0,0277(4)	0,0277(4)	0,0177(5)	0	0	0,0138(2)
S1	0,0417(4)	0,0417(4)	0,0170(5)	0	0	0,0209(2)
S2	0,0396(4)	0,0288(4)	0,0311(4)	0,0102(3)	0,0166(3)	0,0213(3)
CeDyPbSi ₂ S ₈						
Ce	0,033(1)	0,033(1)	0,0278(8)	0,0007(1)	-0,0007(1)	0,0227(9)
Dy	0,033(1)	0,033(1)	0,0278(8)	0,0007(1)	-0,0007(1)	0,0227(9)
Pb	0,0239(5)	0,0239(5)	0,0112(7)	0,0007(1)	-0,0007(1)	0,0151(6)
Si	0,0282(5)	0,0282(5)	0,0187(6)	0	0	0,0141(2)
S1	0,0432(5)	0,0432(5)	0,0180(6)	0	0	0,0216(3)

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
CeDyPbSi ₂ S ₈						
S2	0,0402(5)	0,0292(4)	0,0327(4)	0,0102(3)	0,0168(3)	0,0211(4)
CeYPbSi ₂ S ₈						
Ce	0,029(1)	0,029(1)	0,0286(8)	0,0005(1)	-0,0005(1)	0,0190(9)
Y	0,029(1)	0,029(1)	0,0286(8)	0,0005(1)	-0,0005(1)	0,0190(9)
Pb	0,0251(6)	0,0251(6)	0,0140(5)	0,0008(1)	-0,0008(1)	0,0162(7)
Si	0,0289(4)	0,0289(4)	0,0177(5)	0	0	0,0144(1)
S1	0,0436(4)	0,0436(4)	0,0174(4)	0	0	0,0218(2)
S2	0,0408(4)	0,0301(3)	0,0323(3)	0,0102(3)	0,0173(3)	0,0216(3)
CeHoPbSi ₂ S ₈						
Ce	0,034(1)	0,034(1)	0,0283(1)	0,0006(1)	-0,0006(1)	0,0240(10)
Ho	0,034(1)	0,034(1)	0,0283(1)	0,0006(1)	-0,0006(1)	0,0240(10)
Pb	0,0241(5)	0,0241(5)	0,0106(9)	0,0007(2)	-0,0007(2)	0,0155(6)
Si	0,0290(5)	0,0290(5)	0,0195(8)	0	0	0,0145(3)
S1	0,0442(6)	0,0442(6)	0,0173(7)	0	0	0,0221(3)
S2	0,0417(5)	0,0299(4)	0,0347(5)	0,0105(4)	0,0181(4)	0,0219(4)
CeErPbSi ₂ S ₈						
Ce	0,0336(8)	0,0336(8)	0,0293(6)	0,0006(1)	-0,0006(1)	0,0224(8)
Er	0,0336(8)	0,0336(8)	0,0293(6)	0,0006(1)	-0,0006(1)	0,0224(8)
Pb	0,0243(6)	0,0243(6)	0,0117(5)	0,0007(1)	-0,0007(1)	0,0148(6)
Si	0,0309(4)	0,0309(4)	0,0202(6)	0	0	0,0154(2)
S1	0,0470(5)	0,0470(5)	0,0186(5)	0	0	0,0235(3)
S2	0,0445(5)	0,0317(4)	0,0360(4)	0,0110(3)	0,0192(3)	0,0232(4)
PrSmPbSi ₂ S ₈						
Pr	0,029(1)	0,029(1)	0,0247(8)	0,0007(1)	-0,0007(1)	0,0191(9)
Sm	0,029(1)	0,029(1)	0,0247(8)	0,0007(1)	-0,0007(1)	0,0191(9)
Pb	0,0171(3)	0,0171(3)	0,0092(6)	0,0009(1)	-0,0009(1)	0,0109(4)

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
PrSmPbSi ₂ S ₈						
Si	0,0228(4)	0,0228(4)	0,0145(5)	0	0	0,0114(2)
S1	0,0341(5)	0,0341(5)	0,0142(5)	0	0	0,0170(2)
S2	0,0332(4)	0,0256(4)	0,0258(4)	0,0095(3)	0,0136(3)	0,0188(3)
PrTbPbSi ₂ S ₈						
Pr	0,036(1)	0,036(1)	0,031(1)	0,0010(2)	-0,0010(2)	0,0254(9)
Tb	0,036(1)	0,036(1)	0,031(1)	0,0010(2)	-0,0010(2)	0,0254(9)
Pb	0,0228(4)	0,0228(4)	0,0080(8)	0,0005(2)	-0,0005(2)	0,0152(4)
Si	0,0269(5)	0,0269(5)	0,0185(6)	0	0	0,0134(2)
S1	0,0411(6)	0,0411(6)	0,0169(6)	0	0	0,0206(3)
S2	0,0386(5)	0,0286(4)	0,0312(4)	0,0099(3)	0,0165(4)	0,0208(4)
PrDyPbSi ₂ S ₈						
Pr	0,0314(7)	0,0314(7)	0,0266(5)	0,00079(9)	-0,00079(9)	0,0208(6)
Dy	0,0314(7)	0,0314(7)	0,0266(5)	0,00079(9)	-0,00079(9)	0,0208(6)
Pb	0,0205(4)	0,0205(4)	0,0104(4)	0,0007(1)	-0,0007(1)	0,0126(4)
Si	0,0280(4)	0,0280(4)	0,0167(4)	0	0	0,0140(1)
S1	0,0429(4)	0,0429(4)	0,0161(4)	0	0	0,0215(2)
S2	0,0400(4)	0,0287(3)	0,0307(3)	0,0104(3)	0,0170(3)	0,0212(3)
PrYPbSi ₂ S ₈						
Pr	0,032(1)	0,032(1)	0,029(1)	0,0008(3)	-0,0008(3)	0,021(1)
Y	0,032(1)	0,032(1)	0,029(1)	0,0008(3)	-0,0008(3)	0,021(1)
Pb	0,0256(7)	0,0256(7)	0,0139(8)	0,0007(2)	-0,0007(2)	0,0167(8)
Si	0,0287(5)	0,0287(5)	0,0180(7)	0	0	0,0143(3)
S1	0,0432(6)	0,0432(6)	0,0177(6)	0	0	0,0216(3)
S2	0,0417(6)	0,0304(5)	0,0330(4)	0,0107(4)	0,0176(4)	0,0225(4)
PrHoPbSi ₂ S ₈						
Pr	0,033(1)	0,033(1)	0,0280(7)	0,0006(1)	-0,0006(1)	0,022(1)

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
PrHoPbSi ₂ S ₈						
Ho	0,033(1)	0,033(1)	0,0280(7)	0,0006(1)	-0,0006(1)	0,022(1)
Pb	0,0233(6)	0,0233(6)	0,0115(7)	0,0008(1)	-0,0008(1)	0,0144(6)
Si	0,0292(5)	0,0292(5)	0,0186(6)	0	0	0,0146(2)
S1	0,0449(5)	0,0449(5)	0,0177(6)	0	0	0,0224(3)
S2	0,0417(5)	0,0304(4)	0,0331(4)	0,0107(3)	0,0179(4)	0,0224(4)
PrErPbSi ₂ S ₈						
Pr	0,0344(9)	0,0344(9)	0,0287(6)	0,0007(1)	-0,0007(1)	0,0235(9)
Er	0,0344(9)	0,0344(9)	0,0287(6)	0,0007(1)	-0,0007(1)	0,0235(9)
Pb	0,0250(6)	0,0250(6)	0,0122(6)	0,0007(1)	-0,0007(1)	0,0157(6)
Si	0,0307(5)	0,0307(5)	0,0194(6)	0	0	0,0154(2)
S1	0,0470(5)	0,0470(5)	0,0186(5)	0	0	0,0235(3)
S2	0,0440(5)	0,0310(4)	0,0353(4)	0,0108(3)	0,0191(3)	0,0228(4)

ДОДАТОК Є

Таблиця Є1

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурі сульфідних фаз $\text{LaRbPbSi}_2\text{S}_8$ (R – Ce, Sm, Tb)

	$\text{LaCePbSi}_2\text{S}_8$	$\text{LaSmPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{LaTbPbSi}_2\text{S}_8$
$\text{M}^* 18e (x, y, 1/4)$	$\text{M}^* - 1/3\text{La} + 1/3\text{Ce}$	$\text{M}^* - 1/3\text{La} + 1/3\text{Sm}$	$\text{M}^* - 1/3\text{La} + 1/3\text{Tb}$
x	0,3243(3)	0,3258(3)	0,3288(3)
y	0,3243(3)	0,3258(3)	0,3287(3)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0266(7)	0,0288(6)	0,0269(5)
$\text{Pb}^{**} 18e (x, y, 1/4)$	$\text{Pb}^{**} = 1/3 \text{ Pb}$		
x	0,3128(4)	0,3117(4)	0,3083(5)
y	0,3129(4)	0,3118(4)	0,3082(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0126(3)	0,0149(2)	0,0175(1)
$\text{Si } 12c (0, 0, z)$			
z	0,15968(3)	0,15962(3)	0,15949(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0189(2)	0,0221(1)	0,0247(2)
$\text{S1 } 12c (0, 0, z)$			
z	0,08039(3)	0,07984(3)	0,07936(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0237(2)	0,0287(1)	0,0330(2)
$\text{S2 } 36f (x, y, z)$			
x	0,03169(8)	0,03211(7)	0,03272(9)
y	0,23512(8)	0,23603(8)	0,2368(1)
z	0,18653(2)	0,18659(2)	0,18666(3)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0245(1)	0,0284(1)	0,0317(1)

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурі сульфідних фаз $\text{LaRPbSi}_2\text{S}_8$ (R – Dy, Y, Ho)

	$\text{LaDyPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{LaYPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{LaHoPbSi}_2\text{S}_8$
$\text{M}^* 18e (x, y, 1/4)$	$\text{M}^* - 1/3\text{La} + 1/3\text{Dy}$	$\text{M}^* - 1/3\text{La} + 1/3\text{Y}$	$\text{M}^* - 1/3\text{La} + 1/3\text{Ho}$
x	0,32826(3)	0,3304(5)	0,3275(4)
y	0,32826(3)	0,3304(5)	0,3275(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0281(4)	0,0291(7)	0,0304(6)
$\text{Pb}^{**} 18e (x, y, 1/4)$	$\text{Pb}^{**} = 1/3 \text{ Pb}$		
x	0,3091(4)	0,3152(6)	0,3102(6)
y	0,30915(4)	0,3151(6)	0,3103(6)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0177(1)	0,0213(3)	0,0195(2)
$\text{Si } 12c (0, 0, z)$			
z	0,15949(4)	0,15962(4)	0,15956(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0251(2)	0,0259(2)	0,0268(3)
$\text{S1 } 12c (0, 0, z)$			
z	0,07929(3)	0,07929(3)	0,07923(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0341(2)	0,0348(2)	0,0360(3)
$\text{S2 } 36f (x, y, z)$			
x	0,03266(8)	0,03285(8)	0,0328(1)
y	0,23683(9)	0,23677(9)	0,2368(1)
z	0,18672(2)	0,18672(2)	0,18672(3)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0324(1)	0,0337(1)	0,0343(1)

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурі сульфідних фаз $\text{LaErPbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{CeRPrPbSi}_2\text{S}_8$ (R – Pr, Sm)

	$\text{LaErPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{CePrPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{CeSmPbSi}_2\text{S}_8$
$\text{M}^* 18e (x, y, 1/4)$	$\text{M}^* - 1/3\text{La} + 1/3\text{Er}$	$\text{M}^* - 1/3\text{Ce} + 1/3\text{Pr}$	$\text{M}^* - 1/3\text{Ce} + 1/3\text{Sm}$
x	0,3285(5)	0,3252(4)	0,3267(5)
y	0,3286(5)	0,3252(4)	0,3268(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0301(8)	0,0263(7)	0,0270(9)
$\text{Pb}^{**} 18e (x, y, 1/4)$	$\text{Pb}^{**} = 1/3 \text{ Pb}$		
x	0,3092(8)	0,3120(5)	0,3106(7)
y	0,3093(8)	0,3121(5)	0,3106(7)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0213(3)	0,0130(4)	0,0148(3)
$\text{Si } 12c (0, 0, z)$			
z	0,15943(6)	0,15956(4)	0,15943(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0287(4)	0,0191(3)	0,0216(3)
$\text{S1 } 12c (0, 0, z)$			
z	0,07899(5)	0,08003(4)	0,07929(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0382(4)	0,0242(2)	0,0292(3)
$\text{S2 } 36f (x, y, z)$			
x	0,0335(1)	0,03211(9)	0,0326(1)
y	0,2373(1)	0,23585(9)	0,23731(1)
z	0,18672(4)	0,18647(3)	0,18659(3)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0367(2)	0,0249(1)	0,0279(2)

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурі сульфідних фаз $\text{CeRPbSi}_2\text{S}_8$ (R – Tb, Dy, Y)

	$\text{CeTbPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{CeDyPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{CeYPbSi}_2\text{S}_8$
$\text{M}^* 18e (x, y, 1/4)$	$\text{M}^* - 1/3\text{Ce} + 1/3\text{Tb}$	$\text{M}^* - 1/3\text{Ce} + 1/3\text{Dy}$	$\text{M}^* - 1/3\text{Ce} + 1/3\text{Y}$
x	0,3288(4)	0,3280(5)	0,3326(5)
y	0,3288(4)	0,3280(5)	0,3327(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0274(6)	0,0287(7)	0,0276(7)
$\text{Pb}^{**} 18e (x, y, 1/4)$	$\text{Pb}^{**} = 1/3 \text{ Pb}$		
x	0,3086(5)	0,3097(7)	0,3130(6)
y	0,3086(5)	0,3097(7)	0,3130(6)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0160(1)	0,0183(3)	0,0198(2)
$\text{Si } 12c (0, 0, z)$			
z	0,15931(5)	0,15943(5)	0,15937(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0243(3)	0,0251(3)	0,0251(2)
$\text{S1 } 12c (0, 0, z)$			
z	0,07881(4)	0,07887(5)	0,07887(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0335(3)	0,0348(3)	0,0348(3)
$\text{S2 } 36f (x, y, z)$			
x	0,0331(1)	0,03327(1)	0,03327(9)
y	0,2379(1)	0,2378(1)	0,2378(1)
z	0,18659(3)	0,18666(3)	0,18666(3)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0199(3)	0,0324(2)	0,0326(1)

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурі сульфідних фаз $\text{CeRbPbSi}_2\text{S}_8$ (R – Ho, Er) і $\text{PrSmPbSi}_2\text{S}_8$

	$\text{CeHoPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{CeErPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{PrSmPbSi}_2\text{S}_8$
$\text{M}^* 18e (x, y, 1/4)$	$\text{M}^* - 1/3\text{Ce} + 1/3\text{Ho}$	$\text{M}^* - 1/3\text{Ce} + 1/3\text{Er}$	$\text{M}^* - 1/3\text{Pr} + 1/3\text{Sm}$
x	0,3278(5)	0,3297(4)	0,3271(4)
y	0,3278(5)	0,3298(4)	0,3270(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0295(8)	0,0297(6)	0,0257(8)
$\text{Pb}^{**} 18e (x, y, 1/4)$	$\text{Pb}^{**} = 1/3 \text{ Pb}$		
x	0,3103(8)	0,3078(6)	0,3102(6)
y	0,3103(8)	0,3078(6)	0,3103(6)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0180(3)	0,0189(2)	0,0134(3)
$\text{Si } 12c (0, 0, z)$			
z	0,15937(6)	0,15937(5)	0,15943(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0258(3)	0,0273(3)	0,0200(3)
$\text{S1 } 12c (0, 0, z)$			
z	0,07893(6)	0,07868(5)	0,07923(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0352(4)	0,0375(3)	0,0274(3)
$\text{S2 } 36f (x, y, z)$			
x	0,0334(1)	0,0336(1)	0,0326(1)
y	0,2380(1)	0,23811(1)	0,2371(1)
z	0,18666(4)	0,18666(3)	0,18659(3)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0336(2)	0,0356(2)	0,0263(1)

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурі сульфідних фаз $\text{PrRPbSi}_2\text{S}_8$ (R – Tb, Dy, Y)

	$\text{PrTbPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{PrDyPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{PrYPbSi}_2\text{S}_8$
$\text{M}^* 18e (x, y, 1/4)$	$\text{M}^* - 1/3\text{Pr} + 1/3\text{Tb}$	$\text{M}^* - 1/3\text{Pr} + 1/3\text{Dy}$	$\text{M}^* - 1/3\text{Pr} + 1/3\text{Y}$
x	0,3261(4)	0,3293(3)	0,3324(8)
y	0,3261(4)	0,3294(3)	0,33253(8)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0314(9)	0,0275(5)	0,0291(11)
$\text{Pb}^{**} 18e (x, y, 1/4)$	$\text{Pb}^{**} = 1/3 \text{ Pb}$		
x	0,3120(6)	0,3079(4)	0,3135(9)
y	0,3120(6)	0,3079(4)	0,31367(9)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0162(4)	0,0160(1)	0,0200(3)
$\text{Si } 12c (0, 0, z)$			
z	0,15931(5)	0,15931(4)	0,15937(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0241(3)	0,0242(2)	0,0251(4)
$\text{S1 } 12c (0, 0, z)$			
z	0,07881(5)	0,07868(4)	0,07875(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0330(4)	0,0340(3)	0,0347(4)
$\text{S2 } 36f (x, y, z)$			
x	0,0330(1)	0,0331(1)	0,0334(1)
y	0,2380(1)	0,2381(1)	0,2382(1)
z	0,18659(3)	0,18659(3)	0,18666(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0311(2)	0,0313(1)	0,0330(2)

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурі сульфідних фаз $\text{PrRPbSi}_2\text{S}_8$ (R – Ho, Er)

	$\text{PrHoPbSi}_2\text{S}_8$	$\text{PrErPbSi}_2\text{S}_8$
$\text{M}^* 18e (x, y, 1/4)$	$\text{M}^* - 1/3\text{Pr} + 1/3\text{Ho}$	$\text{M}^* - 1/3\text{Pr} + 1/3\text{Er}$
x	0,3290(4)	0,3294(4)
y	0,3290(4)	0,3295(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0290(7)	0,0297(6)
$\text{Pb}^{**} 18e (x, y, 1/4)$	$\text{Pb}^{**} = 1/3 \text{ Pb}$	
x	0,3084(7)	0,3079(6)
y	0,3085(7)	0,3080(6)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0181(3)	0,0193(2)
$\text{Si } 12c (0, 0, z)$		
z	0,15937(5)	0,15931(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0256(3)	0,0269(3)
$\text{S1 } 12c (0, 0, z)$		
z	0,07868(5)	0,07844(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0358(3)	0,0375(3)
$\text{S2 } 36f (x, y, z)$		
x	0,0335(1)	0,0336(1)
y	0,2383(1)	0,2384(1)
z	0,18666(3)	0,18659(3)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 (\text{нм}^2)$	0,0332(2)	0,0350(2)