

Міністерство освіти і науки України
Волинський національний університет імені Лесі Українки

Національна академія наук України
Інститут проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МАРЧУК ОЛЕГ ВАСИЛЬОВИЧ

УДК 544.[14+016.2+228]:546.[28+81+71./74+65]'22/.24

ДИСЕРТАЦІЯ

**ХАЛЬКОГЕНІДИ $p(\text{Si, Ge, Sn, Pb})$, $d(\text{Mn, Fe, Co, Ni})$ ТА $f(\text{РЗМ})$
ЕЛЕМЕНТІВ: ВЗАЄМОДІЯ, СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ О.В. Марчук

Ідентичність усіх примірників, які надійшли до спеціалізованої
вченої ради Д 26.207.02 засвідчую:

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 26.207.02 д.х.н. _____ Віталій КРАСОВСЬКИЙ

Луцьк-2024

АНОТАЦІЯ

Марчук О.В. Халькогеніди $p(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})$, $d(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})$ та $f(\text{PЗМ})$ елементів: взаємодія, структура, властивості. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, 03142, м.Київ, вул. Омеляна Пріцака (Кржижановського) 3, 2024 р.

Дисертаційна робота присвячена вивченню взаємодії халькогенідів $p(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})$, $d(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})$ та $f(\text{PЗМ})$ елементів, аналізу кристалічної структури сполук та твердих розчинів, що утворюються у системах на їх основі.

За результатами дослідження встановлено характер взаємодії компонентів у 55 квазіпотрійних системах за температури 770 К. Рентгенівськими методами монокристала та порошку вивчено кристалічну структуру понад 140 халькогенідів. Системи $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{MeS} - \text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_2$ (Me – Mn, Fe, Co, Ni) характеризуються утворенням тетраарних сполук $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_7$ (СТ $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$). Тетраарні сполуки $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}(\text{Se})_8$ (СТ $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$) утворюються в системах $\text{R}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{PbS}(\text{Se}) - \text{SiS}(\text{Se})_2$ при співвідношенні вихідних компонентів 1 : 1 : 2. Системи $\text{R}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ характеризуються утворенням тетраарних селенідів $\text{R}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СТ *власний*). У системах $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$ встановлено існування сполук $\text{R}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СТ $\text{Y}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$; ПГ $\text{Pmc}2_1$). Взаємодія сульфідів R_2S_3 (R – PЗМ), $\text{R}'_2\text{S}_3$ (R' – PЗМ), PbS і SiS_2 вивчена в межах концентраційних трикутників $\text{R}_4\text{Si}_3\text{S}_{12} - \text{R}'_4\text{Si}_3\text{S}_{12} - \text{Pb}_2\text{SiS}_4$, що характеризуються утворенням неперервних рядів твердих розчинів $\text{La}(\text{Ce}, \text{Pr})_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($x = 0 - 2,0$; R' – PЗМ), (СТ $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (ПГ $R-3c$)). Для систем $\text{YLa}(\text{Pr})\text{Se}_3 - \text{SiSe}_2 - \text{SiSe}$ характерним є утворення селенідів $\text{Y}_{1,5}\text{La}(\text{Pr})_{1,5}\text{Si}^{\text{IV}}_{0,75}\text{Si}^{\text{II}}\text{Se}_7$. Методами РСА та квантово-хімічних розрахунків рівноважної просторової будови зарядово-стехіометричних молекулярних

моделей у їх структурі обґрунтовано існування атомів силіцію із двома валентними станами (II і IV). Для понад сорока РЗМ-вмісних халькогенідів досліджено низькотемпературні магнітні властивості.

Ключові слова: квазіпотрійні системи, ізотермічні перерізи, тетрапрні сполуки, складні халькогеніди, кристалічна структура, тверді розчини, магнітна сприйнятливність, раманівська спектроскопія.

ABSTRACT

Marchuk O.V. Chalcogenides of p (Si, Ge, Sn, Pb), d (Mn, Fe, Co, Ni) and f (Ln) elements: interaction, structure, properties. Qualifying scientific work equated to manuscript.

Doctor of Science (Chemistry) thesis, specialty – 02.00.04 – physical chemistry. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science (of NAS of Ukraine), Omeliana Pritsaka (Krzhizhanovsky) str., 3, Ukraine, 03142, Kyiv, 2024

The thesis is devoted to the study of the interaction of chalcogenides p (Si, Ge, Sn, Pb), d (Mn, Fe, Co, Ni) and f (Ln) elements, analysis of the crystal structure of compounds and solid solutions that form in respective systems.

The nature of the component interaction was established and isothermal sections of phase diagrams at 770 K were constructed for 55 quasi-ternary systems. The crystal structure of 143 chalcogenides in these and related systems was studied and analyzed by X-ray single crystal and powder methods.

Quasi-ternary systems $R_2S_3 - MeS - SiS_2$, $R_2S_3 - MeS - GeS_2$ and $R_2S_3 - MeS - SnS_2$ are characterized by the formation of quaternary compounds $R_3Me_{0.5}SiS_7$, $R_3Me_{0.5}GeS_7$ and $R_3Me_{0.5}SnS_7$; the crystal structure is the $La_3Mn_{0.5}SiS_7$ structural type (S.T.), Pearson symbol (P.S.) $hP24$; space group (S.G. $P6_3$).

The quaternary compounds $R_2PbSi_2S(Se)_8$ ($R - La, Ce, Pr, Nd$; $La_2PbSi_2S_8$ structure type; S.G. $R-3c$; P.S. $hR78$) are formed in the systems $R_2S(Se)_3 - PbS(Se) - SiS(Se)_2$ at 770 K with a component ratio 1 : 1 : 2 (25 mol. % $R_2S(Se)_3$; 25 mol. %

PbS(Se); 50 mol. % SiS(Se)₂), enriched with SiS₂ or SiSe₂ chalcogenide (P.S. *oI12*; S.G. *Ibam*; C.N. (Si) = 4).

The R₂S₃ – PbS – GeS₂ and R₂Se₃ – PbSe – GeSe₂ systems are characterized by the formation of quaternary selenides R_{1.32}Pb_{1.68}Ge_{1.67}Se₇ (Y_{1.32}Pb_{1.68}Ge_{1.67}Se₇ S.T., P.S. *hP23*; S.G. *P6₃*). The R_{1.32}Pb_{1.68}Ge_{1.67}Se₇ selenides are formed in the concentration triangles R₂Se₃ – PbSe – GeSe₂ (16 mol. % R₂Se₃; 42 mol. % PbSe; 42 mol. % GeSe₂) which are enriched in PbSe (P.S. *cF8*; S.G. *Fm3-m*; C.N.(Pb) = 6) and GeSe₂ selenides (P.S. *mP48*; S.G. *P2₁/c*; C.N.(Ge) = 4).

The existence of quaternary compounds R₂Pb₃Sn₃S₁₂ (R – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, and Tm; Y₂Pb₃Sn₃S₁₂ S.T.; S.G. *Pmc2₁*) was established in the R₂S₃ – PbS – SnS₂ systems at 770 K. They form in the concentration triangles R₂S₃ – PbS – SnS₂ (14 mol. % R₂S₃; 42 mol. % PbS; 42 mol. % SnS₂), which are enriched in PbS (P.S. *cF8*; S.G. *Fm3-m*; C.N.(Pb) = 6) and SnS₂ sulfides (P.S. *hP3*; S.G. *P3-m1*; C.N.(Sn) = 6).

The interaction of sulfides R₂S₃ (R – La, Ce, Pr), R'₂S₃ (R' – Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er), PbS and SiS₂ was studied within the concentration triangles R₄Si₃S₁₂ – R'₄Si₃S₁₂ – Pb₂SiS₄. Chalcogenide systems R₄Si₃S₁₂ – R'₄Si₃S₁₂ – Pb₂SiS₄ feature the formation of continuous solid solution series (a), namely La_{2-x}R'_xPbSi₂S₈ (x = 0 – 2,0; R' = Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er), Ce_{2-x}R'_xPbSi₂S₈ (x = 0 – 2,0; R' = Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er) and Pr_{2-x}R'_xPbSi₂S₈ (x = 0 – 2,0 ; R' = Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er). The interaction of R₂S₃ (R – La, Tb, Er), PbS and SiS₂ sulfides was studied within the concentration triangle La₂PbSi₂S₈ – Tb₂PbSi₂S₈ – Er₂PbSi₂S₈. The system is characterized by unlimited solid solubility of components (b). The crystal structure of solid solutions (a) and (b) belongs to the La₂PbSi₂S₈ S.T., P.S. *hR78*; S.G. *R-3c*.

The formation of selenides Y_{1.5}La_{1.5}Si^{IV}_{0.75}Si^{II}Se₇ and Y_{1.5}Pr_{1.5}Si^{IV}_{0.75}Si^{II}Se₇ was established in the YLaSe₃ – SiSe₂ – SiSe (c) and YPrSe₃ – SiSe₂ – SiSe (d) systems at a component ratio 6 : 3 : 4. Systems (c) and (d) represent one of the possible sections of concentration tetrahedra Y₂Se₃ – La₂Se₃ – SiSe₂ – SiSe and Y₂Se₃ – Pr₂Se₃ – SiSe₂ – SiSe at 770 K. Using X-ray structural analysis and quantum-chemical calculations of the equilibrium spatial structure of charge-stoichiometry molecular models, the

existence of silicon atoms with two valence states (II and IV) in the structure of the $Y_{1.5}R_{1.5}Si^{IV}_{0.75}Si^{II}Se_7$ selenides (R – La, Pr) was substantiated.

The quaternary sulfides $Er_{2.34}La(Ce, Pr)_{0.66}Ge_{1.25}S_7$ ($Dy_3Ge_{1.25}S_7$ S.T.; P.S. *hP23*; S.G. *P6_3*) form in the $Er_2S_3 - R_2S_3 - GeS_2$ systems (R – La, Ce, Pr) at 770 K. Their crystal structure was studied by single crystal ($Er_{2.34}La_{0.66}Ge_{1.25}S_7$) and powder X-ray diffraction ($Er_{2.34}Ce_{0.66}Ge_{1.25}S_7$ and $Er_{2.34}Pr_{0.66}Ge_{1.25}S_7$).

The study of phase equilibria in the quasi-ternary systems $La_2S_3 - R_2S_3 - GeS_2$ (R – Er, Ho, Y, Dy, Tb) at 770 K found solid solution ranges $La_{4-4x}R_{4x}Ge_3S_{12}$ of considerable length based on the ternary phase $La_4Ge_3S_{12}$ (own structure type; P.S. *hR38*; S.G. *R3c*). The extent of the $La_{4-4x}R_{4x}Ge_3S_{12}$ solid solutions reaches 62 mol. % “ $Er_4Ge_3S_{12}$ ”, 60 mol. % “ $Ho_4Ge_3S_{12}$ ”, 75 mol. % “ $Y_4Ge_3S_{12}$ ”, 70 mol. % “ $Dy_4Ge_3S_{12}$ ”, 72 mol. % “ $Tb_4Ge_3S_{12}$ ”, respectively.

Low-temperature magnetic properties were investigated for over 40 rare-earth-containing chalcogenides.

Key words: quasi-ternary systems, isothermal sections, quaternary compounds, complex chalcogenides, crystal structure, solid solutions, magnetic susceptibility, Raman spectroscopy.

**ПЕРЕЛІК НАУКОВИХ ПРАЦЬ, ЯКІ ВІДОБРАЖАЮТЬ ОСНОВНІ
РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ**

Статті у виданнях, індексованих SCOPUS та/або Web of Science:

1. **Marchuk O.V.**, Ruda I.P., Gulay L.D., Olekseyuk I.D. Investigation of the $Y_2S_3 - PbS - SnS_2$ system at 770 K. *Polish J. Chem.* 2007, 81, 425-432; (закордонне фахове видання, SCOPUS). (**Особистий внесок здобувача (далі ОВ)**): синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, опрацювання первинного варіанту статті).
2. Gulay L.D., Ruda I.P., **Marchuk O.V.**, Olekseyuk I.D. Crystal structures of the $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er$ and Tm) compounds. *J. Alloys compd.* 2008, 457, 204-208; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q1**, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.03.066). (**ОВ**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури, отримання дифракційних масивів, опрацювання первинного варіанту статті).
3. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Ruda I.P., **Marchuk O.V.** $La_2Pb(SiS_4)_2$. *Acta Cryst. C.* 2010, 66(12), i19-i21; (закордонне фахове видання, doi: 10.1107/S0108270110000247). (**ОВ**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури, опрацювання первинного варіанту статті).
4. Daszkiewicz M., **Marchuk O.V.**, Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structures and magnetic properties of $R_2PbSi_2S_8$ ($R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$), $R_2PbSi_2Se_8$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$) and $R_2PbGe_2S_8$ ($R = Ce, Pr$) compounds. *J. Alloys compd.* 2012, 519, 85-91; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q1**, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.12.097). (**ОВ**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури сполук та вимірювання їх магнітних характеристик, опрацювання первинного варіанту статті).
5. **Marchuk O.V.**, Daszkiewicz M., Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structure and magnetic properties of the $R_6Si_4Se_{17}$ ($R = La$ and Ce) compounds. *J. Alloys compd.* 2012, 528, 99-102; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q1**,

- doi: 10.1016/j.jallcom.2012.03.026). (**OB**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури сполук, опрацювання первинного варіанту статті).
6. Daszkiewicz M., **Marchuk O.V.**, Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structure and magnetic properties of $R_3Mn_{0.5}GeS_7$ ($R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$ and Er). *J. Alloys compd.* 2014, 610, 258-263; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q1**, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.04.222). (**OB**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури сполук та вимірювання їх магнітних характеристик, опрацювання первинного варіанту статті).
 7. Daszkiewicz M., Pashynska Yu.O., **Marchuk O.V.**, Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structure and magnetic properties of $R_3Fe_{0.5}GeS_7$ ($R = Y, La, Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ and Tm). *J. Alloys compd.* 2014, 616, 243-249; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q1**, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.07.091). (**OB**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури сполук та вимірювання їх магнітних характеристик, опрацювання первинного варіанту статті).
 8. Daszkiewicz M., Pashynska Yu.O., **Marchuk O.V.**, Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structure and magnetic properties of $R_3Co_{0.5}GeS_7$ ($R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ and Tm) and $R_3Ni_{0.5}GeS_7$ ($R = Y, Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ and Tm). *J. Alloys compd.* 2015, 647, 445-455; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q1**, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.06.059). (**OB**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури сполук та вимірювання їх магнітних характеристик, опрацювання первинного варіанту статті).
 9. Smitiukh O.V., **Marchuk O.V.**, Olekseyuk I.D., Gulay L.D. The $Y_2S_3 - La_2S_3 - GeS_2$ system at 770 K. *J. Alloys compd.* 2017, 698, 739-742; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q1**, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.283). (**OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, рентгенофазовий аналіз, побудова ізотермічного перерізу).
 10. Daszkiewicz M., Smitiukh O.V., **Marchuk O.V.**, Gulay L.D. The crystal structure of $Er_{2.34}La_{0.66}Ge_{1.28}S_7$ and the $La_xR_yGe_3S_{12}$ phases ($R - Tb, Dy, Ho$ and Er). *J. Alloys compd.* 2018, 738, 263-269; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q1**, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.12.207). (**OB**: постановка задачі, синтез сплавів для

встановлення кристалічної структури, рентгенофазовий аналіз, побудова ізотермічного перерізу, підготовка рукопису статті).

11. Smitiukh O.V., **Marchuk O.V.**, Fedorchuk A.O., Grebenyuk A.G. Crystal structure of $R_3Si_{1.75}Se_7$ ($R = 1,5 Y + 1,5 La$). *J. Alloys compd.* 2018, 756, 731-735; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q1**, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.05.025). (**OB**: постановка задачі, синтез селеніду для встановлення його кристалічної структури, обробка результатів розрахунку кристалічної структури, підготовка рукопису статті).
12. Melnychuk Kh., **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. *J. Struct. Chem.* 2020, 31, 1945-1957; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q4**, doi: 10.1007/s11224-020-01558-0). (**OB**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури сполук, опрацювання первинного варіанту статті).
13. 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. *J. Solid State Chem.* 2020, 290, 121565; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q2**, doi: 10.1016/j.jssc.2020.121565). (**OB**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури сульфідів та вимірювання їх магнітних характеристик, опрацювання первинного варіанту статті).
14. **Marchuk O.V.**, Smitiukh O.V., Prots Yu., Fedorchuk A.O. Crystal structure of chalcogenides $R'_xR''_yR'''_zPbSi_2S_8$ ($R' = La, R'' = Tb, R''' = Er$). *Physics and chemistry of solid state.* 2021, 22(4), 681-689; (фахове видання, SCOPUS, **Q3**, doi: 10.15330/pcss.22.4.681-689). (**OB**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури сульфідів, обробка результатів досліджень, підготовка певинного рукопису статті).

Статті у реферованих фахових виданнях:

15. **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Фазові рівноваги в системі $\text{PrCuS}_2 - \text{PbS} - \text{Pr}_2\text{S}_3$. *Науковий вісник ВДУ, серія "Хімічні науки"*. 2006, 4, 96-101; (фахове видання). (**ОВ**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
16. Руда І.П., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Кристалічна структура сполук $\text{R}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ і Ho). *Вісник ВДУ, серія "Хімічні науки"*. 2007, 13, 7-12; (фахове видання). (**ОВ**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
17. **Марчук О.В.**, Руда І.П., Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Фазові рівноваги в системах $\text{Y}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{PbS}(\text{Se}) - \text{SiS}(\text{Se})_2$ при 770 К. *Наук. вісн. ВНУ, серія "Хімічні науки"*. 2008, 13, 24-27; (фахове видання). (**ОВ**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
18. Олексеюк І.Д., Гулай Л.Д., **Марчук О.В.** Системи $\text{Sm}(\text{Er})_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ при температурі 770 К та кристалічна структура сполуки $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$. *Наук. вісн. ВНУ, серія "Хімічні науки"*. 2009, 24, 14-19; (фахове видання). (**ОВ**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг та визначення кристалічної структури, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
19. Гулай Л.Д., **Марчук О.В.** Фазові рівноваги в системах $\text{Sm}(\text{Ho})_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$ при температурі 770 К. *Наук. вісн. ВНУ, серія "Хімічні науки"*. 2010, 16, 50-54; (фахове видання). (**ОВ**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
20. **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Фазові рівноваги у системах $\text{La}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{SiX}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) за температури 770 К. *Наук. вісн. ВНУ, серія "Хімічні науки"*. 2012, 17, 93-97; (фахове видання). (**ОВ**: синтез сплавів для встановлення фазових

- рівноваг, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
21. **Марчук О.**, Олексеюк І., Гулай Л., Шемет В. Фазові рівноваги в системах $PbSe - Gd(Ho)_2Se_3 - GeSe_2$ за температури 770 К. *Наук. вісн. СНУ, серія "Хімічні науки"*. 2014, 20, 30-35; (фахове видання). (**ОБ**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
22. Мельничук Х.О., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Кристалічна структура сполуки $Ho_3Ni_{0,5}SiS_7$. *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2016, 2(36), 6-15; (фахове видання). (**ОБ**: отримання дифракційного масиву підготовка первинного рукопису статті).
23. Смітюх О.В., **Марчук О.В.**, Олексеюк І.Д., Федорчук А.О. Кристалічна структура сполук $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ та $Dy_{1,5}La_{1,5}Si_{1,66}Se_7$. *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2016, 2(36), 18-21; (фахове видання). (**ОБ**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
24. Мельничук Х.О., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Кристалічна структура сполук $Sm_3Co_{0,5}SiS_7$ та $Tb_3Co_{0,5}SiS_7$. *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2017, 1(37), 34-37; (фахове видання). (**ОБ**: синтез сплавів, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
25. Smitiukh O., **Marchuk O.**, Olekseyuk I., Fedorchuk A. Crystal structure of $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$. *Chem. Met. Alloys*. 2017, 10, 7-11; (фахове видання). (**ОБ**: постановка задачі, синтез селеніду для встановлення його кристалічної структури, обробка результатів розрахунку кристалічної структури, опрацювання первинного варіанту статті).
26. Смітюх О.В., Гулай Л.Д., **Марчук О.В.** Кристалічна структура сполук $Er_{2,34}Ce(Pr)_{0,66}Ge_{1,28}S_7$. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2018, 23, 86-94; (фахове видання, doi: 10.18524/2304-0947.2018.2(66).125363). (**ОБ**: синтез сплавів, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).

27. **Марчук О.В.** Структурний тип $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$. *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2018, 1(39), 26-29; (фахове видання, doi: 10.24144/2414-0260.2018.1.26-29). (**OB**: постановка задачі та підготовка рукопису статті).
28. **Марчук О.В.** Структурний тип $La_2PbSi_2S_8$. *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2019, 1(41), 20-24; (фахове видання, doi: 10.24144/2414-0260.2019.1.20-24). (**OB**: постановка задачі та підготовка рукопису статті).
29. 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), 6-15; (фахове видання, doi: 10.24144/2414-0260.2020.1.6-15). (**OB**: синтез сплавів, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, підготовка рукопису статті).
30. **Марчук О.**, Смітюх О. Кристалічна структура сульфідів $R_3Co(Ni)_{0,5}SiS_7$ (R – Ce, Pr). *Праці НТШ. Хім. науки*. 2021, ЛІІ, 24-30; (фахове видання). (**OB**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури, отримання дифракційних масивів, підготовка рукопису статті).

Статті, які додатково відображають результати дисертації

31. **Марчук О.В.**, Шемет В.Я., Смітюх О.В., Гулай Л.Д. Система $CoS - Er_2S_3 - SiS_2$ за температури 770 К та кристалічна структура сполуки $Er_3Co_{0,5}SiS_7$. *Міжвузівський збірник “Наукові нотатки”*. Луцьк: РВВ ЛНТУ. 2013, 41(2), 78-82; (фахове видання). (**OB**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг та кристалічної структури, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
32. **Marczuk O.V.**, Szemet V.Ya., Gulay L.D. Równowagi fazowe w układach $Pr_2S_3 - Mn(Co)S - GeS_2$ przy temperaturze 770 K. *Fundacja “Oswiata i Nauka bez Granic PRO FUTURO”*. 2013, 2(1), 218-225; (закордонне фахове видання). (**OB**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).

33. **Марчук О.В.**, Шемет В.Я., Смітюх О.В., Гулай Л.Д. Система $\text{CoS} - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К. *Міжвузівський збірник “Наукові нотатки”*. Луцьк: РВВ ЛНТУ. 2013, 43, 153-155; (фахове видання). (**ОВ**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
34. **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Шемет В.Я. Фазові рівноваги у системі $\text{PbS} - \text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ за температури 770 К. *Міжвузівський збірник “Наукові нотатки”*. Луцьк: РВВ ЛНТУ. 2014, 47, 99-102; (фахове видання). (**ОВ**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
35. **Марчук О.В.**, Мельничук Х.О., Гулай Л.Д., Шемет В.Я. Фазові рівноваги у системі $\text{NiS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К. *Міжвузівський збірник “Наукові нотатки”*. Луцьк: РВВ ЛНТУ. 2015, 50, 176-179; (фахове видання). (**ОВ**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
36. **Марчук О.В.**, Мельничук Х.О., 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”*. Луцьк: РВВ ЛНТУ. 2015, 51, 110-113; (фахове видання). (**ОВ**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
37. 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, 781, 80-83; (фахове видання). (**ОВ**: синтез сплавів, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).

Патенти України:

38. Пат. 93414 U Україна, МПК (2014.01) С 01G 9/00. Спосіб одержання сполук халькогенідних систем / *Гулай Л.Д., Шемет В.Я., Марчук О.В., Пашинська Ю.О.* (Україна); заявник та патентовласник Луцьк. нац. ун-т. - №

u201405266; заявл. 19.05.2014; опубл. 25.09.2014, Бюл. № 18. (**OB**: розробка методики синтезу складних РЗМ-вмісних халькогенідів).

Розділи монографій:

39. Gulay L.D., Daszkiewicz M., **Marchuk O.V.** (2015). Quaternary $R_2X_3 - PbX - ZX_2$ ($X = S, Se; Z = Si, Ge, Sn$) Chalcogenides. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 48, 109-162; (SCOPUS, doi: 10.1016/B978-0-444-63483-2.00002-8). (**OB**: участь в узагальненні інформації про кристалічну структуру та характер взаємодії компонентів у халькогенідних системах).

Монографії:

40. Гулай Л.Д., **Марчук О.В.** (2018). Квазіпотрійні халькогенідні системи $R_2X_3 - PbX - D^{IV}X_2$ ($R - РЗМ; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$). Вежа-Друк, м. Луцьк. 132 с. (*Рекомендовано Вченою радою Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки (протокол № 19 від 26 грудня 2017 року)*). (**OB**: узагальнення інформації про кристалічну структуру і характер взаємодії компонентів у халькогенідних системах, підготовка рукопису монографії).
41. **Марчук О.В.,** Смітюх О.В., Олексеюк І.Д. (2019). Квазіпотрійні халькогенідні системи $R_2X_3 - R'_2X_3 - PbX (D^{IV}X_2)$ ($R - Y, Er; R' - La, Pr; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$). Вежа-Друк, м. Луцьк. 124 с. (*Рекомендовано Вченою радою Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки (протокол № 13 від 26 вересня 2019 року)*). (**OB**: узагальнення інформації про кристалічну структуру і характер взаємодії компонентів у халькогенідних системах, підготовка рукопису монографії).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

42. **Марчук О.,** Гулай Л., Олексеюк І. Кристалічні структури фаз Pr_2PbS_4 і Pr_2PbSe_4 . *Львівські хімічні читання – 2005* : зб. наук. праць X наук. конф. (25-27 травня 2005 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2005. Н10. (*стендова*

- доповідь). **ОВ**: синтез сполук для встановлення кристалічної структури, отримання дифракційних масивів.
43. Руда І.П., Гулай Л.Д., **Марчук О.В.**, Олексеюк І.Д. Дослідження системи $Y_2S_3 - PbS - SnS_2$ при 770 К. “Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє” : Мат. I Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів (18-19 квітня 2007 р). Луцьк: РВВ “Вежа” ВДУ ім. Лесі Українки, 2007. Том. 2. 232 с. (усна доповідь). **ОВ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
44. Моружко А.С., Гулай Л.Д., **Марчук О.В.**, Олексеюк І.Д. Ізотермічний переріз системи $Er_2S_3 - PbS - SnS_2$ при 770 К. “Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє” : Мат. I Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів (18-19 квітня 2007 р). Луцьк: РВВ “Вежа” ВДУ ім. Лесі Українки, 2007. Том. 2. 232 с. (усна доповідь). **ОВ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
45. Гулай Л., Руда І., **Марчук О.**, Олексеюк І. Кристалічна структура сполук $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er$ and Tm). “Львівські хімічні читання – 2007” : зб. наук. праць XI наук. конф. (30 травня – 1 червня 2007 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2007. Н 13. (стендова доповідь). **ОВ**: синтез сполук для встановлення їх кристалічної структури, отримання дифракційних масивів.
46. Руда І.П., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Системи $Y_2X_3 - PbX - SiX_2$ ($X = S, Se$) при 770 К. “Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє” : Мат. II Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів (16-17 квітня 2008 р). Луцьк: РВВ “Вежа” ВДУ ім. Лесі Українки, 2008. Том. 2. 343 с. (усна доповідь). **ОВ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
47. Руда І.П., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук в квазіпотрійних системах $Y_2X_3 - PbX - D^{IV}X_2$

- ($D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$). “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали” : Мат. IV Міжнар. наук. конф. (1-5 червня 2008 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: РВВ “Вежа” ВНУ ім. Лесі Українки, 2008. 170 с. (стендова доповідь). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
48. Серета Л.В., Руда І.П., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Система $La_2S_3 - PbS - SiS_2$ при 770 К. “Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє” : Мат. III Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів (13-14 травня 2009 р). Луцьк: РВВ “Вежа” ВНУ ім. Лесі Українки, 2009. Том. 2. 330 с. (усна доповідь). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
49. Ходаковська Л.В., Руда І.П., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Система $La_2Se_3 - PbSe - SiSe_2$ при 770 К та кристалічна структура сполуки $La_2PbSi_2Se_8$. “Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє” : Мат. III Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів (13-14 травня 2009 р). Луцьк: РВВ “Вежа” ВНУ ім. Лесі Українки, 2009. Том. 2. 330 с. (усна доповідь). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
50. Гулай Л., Дашкевич М., Руда І., **Марчук О.**, Олексеюк І. Кристалічна структура сполук $R_2PbSi_2S_8$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y$ і Er). “Львівські хімічні читання – 2009” : зб. наук. праць XII наук. конф. (1-4 червня 2009 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2009. Н 38. (стендова доповідь). **OB**: синтез сполук для встановлення їх кристалічної структури, отримання дифракційних масивів.
51. Блашко Н.М., Руда І.П., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Система $La_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ при 770 К. “Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє” : Мат. IV Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів (12-13 травня 2010 р). Луцьк: РВВ “Вежа” ВДУ ім. Лесі Українки,

2010. Том. 2. 364 с. (усна доповідь). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
52. **Marchuk O.V.**, Gulay L.D. Investigation of the $\text{Re}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{GeX}_2$ (Re – rare earth, X – S, Se) systems. Coll. ab. of the XI Intern. conf. on Crystal Chem. of Internet. comp. Lviv. Ukraine (30 May-2 June 2010). Ivan Franko National University of Lviv. 2010. P.51. (стендова доповідь). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
53. **Марчук О.В.**, Руда І.П., Гулай Л.Д. Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук в квазіпотрійних системах $\text{La}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; X – S, Se). “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали” : Мат. V Міжнар. наук. конф. (1-5 червня 2010 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: РВВ “Вежа” ВНУ ім. Лесі Українки, 2010. 231 с. (стендова доповідь). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
54. Daszkiewicz M., **Marchuk O.**, Gulay L. Crystal structure of $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$. 52st Polish Crystallographic Meeting : coll. ab. (Wrocław (Poland). 24-26 czerwca, 2010). A.79. (заочна участь). **OB**: синтез сполуки для встановлення її кристалічної структури).
55. **Марчук О.**, Гулай Л., Дашкевич М. Кристалічна структура сполук $\text{R}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$. “Львівські хімічні читання – 2011” : зб. наук. праць XIII наук. конф. (28 травня – 1 червня 2011 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2011. Н 46. (стендова доповідь). **OB**: постановка задачі, синтез сполук для встановлення кристалічної структури.
56. **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Блашко Н.М. Фазові рівноваги в системі $\text{PbS} - \text{GeS}_2 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ за температури 770 К. “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали” : Мат. VI Міжнар. наук. конф. (25-29 червня 2012 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: ПФ “Смарагд”, 2012. 282 с. (усна доповідь).

- OB:** постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
57. **Марчук О.В.,** Гулай Л.Д., Мороз І.І. Система $\text{NiS} - \text{GeS}_2 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ за температури 770 К. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи* : мат. II Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів (19-20 жовтня 2018 р). Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2012. 368 с. (*усна доповідь*). **OB:** постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
58. Смітюх О.В., **Марчук О.В.,** Гулай Л.Д. Взаємодія компонентів у системі $\text{CoS} - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$. “Сучасні напрями теоретичних та прикладних досліджень 2013” : Зб. наук. праць SWorld. Мат. міжнародної наук.-практ. конф. Вип. 1., Том 42. Одеса: Купрієнко, 2013. С.59-61. (*заочна участь*). **OB:** постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
59. Блашко Н.М., **Марчук О.В.,** Гулай Л.Д. Система $\text{CoS} - \text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К. “Сучасні напрями теоретичних та прикладних досліджень 2013” : Зб. наук. праць SWorld. Мат. міжнародної наук.-практ. конф. Вип. 1., Том 42. Одеса: Купрієнко, 2013. С.55-57. (*заочна участь*). **OB:** постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
60. Пашинська Ю., Дашкевич М., **Марчук О.,** Гулай Л. Кристалічна структура сполук $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ ($\text{R} - \text{Y, La, Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$). “*Львівські хімічні читання – 2013*” : зб. наук. праць XIV наук. конф. (26-29 травня 2013 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2013. Н 13. (*стендова доповідь*). **OB:** синтез сполук для встановлення їх кристалічної структури.
61. Pashynska Y., Daszkiewicz M., **Marchuk O.,** Gulay L. Crystal structure of the $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ ($\text{R} = \text{rare earth element}$) compounds. Coll. ab. of the XII Intern. conf. on Crystal Chem. of Internet. comp. Lviv. Ukraine (22-26 September 2013). Ivan

- Franko National University of Lviv. 2013. P.53. (*стендова доповідь*). **OB**: синтез сполук для встановлення їх кристалічної структури.
62. **Марчук О.В.**, Шемет В.Я., Гулай Л.Д. Система $\text{NiS} - \text{Y}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К. *Актуальні задачі сучасних технологій* : зб. тез доп. V Міжнар. наук.-техн. конф. молодих учених та студентів. (11-12 листопада 2013 р). Тернопіль : ТНТУ, 2016. С.44-45. (*заочна участь*). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
63. Daszkiewicz M., Pashynska Yu., **Marchuk O.**, Gulay L. Crystal structure of $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R = rare earth). *55st Polish Crystallographic Meeting* : coll. ab. (Wrocław (Poland). 27-29 czerwca, 2013). A.47. (*стендова доповідь*). **OB**: синтез сполуки сполуки для встановлення її кристалічної структури.
64. **Марчук О.В.**, Шемет В.Я., Гулай Л.Д. Система $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$ за температури 770 К. *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2014)*: зб. тез доп. VIII Укр.) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (17-20 березня 2014 р., м. Вінниця). Донецький національний університет імені Василя Стуса; редколегія : О.М. Шендрік (відп. ред.) [та ін.]. Донецьк, 2014. 200 с. (*заочна участь*). **OB**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг.
65. Pashynska Yu.O., Daszkiewicz M., **Marchuk O.V.**, Gulay L.D. Crystal structure of $\text{Sm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$. “*Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали*” : Мат. VII Міжнар. наук. конф. (8-12 червня 2014 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: Вежа-Друк, 2014. 280 с. (*стендова доповідь*). **OB**: синтез сполуки сполуки для встановлення її кристалічної структури.
66. Козлинець В.С., **Марчук О.В.**, Олексеюк І.Д., Гулай Л.Д. Фазові рівноваги у системі $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SiS}_2$ за температури 770 К. “*Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали*” : Мат. VII Міжнар. наук. конф. (8-12 червня 2014 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: Вежа-Друк, 2014. 280 с. (*стендова доповідь*). **OB**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг.

67. Михайловська О.А., **Марчук О.В.**, Шемет В.Я., Гулай Л.Д. Система $\text{CoS} - \text{Ho}_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$ за температури 770 К. Мат. XII Всеукр. конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. Дніпропетровськ, 19-21 травня 2014 р. С.50. (заочна участь). **ОВ**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг.
68. **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Михайловська О.А. Кристалічна структура сполуки $\text{Ho}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи* : мат. III Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів (24-25 жовтня 2014 р). Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2014. 224 с. (стендова доповідь). **ОВ**: синтез сполуки для встановлення її кристалічної структури.
69. **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Мельничук Х.О. Система $\text{NiS} - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи* : мат. III Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів (24-25 жовтня 2014 р). Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2014. 224 с. (стендова доповідь). **ОВ**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, проведення рентгенофазового аналізу.
70. **Марчук О.В.**, Пашинська Ю.О., Гулай Л.Д., Дашкевич М., Качоровський Д. Дослідження сполук $\text{R}_3\text{D}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – РЗМ, D – Mn, Fe, Co та Ni). *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи* : мат. III Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів (24-25 жовтня 2014 р). Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2014. 224 с. (стендова доповідь). **ОВ**: синтез сполук для встановлення їх кристалічної структури.
71. Пашинська Ю.Ю., Дашкевич М., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Кристалічна структура сполуки $\text{Y}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи* : мат. III Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів (24-25 жовтня 2014 р). Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2014. 224 с. (стендова доповідь). **ОВ**: синтез сполуки для встановлення кристалічної структури.
72. Daszkiewicz M., Pashynska Yu., **Marchuk O.**, Gulay L. Crystal structure of $\text{Dy}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$. *56st Polish Crystallographic Meeting* : coll. ab. (Wrocław (Poland)).

- 26-28 czerwca, 2014). В.54. (заочна участь). **OB**: синтез сполуки для встановлення кристалічної структури.
73. 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. (24-27 травня 2015 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2015. Н 35. (стендова доповідь). **OB**: синтез сполуки для встановлення кристалічної структури.
74. Михайловська О.А., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Шемет В.Я. Фазові рівноваги у системі $\text{CoS} - \text{Ni}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К. Мат. XIII Всеукр. конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. Дніпропетровськ, 19-21 травня 2015 р. С.14-16. (заочна участь). **OB**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
75. Daszkiewicz M., Melnychuk Kh., **Marchuk V.**, Gulay L. Crystal structure of $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$. 57st Polish Crystallographic Meeting : coll. ab. (Wrocław (Poland). 24-26 czerwca, 2015). В.64. (заочна участь). **OB**: синтез сполуки для встановлення кристалічної структури.
76. Мельничук Х.О., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Дашкевич М. Кристалічна структура сполуки $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$. *Актуальні задачі сучасних технологій* : зб. тез доп. IV Міжнар. наук.-техн. конф. молодих учених та студентів. Том I. (25-26 листопада 2015 р). Тернопіль : ТНТУ, 2015. С.63. (заочна участь). **OB**: синтез сполуки, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
77. 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 р). Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2016. 248 с. (стендова доповідь). **OB**: синтез сполуки для встановлення кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.

78. Мельничук Х.О., Олексеюк І.Д., Гулай Л.Д., **Марчук О.В.** 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. Том I. (17-18 листопада 2016 р). Тернопіль : ТНТУ, 2016. С.18-19. (заочна участь). **ОВ**: синтез сполуки для встановлення кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
79. Смітюх О.В., Савчук Р.М., **Марчук О.В.**, Олексеюк І.Д., Федорчук А.О. Кристалічна структура сполуки $\text{Y}^{3+}_{1,5}\text{Pr}^{3+}_{1,5}\text{Si}^{4+}_{0,75}\text{Si}^{2+}\text{Se}^{2-}_7$. *Проблеми та досягнення сучасної хімії* : Зб. тез доп. XVIII Наук. молод. конф. (17-20 травня 2016 року, м. Одеса). ТОВ НВП “Інтерсервіс”, Київ, 2016. С.132. (заочна участь). **ОВ**: постановка задачі, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
80. Смітюх О.В., Харкевич Л.М., **Марчук О.В.**, Олексеюк І.Д., Федорчук А.О. Кристалічна структура сполуки $\text{Y}^{3+}_{1,5}\text{La}^{3+}_{1,5}\text{Si}^{4+}_{0,75}\text{Si}^{2+}\text{Se}^{2-}_7$. Зб. праць XII Всеукр. конф. молодих вчених та студентів з акт. пит. хімії. (11-13 травня 2016 року, м. Харків). Харків : Ексклюзив, 2016. С.58. (заочна участь). **ОВ**: постановка задачі, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
81. 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. (заочна участь). **ОВ**: синтез сполуки для встановлення кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
82. 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 р., м. Київ). КНУ імені Т. Шевченка, 2017. 182 с. (заочна участь). **ОВ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, побудова ізотермічного перерізу для встановлення фазових рівноваг.

83. 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. Н32. (стендова доповідь). **ОБ**: синтез сполуки для встановлення кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
84. Смітюх О., Марчук О., Олексеюк І., Гулай Л. Кристалічна структура $\text{Tb}(\text{Dy})_2\text{La}_2\text{Ge}_3\text{S}_{12}$. *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. Н2. (стендова доповідь). **ОБ**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
85. 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* : матер. II Міжнар. наук. конф. Луцьк – Світязь (1 - 5 червня 2017 р.). Луцьк : Вежа - Друк, 2017. 276 с. (стендова доповідь). **ОБ**: синтез сполук для встановлення кристалічної структури, отримання дифракційних даних, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
86. Daszkiewicz M., Smiutiukh O., **Marchuk O.**, Gulay L. Crystal structure of $\text{Er}_{2,355}\text{La}_{0,645}\text{Ge}_{1,285}\text{S}_7$. *59st Polish Crystallographic Meeting* : coll. ab. (Wroclaw (Poland). 28-30 czerwca, 2017). A77. (заочна участь). **ОБ**: синтез сполуки, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
87. **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Кристалічна структура $\text{Pr}(\text{Nd})_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$. *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. (заочна участь). **ОБ**: синтез сполук для розрахунку кристалічної структури,

отримання дифракційних даних, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.

88. Смітюх О.В., **Марчук О.В.**, Олексеюк І.Д. Кристалічна структура $\text{Er}_{2,34}\text{R}_{0,65}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ (R – Ce, Pr). *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2018)*: зб. тез доп. I Міжнар. (XI Укр.) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (27-29 березня 2018 р., м. Вінниця). Донецький національний університет імені Василя Стуса; редколегія : О.М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.]. Вінниця, 2018. 376 с. (заочна участь). **ОВ**: синтез сполук для розрахунку кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
89. Мельничук Х.О., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Система $\text{Y}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SiS}_2$ за температури 770 К. *Хімічні Каразінські читання – 2018 (ХКЧ'18)* : тези доповідей X Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів. Харків : ХНУ імені В.Н. Каразіна. 2018. 212 с. (заочна участь). **ОВ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, побудова ізотермічного перерізу, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
90. Мельничук Х.О., Озінська І.В., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Системи $\text{Y}(\text{Pr})_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$ за температури 770 К. *Хімічні Каразінські читання – 2018 (ХКЧ'18)* : тези доповідей X Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів. Харків : ХНУ імені В.Н. Каразіна. 2018. 212 с. (заочна участь). **ОВ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, побудова ізотермічних перерізів, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
91. Смітюх О.В., Чорний С.В., **Марчук О.В.** Система $\text{GeS}_2 - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ за температури 770 К. *Хімічні Каразінські читання – 2018 (ХКЧ'18)* : тези доповідей X Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів. Харків : ХНУ імені В.Н. Каразіна. 2018. 212 с. (заочна участь). **ОВ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, побудова ізотермічного перерізу.
92. **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Мельничук Х.О. Кристалічна структура сполук $\text{La}(\text{Nd})_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$. *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи* : мат.

- II Всеукр. наук. конф. (16 травня 2018 р). Житомир : Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2018. 410 с. (заочна участь). **ОВ**: синтез сполук для встановлення їх кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
93. Мельничук Х.О., Жабчик А.І., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Системи $Y(Sm)_2S_3 - CoS - SnS_2$ за температури 770 К. “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали” : Мат. ІХ Міжнар. наук. конф. (1-5 червня 2018 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: Вежа-Друк, 2018. 200 с. (стендова доповідь). **ОВ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, побудова ізотермічних перерізів.
94. **Марчук О.В.** Структурний тип $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$. “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали” : Мат. ІХ Міжнар. наук. конф. (1-5 червня 2018 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: Вежа-Друк, 2018. 200 с. (стендова доповідь). **ОВ**: постановка задачі та оформлення тез.
95. 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 : РВВ Луцького НТУ, 2018. 224 с. (стендова доповідь). **ОВ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, побудова ізотермічного перерізу.
96. **Марчук О.В.**, Мельничук Х.О., 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 (ХІІС-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. (заочна участь). **ОВ**: синтез сполук для встановлення їх кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
97. Мельничук Х.О., Познанська М.М., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Кристалічна структура сполуки $Tb_3Ni_{0,5}SiS_7$. *Хімічні проблеми сьогодення (ХІІС-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. (заочна участь). **ОВ**: синтез сполуки, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
98. Мельничук Х.О., Познанська М.М., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Системи $\text{NiS} - \text{Tb}(\text{Ho})_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$ за температури 770 К. *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи* : мат. III Всеукр. наук. конф. (17 квітня 2019 р). Житомир : Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2019. 460 с. (заочна участь). **ОВ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, побудова ізотермічних перерізів.
99. Мельничук Х.О., Горбатюк А.О., Гулай Л.Д., Олексеюк 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 доповідей X Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів. Харків : ХНУ імені В.Н. Каразіна. 2019. 189 с. (заочна участь). **ОВ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, побудова ізотермічного перерізу.
100. **Марчук О.В.**, Мельничук Х.О., Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д., Дашкевич М. Кристалічна структура $\text{LaRPbSi}_2\text{S}_8$ ($R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$). *Актуальні проблеми фундаментальних наук* : матер. III Міжнар. наук. конф. Луцьк – Світязь (1-5 червня 2019 р.). Луцьк : Вежа - Друк, 2019. 304 с. (стендова доповідь). **ОВ**: синтез сульфідів для встановлення їх кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
101. Мельничук Х., **Марчук О.**, Олексеюк І., Гулай Л., Дашкевич М. Кристалічна структура твердих розчинів $\text{Pr}_{2-x}\text{R}_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($R = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$). “*Львівські хімічні читання – 2019*” : зб. наук. праць XVII наук. конф. (2-5 червня 2019 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2019. 3.16. (стендова доповідь). **ОВ**: синтез сульфідів для встановлення їх кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.

102. 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). 26-28 czerwca, 2019). A.35. (заочна участь). **OB**: синтез сульфідів для встановлення їх кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
103. Melnychuk Kh.O., **Marchuk O.V.**, Olekseyuk I.D., Gulay L.D., Daszkiewicz M. The $La_2S_3 - CoS - SiS_2$ system at 770 K. 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.73. (заочна участь). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, побудова ізотермічного перерізу.
104. 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. (заочна участь). **OB**: синтез сполук для встановлення їх кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
105. **Марчук О.**, Смітюх О., Проц Ю. Кристалічна структура $La(Pr)Sm_{0,25}Er_{0,75}PbSi_2S_8$. *Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук* : збірник матеріалів IV Міжнар. наук.-практ. конф. (15 грудня 2020 р.). Відп. ред. Зінченко М.О., Голуб Г.С. Луцьк, 2020. 565 с. (стендова доповідь). **OB**: синтез сплавів, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури.
106. **Марчук О.**, Смітюх О. Кристалічна структура $CeSm_{0,75}Er_{0,25}PbSi_2S_8$. *Хімічні проблеми сьогодення (ХІПС-2021)*: зб. тез доп. IV Міжнар. (XIV Укр.) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (23-25 березня 2021 р., м. Вінниця). Донецький національний університет імені Василя Стуса; редколегія : О.М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.]. Вінниця, 2021. 224 с. (заочна участь). **OB**: синтез сульфїду, отримання дифракційного масиву, розрахунок кристалічної структури.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	8
ВСТУП	9
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	16
1.1. Бінарні системи	16
1.1.1. Системи R – X (R – PЗМ; X – S, Se)	16
1.1.2. Системи Pb(Si, Ge, Sn) – X (X – S, Se)	25
1.1.3. Системи Mn(Fe, Co, Ni) – X (X – S)	33
1.2. Квазібінарні системи	38
1.2.1. Системи R ₂ X ₃ – PbX (R – PЗМ, X – S, Se)	38
1.2.2. Системи R ₂ X ₃ – Mn(Fe, Co, Ni)X (R – PЗМ; X – S)	41
1.2.3. Системи R ₂ X ₃ – D ^{IV} X ₂ (R – PЗМ; D ^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se)	46
1.2.4. Системи PbX – D ^{IV} X ₂ (D ^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se)	54
1.2.5. Системи Mn(Fe, Co, Ni)S – D ^{IV} S ₂ (D ^{IV} – Si, Ge, Sn)	57
1.2.6. Системи R ₂ X ₃ – R' ₂ X ₃ (R, R' – PЗМ, X – S, Se)	58
1.2.7. Системи R ₂ S ₃ – MeS – D ^{IV} S ₂ (R – PЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni; D ^{IV} – Si, Ge, Sn)	62
1.3. Висновки з огляду літератури	66
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	67
2.1. Виготовлення зразків	67
2.1.1. Вихідні матеріали	67
2.1.2. Синтез і термічна обробка сплавів	67
2.2. Рентгенофазовий аналіз	68
2.3. Рентгеноструктурний аналіз	69
2.3.1. Метод монокристала	70
2.3.2. Метод порошку	72
2.4. Квантово-хімічне моделювання	73
2.5. Раманівська спектроскопія	74
2.6. Вимірювання магнітних властивостей	74

РОЗДІЛ 3. Системи на основі халькогенідів R_2S_3, MeS і $D^{IV}S_2$ (R – $PЗМ$; Me – Mn, Fe, Co, Ni; D^{IV} – Si, Ge, Sn)	75
3.1. Системи R_2S_3 – MeS – SiS_2 (Me – Co, Ni)	75
3.1.1. Ізотермічні перерізи R_2S_3 – CoS – SiS_2 (R – Y, La, Sm, Tb, Ho, Er)	75
3.1.2. Ізотермічні перерізи R_2S_3 – NiS – SiS_2 (R – Tb, Ho)	79
3.1.3. Кристалічна структура сполук $R_3Co_{0,5}SiS_7$	80
3.1.4. Кристалічна структура сполук $R_3Ni_{0,5}SiS_7$	88
3.2. Системи R_2S_3 – MeS – GeS_2 (Me – Mn, Fe, Co, Ni)	94
3.2.1. Ізотермічні перерізи R_2S_3 – CoS – GeS_2 (R – Y, Pr, Ho, Er)	95
3.2.2. Ізотермічні перерізи R_2S_3 – NiS – GeS_2 (R – Y, La, Pr, Er)	98
3.2.3. Кристалічна структура сполук $R_3Mn_{0,5}GeS_7$	100
3.2.4. Кристалічна структура сполук $R_3Fe_{0,5}GeS_7$	107
3.2.5. Кристалічна структура сполук $R_3Co_{0,5}GeS_7$	114
3.2.6. Кристалічна структура сполук $R_3Ni_{0,5}GeS_7$	121
3.2.7. Магнітні властивості сполук $R_3Mn_{0,5}GeS_7$ (R – Y, Pr, Dy)	129
3.2.8. Магнітні властивості сполук $R_3Fe_{0,5}GeS_7$ (R – $Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm$)	132
3.2.9. Магнітні властивості сполук $R_3Co_{0,5}GeS_7$ (R – Sm, Gd)	136
3.2.10. Магнітні властивості сполук $R_3Ni_{0,5}GeS_7$ (R – Gd, Dy, Er, Tm) ...	137
3.3. Системи R_2S_3 – MeS – SnS_2 (Me – Fe, Co, Ni)	139
3.3.1. Ізотермічні перерізи R_2S_3 – CoS – SnS_2 (R – Y, La, Pr, Sm, Tb)	140
3.3.2. Ізотермічні перерізи R_2S_3 – NiS – SnS_2 (R – Y, La, Pr, Sm, Tb, Ho)	144
3.3.3. Кристалічна структура сполук $R_3Fe_{0,5}SnS_7$	148
3.3.4. Кристалічна структура сполук $R_3Co_{0,5}SnS_7$	155
3.3.5. Кристалічна структура сполук $R_3Ni_{0,5}SnS_7$	160
3.4. Висновки до Розділу 3	167
РОЗДІЛ 4. Системи на основі халькогенідів R_2X_3, PbX і $D^{IV}X_2$ (R – $PЗМ$; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se)	169
4.1. Системи R_2X_3 – PbX – $Si(Ge)X_2$ (X – S, Se)	169

4.1.1.	Ізотермічні перерізи $R_2S_3 - PbS - SiS_2$ ($R - Y, La, Er$)	170
4.1.2.	Ізотермічні перерізи $R_2Se_3 - PbSe - SiSe_2$ ($R - Y, La$)	174
4.1.3.	Ізотермічні перерізи $R_2S_3 - PbS - GeS_2$ ($R - Y, La, Pr$)	176
4.1.4.	Ізотермічні перерізи $R_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ ($R - Y, La, Sm, Gd, Ho, Er$)	179
4.1.5.	Кристалічна структура сполук $La_6Si_4Se_{17}$ і $Ce_6Si_4Se_{17}$	186
4.1.6.	Кристалічна структура сполук $R_2PbSi(Ge)_2X_8$	188
4.1.7.	Структурний тип $La_2PbSi_2S_8$	192
4.1.8.	Кристалічна структура сполук $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	194
4.1.9.	Структурний тип $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$	197
4.1.10.	Магнітні властивості сполуки $Ce_6Si_4Se_{17}$	199
4.1.11.	Магнітні властивості сполук $R_2PbSi_2S(Se)_8$ ($R - La, Ce, Pr, Sm$) ...	201
4.2.	Системи $R_2S_3 - PbS - SnS_2$	205
4.2.1.	Ізотермічні перерізи $R_2S_3 - PbS - SnS_2$ ($R - Y, La, Pr, Sm, Ho, Er$)	206
4.2.2.	Кристалічна структура сполук $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$	212
4.2.3.	Структурний тип $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$	215
4.3.	Висновки до Розділу 4	217
РОЗДІЛ 5. Системи на основі халькогенідів $R_2S_3, R'_2S_3, R''_2S_3, PbS$ і SiS_2 ($R, R', R'' - PЗМ$)		
5.1.	Системи $R_2S_3 - R'_2S_3 - PbS - SiS_2$	218
5.1.1.	Кристалічна структура халькогенідів $La_{2-x}R'_xPbSi_2S_8, Ce_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ і $Pr_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ ($x = 0 - 2, R' - PЗМ$)	219
5.1.2.	Магнітні властивості халькогенідних фаз $RR'PbSi_2S_8$ ($R - La, Ce, Pr; R' - Y, La, Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Ho$ і Er)	224
5.2.	Системи $R_2S_3 - R'_2S_3 - R''_2S_3 - PbS - SiS_2$	234
5.2.1.	Кристалічна структура халькогенідів $La_xTb_yEr_zPbSi_2S_8$	234
5.2.2.	Кристалічна структура халькогенідів $R_xSm_yEr_zPbSi_2S_8$ ($R - La, Ce, Pr$)	243

5.3. Висновки до Розділу 5	247
РОЗДІЛ 6. Системи на основі халькогенідів R_2Se_3, R'_2Se_3, $SiSe_2$ і $SiSe$ ($R, R' - PЗМ$)	249
6.1. Системи $R_2Se_3 - R'_2Se_3 - SiSe_2 - SiSe$	249
6.1.1. Кристалічна структура $Y_{1,5}R'_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ ($R' - La, Pr$) та її особливості	249
6.1.2. Квантово-хімічне моделювання структури $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$	252
6.2. Висновки до Розділу 6	255
РОЗДІЛ 7. Системи на основі халькогенідів R_2X_3, R'_2X_3 і GeX_2 ($R, R' - PЗМ$; $X - S, Se$)	256
7.1. Системи $R_2S_3 - R'_2S_3 - GeS_2$	256
7.1.1. Ізотермічні перерізи $Y(Er)_2S_3 - La(Pr)_2S_3 - GeS_2$	260
7.1.2. Кристалічна структура $La_{4-4x}R_{4x}Ge_3S_{12}$ ($R - Tb, Dy, Y, Ho, Er$)	262
7.1.3. Кристалічна структура $Er_{2,34}R_{0,66}Ge_{1,25}S_7$ ($R - La, Ce, Pr$)	270
7.2. Ізотермічні перерізи $Y(Er)_2Se_3 - La(Pr)_2Se_3 - GeSe_2$	274
7.3. Висновки до Розділу 7	276
РОЗДІЛ 8. Особливості кристалічної структури і взаємодії халькогенідів p-, d- і f- елементів	277
8.1. Особливості кристалічної структури бінарних та тернарних $PЗМ$ -вмісних сульфідів	278
8.2. Кристалічна структура та взаємодія халькогенідів у системах $R_2S_3 - MeS - SiS_2$ ($R - PЗМ$; $Me - Co, Ni$)	290
8.3. Кристалічна структура та взаємодія халькогенідів у системах $R_2S_3 - MeS - GeS_2$ ($R - PЗМ$; $Me - Mn, Fe, Co, Ni$)	300
8.4. Кристалічна структура та взаємодія халькогенідів у системах $R_2S_3 - MeS - SnS_2$ ($R - PЗМ$; $Me - Fe, Co, Ni$)	317
8.5. Кристалічна структура та взаємодія халькогенідів у системах $R_2X_3 - PbX - D^{IV}X_2$ ($D^{IV} - Si, Ge, Sn$; $X - S, Se$)	332
8.6. ДКО у структурі сполук системи $La_2S_3 - PbS - SiS_2$	337

8.7. Висновки до Розділу 8	341
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	344
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	348
ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації	382
ДОДАТОК Б. Діаграми стану бінарних та квазібінарних систем	397
ДОДАТОК В. Міжатомні відстані у структурі сполук, що утворюються в бінарних R – X, Pb – X, Si – X, Ge – X, Sn – X, Mn – X, Fe – X, Co – X, Ni – X та квазібінарних R ₂ X ₃ – PbX, R ₂ X ₃ – MnX, R ₂ X ₃ – FeX, R ₂ X ₃ – CoX, R ₂ X ₃ – NiX, R ₂ X ₃ – SiX ₂ , R ₂ X ₃ – GeX ₂ , R ₂ X ₃ – SnX ₂ , PbX – SiX ₂ , PbX – GeX ₂ , PbX – SnX ₂ , MnX – SiX ₂ , MnX – GeX ₂ , MnX – SnX ₂ , FeX – SiX ₂ , FeX – GeX ₂ , FeX – SnX ₂ , CoX – SiX ₂ , CoX – GeX ₂ , CoX – SnX ₂ , NiX – SiX ₂ , NiX – GeX ₂ , NiX – SnX ₂ і R ₂ X ₃ – R' ₂ X ₃ (R, R' – РЗМ; X – S, Se) системах	407
ДОДАТОК Г. Приклади порівняння порошкограм досліджених сплавів з еталонними і теоретично розрахованими порошкограмами та між собою	423
ДОДАТОК Д. Результати обрахунку кристалічних структур сполук R ₃ Me _{0,5} D ^{IV} S ₇ (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni; D ^{IV} – Si, Ge, Sn)	430
ДОДАТОК Е. Деталі експерименту, координати атомів, параметри зміщення атомів уточнені ванізотропному наближенні та міжатомні віддалі у структурі Ce ₆ Si ₄ Se ₁₇ (СТ Ce ₆ Si ₄ S ₁₇ ; СП <i>aP54,2</i> ; ПГ <i>P1-</i>)	519
ДОДАТОК Ж. Деталі експерименту, параметри зміщення атомів уточнені в анізотропному наближенні та міжатомні віддалі для кристалічних структур, що утворюються в системах R – Pb – D ^{IV} – X (R – РЗМ; D ^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se)	523
ДОДАТОК И. Координати атомів у структурі сполук, що утворюються в системах R – Pb – D ^{IV} – X (R – РЗМ; D ^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se)	536
ДОДАТОК К. Деталі експерименту, параметри зміщення атомів уточнені в анізотропному наближенні та міжатомні віддалі для	

кристалічних структур, що утворюються в системі R – R' – Pb – Si – S (R, R' – PЗМ) (СТ La ₂ PbSi ₂ S ₈ ; СП <i>hR78,167</i> ; ПГ <i>R-3c</i>)	541
ДОДАТОК Л. Координати атомів у структурі халькогенідів системи R – R' – Pb – Si – S (R, R' – PЗМ) (СТ La ₂ PbSi ₂ S ₈ ; СП <i>hR78,167</i> ; ПГ <i>R-3c</i>	566
ДОДАТОК М. Результати обрахунку кристалічних структур у системах R – R' – D ^{IV} – X (R, R' – PЗМ; D ^{IV} – Si, Ge; X – S, Se)	572

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ЧФО	–	число формульних одиниць;
ПСТ	–	правильна система точок;
КЗП	–	коефіцієнт заповнення позиції;
КЧ	–	координаційне число;
$KЧ_{\text{эф}}$	–	ефективне координаційне число;
$KЧ_R$	–	координаційне число РЗЕ;
НТМ	–	низькотемпературна модифікація;
ВТМ	–	високотемпературна модифікація;
КР	–	комбінаційне розсіювання;
РЗМ	–	рідкісноземельні метал;
СТ	–	структурний тип;
ПГ	–	просторова група;
СП	–	символ Пірсона;
НКО	–	найближче координаційне оточення;
ДКО	–	друге координаційне оточення;
мас. част.	–	масова частка;
χ	–	магнітна сприйнятливість;
μ_B	–	магнетон Бора;
T_c	–	температура Кюрі;
R^{III}	–	трьохвалентний РЗМ;
hp	–	сполука отримана в умовах високого тиску;

ВСТУП

Актуальність теми. Розвиток фундаментальних наук і технічний прогрес безпосередньо пов'язані із поступом матеріалознавчої науки. Нинішній світ із його потребами є рушійною силою для пошуку нових матеріалів, що забезпечували б високу продуктивність різних галузей економіки, інженерної діяльності та напівпровідникових технологій. Напівпровідникові сполуки на основі халькогенідних матеріалів широко використовуються в електроніці, радіо- та електротехніці, ядерній енергетиці, телекомунікації, при розробці альтернативних джерел енергії. Отримання багатофункціональних матеріалів із наростаючим компонентним вмістом (чотири, п'ять і т.д.) є одним з основних напрямків у сучасній науці про напівпровідникове матеріалознавство. Серед багатокомпонентних систем важливе місце належить системам, які містять рідкісноземельні метали. Інтерес до таких матеріалів викликаний їх специфічними тепловими, електричними і магнітними властивостями. Асиметричність кристалічної структури розширює можливість їх застосування в інфрачервоної та нелінійній оптиці. Дослідження кристалічної структури таких матеріалів дає цінну інформацію для розвитку кристалохімії як науки та для збагачення баз кристалографічних даних.

Теоретичною основою для таких досліджень є побудова діаграм стану, які відображають взаємодію компонентів та термодинамічні умови утворення та співіснування сполук і твердих розчинів. Варто відзначити, що на фоні зростаючого попиту на нові матеріали набуває важливого значення хімічний дизайн складних халькогенідів. Особливий розвиток енергозберігаючих технологій ставить перед ученими не лише питання здешевлення матеріальної бази, а й регулювання існуючих характеристик відомих матеріалів. Як один із шляхів вирішення цієї задачі можна застосовувати заповнення однієї кристалографічної позиції (ПСТ) близькими, за своєю природою, атомами. Цю технологію реалізовано для синтезу твердих розчинів $\text{La}_{4-4x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0 - 0,62$), $\text{La}_{4-4x}\text{Tb}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0 - 0,72$), $\text{La}_{4-4x}\text{Dy}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0 - 0,70$), $\text{La}_{4-4x}\text{Y}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0 - 0,75$), $\text{La}_{4-4x}\text{Ho}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0 - 0,60$), $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{R}'_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$), $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{R}'_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$),

$\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{R}'_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$), $\text{La}_m\text{Tb}_n\text{Er}_k\text{PbSi}_2\text{S}_8$ $\{(m = 0,2; 0,6; 0,67; 0,9; 1,2), (n = 0,2; 0,4; 0,67; 0,9), (k = 0,2; 0,67; 0,9)\}$ та окремих халькогенідів $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ і $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$, $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$. Зважаючи на перспективність халькогенідних фаз, у структуру яких “вмонтовано” атоми різних РЗМ, обґрунтовано можна стверджувати, що синтезовані багатокомпонентні халькогеніди, відомості про умови їх утворення, кристалічну структуру та магнітні властивості сприятимуть розвитку хімії твердого тіла та сучасного високотехнологічного напівпровідникового матеріалознавства.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки у рамках держбюджетних тем: “Нові тетрарні халькогенідні речовини: синтез, фазові рівноваги, технологія монокристалів, властивості та застосування”, номер держреєстрації 0100U000241, (2009 - 2011 рр.); “Нові халькогеніди рідкісноземельних металів: синтез, структура та властивості”, номер держреєстрації 01130000335 (2013-2015 рр.); “Нові складні халькогеніди та галогеніди для нелінійної оптики, термо- та оптоелектроніки: синтез, структура і властивості”, номер держреєстрації 0117U002303 (2017-2019 рр.); “Синтез, структура та властивості нових тетрарних халькогенідів для термо- та оптоелектроніки”, номер держреєстрації 0119U001192 (2019-2021 рр.); “Оптико-спектральні властивості РЗМ-вмісних халькогенідів”, номер держреєстрації 0122U000944 (2022-2024 рр.).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення фізико-хімічних закономірностей взаємодії компонентів, особливостей кристалічних структур та властивостей халькогенідів $p(\text{Si, Ge, Sn, Pb})$, $d(\text{Mn, Fe, Co, Ni})$ і $f(\text{РЗМ})$ елементів за результатами власних досліджень та на основі критично проаналізованих літературних даних.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- систематизувати відомості про утворення та кристалічну структуру сполук у бінарних $\text{R} - \text{X}$, $\text{Pb}(\text{Si, Ge, Sn}) - \text{X}$ і $\text{Me} - \text{X}$ та квазібінарних $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{PbX}$,

$R_2X_3 - MeX$, $R_2X_3 - D^{IV}X_2$, $PbX - D^{IV}X_2$, $MeX - D^{IV}X_2$, і $R_2X_3 - R'_2X_3$ ($R - PЗМ$; $Me - Mn, Fe, Co, Ni$; $D^{IV} - Si, Ge, Sn$; $R' - PЗМ$; $X - S, Se$) системах;

- встановити фазові рівноваги та побудувати ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\{R_2S_3\} - \{CoS, NiS\} - \{SiS_2, GeS_2, SnS_2\}$, $\{R_2S_3, R_2Se_3\} - \{PbS, PbSe\} - \{SiS_2, SiSe_2, GeS_2, GeSe_2, SnS_2\}$ і $\{R_2S_3, R_2Se_3\} - \{R'_2S_3, R'_2Se_3\} - \{GeS_2, GeSe_2\}$ ($R, R' - PЗМ$), за температури 770 K;
- рентгенівськими методами монокристала та порошку вивчити кристалічну будову сполук, що утворюються у зазначених та споріднених системах;
- встановити закономірності та особливості у кристалічній структурі синтезованих сполук та твердих розчинів на їх основі;
- вивчити магнітні властивості PЗМ-вмісних халькогенідів.

Об'єкт дослідження: взаємодія компонентів у системах: $\{R_2S_3\} - \{CoS, NiS\} - \{SiS_2, GeS_2, SnS_2\}$, $\{R_2S_3, R_2Se_3\} - \{PbS, PbSe\} - \{SiS_2, SiSe_2, GeS_2, GeSe_2, SnS_2\}$ і $\{R_2S_3, R_2Se_3\} - \{R'_2S_3, R'_2Se_3\} - \{GeS_2, GeSe_2\}$ ($R, R' - PЗМ$) та споріднених.

Предмет дослідження: ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\{R_2S_3\} - \{CoS, NiS\} - \{SiS_2, GeS_2, SnS_2\}$, $\{R_2S_3, R_2Se_3\} - \{PbS, PbSe\} - \{SiS_2, SiSe_2, GeS_2, GeSe_2, SnS_2\}$ і $\{R_2S_3, R_2Se_3\} - \{R'_2S_3, R'_2Se_3\} - \{GeS_2, GeSe_2\}$ ($R, R' - PЗМ$); кристалічні структури сполук, що утворюються в цих та споріднених системах; магнітні властивості сполук та кристалохімічні закономірності.

Методи дослідження: для синтезу сплавів досліджуваних систем використовували одно- і двотемпературний методи та гомогенізуючий відпал; для встановлення фазового складу зразків і побудови ізотермічних перерізів використовували рентгенофазовий аналіз; для визначення кристалічних структур халькогенідів використовували рентгеноструктурний аналіз (метод порошку та метод монокристала); квантово-хімічне моделювання для встановлення валентного стану атомів та їх координаційного оточення; метод Раманівської спектроскопії для встановлення структурної досконалості халькогенідів; вимірювання температурних залежностей магнітної сприйнятливості та намагніченості.

Наукова новизна одержаних результатів. Вивчено характер взаємодії халькогенідів шляхом побудови ізотермічних перерізів діаграм стану для 55 квазіпотрійних систем, вихідними компонентами яких є халькогеніди $p(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})$, $d(\text{Co}, \text{Ni})$ та $f(\text{PЗМ})$ елементів. Для 143 халькогенідів визначено кристалічну структуру: проведено повні структурні уточнення на основі 45 масивів дифракційних даних від полікристалічних зразків і 98 масивів від монокристалів. Вперше структуру сполук, що кристалізуються у структурному типі $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, описано з позицій теорії ДКО та обґрунтовано можливість створення на їх основі перспективних нелінійно-оптичних матеріалів. Проведено квантовохімічний розрахунок рівноважної просторової будови окремих фрагментів структури халькогенідів $\text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$, $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ ($\text{R} - \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$). Встановлено магнітні характеристики тернарної сполуки $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$, сімнадцяти тетрарних сполук $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{GeS}_7$ ($\text{R} - \text{це PЗМ}, \text{Me} - \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), восьми тетрарних сполук $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}(\text{Se})_8$ ($\text{R} - \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}$) та двадцяти халькогенідів $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{CeR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{PrR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{PЗМ}$). Проведено систематику і кристалохімічний аналіз структур синтезованих халькогенідів.

Практичне значення одержаних результатів. Результати проведених досліджень розширюють фундаментальні знання про взаємодію халькогенідів $p(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})$, $d(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})$ та $f(\text{PЗМ})$ елементів. Удосконалено методики синтезу окремих тетрарних сполук (отримано Патент “Спосіб одержання сполук халькогенідних систем”), що є цінною інформацією для синтезу однофазних зразків. Відомості про ізотермічні перерізи досліджених квазіпотрійних систем, межі твердих розчинів і кристалічну структуру нових халькогенідів становлять довідниковий матеріал для фахівців у галузі напівпровідникового матеріалознавства, що дозволить проводити на науковій основі цілеспрямований пошук та синтез нових речовин із наперед заданими властивостями. Нецентросиметрична структура переважної кількості синтезованих халькогенідів дозволяє прогнозувати їх як матеріали для нелінійної оптики. Результати рентгеноструктурних досліджень окремих сульфідів поповнили кристалографічну базу ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Магнітні

характеристики окремих складів твердих розчинів можна використовувати для розробки нових магнітних матеріалів на основі халькогенідів РЗМ. Узагальнені та систематизовані результати досліджень використовуються фахівцями у навчальному процесі при викладанні курсів “Кристалохімія”, “Фізико-хімічний аналіз”, “Фізика і хімія твердого тіла” і ін. для здобувачів освіти, підготовка яких ведеться за спеціальностями, які відповідають галузі знань 10 Природничі науки у Волинському національному університеті імені Лесі Українки.

Особистий внесок здобувача. Постановка задачі, вибір наукового напрямку, вибір об’єктів дослідження, синтез та рентгенофазовий аналіз полікристалічних зразків, проведення експериментів з порошкової рентгеновської дифракції, а також аналіз та узагальнення результатів складає особистий внесок здобувача. Частина експериментальних результатів отримана при безпосередній участі автора разом з к.х.н. О.В. Смітюхом і к.х.н. Х.О. Мельничук. Масиви експериментальних інтенсивностей монокристалів та результати вимірювання магнітних властивостей отримано в Інституті низьких температур і структурних досліджень ПАН (м. Вроцлав, Польща) проф. А. Петрашко, проф. Д. Качаровським, проф. М. Дашкевичем та д.х.н., проф. Л.Д. Гулаєм. Розрахунок кристалічної структури халькогенідів $R_3Me_{0,5}D^{IV}S_7$, (R – РЗМ, Me – Mn, Fe, Co, Ni; D^{IV} – Si, Ge, Sn), $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$, $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$, $R_2PbSi(Ge)S(Se)_8$, $Er_{2,34}La_{0,66}Ge_{1,28}S_7$, $La_xR_yGe_3S_{12}$ (R – Tb, Dy, Ho, Er) та окремих складів 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) проведено д.х.н., проф. Л.Д. Гулаєм (ВНУ імені Лесі Українки). Дослідження Раманівських спектрів сульфідів $Ce_{0,5}R'_{1,5}PbSi_2S_8$ та $Pr_{1,5}R'_{0,5}PbSi_2S_8$ (R' – Tb, Y, Er) проведено спільно із д-р. фіз.-мат. наук, проф. В.О. Юхимчуком та з асп. Н.В. Мазур (Інститут фізики напівпровідників НАН України, м. Київ). Розрахунок кристалічних структур $Y_{1,5}R'_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ (R' – La, Pr) проведено спільно з д.х.н. А.О. Федорчуком (Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Ґжицького, м. Львів). Квантовохімічний розрахунок рівноважної просторової будови окремих фрагментів структури халькогенідів $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$, $R_3Fe_{0,5}GeS_7$ (R –

La, Ce, Sm, Gd, Y) проведено спільно з к.х.н. А.Г. Гребенюком (Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, м. Київ). Отримання масивів експериментальних дифракційних даних халькогенідів $\text{La}_m\text{Tb}_n\text{Er}_k\text{PbSi}_2\text{S}_8$ $\{(m = 0,2; 0,6; 0,67; 0,9; 1,2), (n = 0,2; 0,4; 0,67; 0,9), (k = 0,2; 0,67; 0,9)\}$ та розрахунок їх кристалічної структури проведено за сприяння к.х.н. Юрія Проця (Інститут хімічної фізики твердого тіла Товариства Макса Планка, м. Дрезден (Німеччина)).

Інтерпретацію та узагальнення результатів дисертаційної роботи проведено спільно з д-р. хім. наук, проф. І.Д. Олексюком, д-р. хім. наук., проф. Л.Д. Гулаєм, д-р. хім. наук, проф., А.О. Федорчуком, д-р. фіз.-мат. наук, проф. В.О. Юхимчуком, д-р. фіз.-мат. наук, проф. Г.Л. Мирончук (навчально-науковий фізико-технологічний інститут ВНУ імені Лесі Українки), проф. А. Петрашко, проф. Д. Качаровським і проф. М. Дашкевичем та з к.х.н. А.Г. Гребенюком, к.х.н. О.В. Смітюх і к.х.н. Х.О. Мельничук.

Апробація результатів дисертації. Основні результати та положення досліджень, які подані в дисертаційній роботі, були представлені на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях здобувачем у формі усних або стендових доповідей та заочної участі: “Львівські хімічні читання”, м. Львів (2005, 2007, 2009, 2011, 2013, 2015, 2017, 2019 р.); “Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє”, м. Луцьк (2007, 2008, 2009, 2010 р.); “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали”, м. Луцьк – Шацькі озера, (2008, 2010, 2012, 2014, 2018 р.); “Міжнародна конференція з кристалохімії інтерметалічних сполук”, м. Львів (2010, 2013, 2019 р.); “Польська кристалографічна зустріч”, м. Вроцлав (2010, 2013, 2014, 2015, 2017, 2019 р.); “Проблеми та досягнення сучасної хімії”, м. Одеса (2016, 2017 р.); “Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії”, м. Харків (2016 р.); “Сучасні проблеми хімії”, м. Київ (2017 р.); “Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи”, м. Луцьк (2012, 2014, 2016, 2018 р.); “Сучасні напрямки теоретичних та прикладних досліджень”, м. Одеса (2013 р.); “Актуальні задачі сучасних технологій”, м. Тернопіль (2013,

2015, 2016 р.); “Хімічні проблеми сьогодення”, м. Вінниця (2014, 2016, 2018, 2019, 2021 р.); “Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії”, м. Дніпропетровськ (2014, 2015, 2016 р.); “Актуальні проблеми фундаментальних наук”, м. Луцьк (2015, 2017, 2019 р.); “Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології”, м. Київ (2016 р.); “Хімічні Каразінські читання”, м. Харків (2017, 2018, 2019 р.); “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, м. Житомир (2017, 2018, 2019 р.); “Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук”, м. Луцьк (2020 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано **106** наукових друкованих праць, а саме: чотирнадцять статей в наукових виданнях, проіндексованих у базах Scopus та Web of Science (одинадцять – Q1, Q2) з них одна стаття в періодичному виданні держави (Польща), що входить до ЄС і 12 статей у виданнях держав, які входять до Організації економічного співробітництва та розвитку (США та ОК), шістнадцять статей в фахових хімічних журналах України категорії Б, розділ в монографії “Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths”, що індексується у наукометричній базі Scopus, дві монографії, патент України № 93414, сім додаткових статей та 65 тез доповідей на національних і міжнародних конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, восьми розділів, висновків, переліку літературних посилань та додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 581 сторінку, у тому числі основний текст – 381 сторінка. Робота містить 500 таблиць (з них у Додатках 405), 398 рисунків (з них у Додатках 73) та 11 Додатків. Список використаних літературних джерел нараховує 300 найменувань.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

У розділі представлено опис структурних типів сполук, що утворюються в бінарних $R - X$, $Pb - X$, $Si - X$, $Ge - X$, $Sn - X$, $Mn - X$, $Fe - X$, $Co - X$ і $Ni - X$, квазібінарних $R_2X_3 - PbX$, $R_2X_3 - MnX$, $R_2X_3 - FeX$, $R_2X_3 - CoX$, $R_2X_3 - NiX$, $R_2X_3 - SiX_2$, $R_2X_3 - GeX_2$, $R_2X_3 - SnX_2$, $PbX - SiX_2$, $PbX - GeX_2$, $PbX - SnX_2$, $MnX - SiX_2$, $MnX - GeX_2$, $MnX - SnX_2$, $FeX - SiX_2$, $FeX - GeX_2$, $FeX - SnX_2$, $CoX - SiX_2$, $CoX - GeX_2$, $CoX - SnX_2$, $NiX - SiX_2$, $NiX - GeX_2$, $NiX - SnX_2$ і $R_2X_3 - R'_2X_3$ та квазіпотрійних $R_2S_3 - MnS - SiS_2$, $R_2S_3 - FeS - SiS_2$, $R_2S_3 - CoS - SiS_2$, $R_2S_3 - NiS - SiS_2$, $R_2S_3 - MnS - GeS_2$, $R_2S_3 - FeS - GeS_2$, $R_2S_3 - CoS - GeS_2$ і $R_2S_3 - NiS - GeS_2$ ($R, R' - PЗМ, X - S, Se$) системах. Типові діаграми стану систем, у яких утворюються бінарні та тернарні халькогеніди $p(Si, Ge, Sn, Pb)$, $d(Mn, Fe, Co, Ni)$ та $f(PЗМ)$ елементів, наведено у Додатку Б.

1.1. Бінарні системи

1.1.1. Системи $R - X$ ($R - PЗМ; X - S, Se$)

Системи $R - X$ ($R - PЗМ; X - S, Se$) характеризуються утворенням бінарних сполук різного стехіометричного складу: RX , R_5X_7 , RX_2 , R_2X_3 і ін. У таблиці 1.1 представлено кристалографічні характеристики бінарних сполук R_2X_3 ($R - PЗМ; X - S, Se$) та їх поліморфних модифікацій.

Таблиця 1.1

Структурні типи сполук R_2X_3 ($R - PЗМ, X - S, Se$)

Сполука	Параметри комірки			Лі-ра
	a , нм; α°	b , нм; β°	c , нм; γ°	
Структурний тип U_2S_3 (СП $oP20,62$ ПГ $Rnma$)				
α - Gd_2S_3	1,0745	0,3899	1,0546	[1]
α - Tb_2S_3	1,0679	0,3881	1,0491	[2]
α - Dy_2S_3	1,0609	0,3864	1,0429	[3]
Y_2S_3	1,0602	0,3858	1,0436	[4]

Сполука	Параметри комірки			Лі-ра
	a , нм; α°	b , нм; β°	c , нм; γ°	
Er ₂ S ₃	1,0526	0,3824	1,0374	[4]
Ho ₂ S ₃	1,0570	0,3848	1,0400	[4]
Tm ₂ S ₃	1,0479	0,38031	1,0360	[4]
α -Sm ₂ Se ₃	1,1273	0,4091	1,1032	[5]
α -Gd ₂ Se ₃	1,1182	0,4035	1,0971	[6]
α -Tb ₂ Se ₃	1,1130	0,4024	1,0951	[7]
α -Dy ₂ Se ₃	1,1077	0,4007	1,0912	[8]
Структурний тип Ho ₂ S ₃ (СП $mP30,11$; ПГ $P2_1/m$)				
Y ₂ S ₃	1,7523	0,4011; 98,60	1,0174	[9]
α -Ho ₂ S ₃	1,7500	0,4002; 99,40	1,0150	[10]
Er ₂ S ₃	1,7442	0,3982; 98,69	1,0101	[11]
δ -Tm ₂ S ₃	1,7396	0,3968; 98,66	1,0063	[12]
Структурний тип Th ₃ P ₄ (СП $cI27,220$; ПГ $I-43d$)				
γ -La ₂ S ₃	0,8723	–	–	[13]
β -Ce ₂ S ₃	0,8652	–	–	[14]
γ -Pr ₂ S ₃	0,8577	–	–	[15]
γ -Nd ₂ S ₃	0,8529	–	–	[16]
β -Sm ₂ S ₃	0,8447	–	–	[17]
β -Gd ₂ S ₃	0,8385	–	–	[18]
Tb ₂ S ₃	0,8352	–	–	[18]
Dy ₂ S ₃	0,8308	–	–	[19]
Y ₂ S ₃	0,8306	–	–	[20]
γ -Ho ₂ S ₃	0,8265	–	–	[20]
Er ₂ S ₃	0,8244	–	–	[20]
Tm ₂ S ₃	0,8223	–	–	[21]
La ₂ Se ₃	0,9052	–	–	[22]

Сполука	Параметри комірки			Лі-ра
	a , нм; α°	b , нм; β°	c , нм; γ°	
Ce ₂ Se ₃	0,8977	–	–	[6]
Pr ₂ Se ₃	0,8912	–	–	[22]
Nd ₂ Se ₃	0,8859	–	–	[23]
β -Sm ₂ Se ₃	0,8782	–	–	[5]
β -Gd ₂ Se ₃	0,8726	–	–	[22]
β -Tb ₂ Se ₃	0,8678	–	–	[24]
β -Dy ₂ Se ₃	0,8622	–	–	[24]
Y ₂ Se ₃	0,8663	–	–	[20]
Ho ₂ Se ₃	0,8614	–	–	[20]
β -Er ₂ Se ₃	0,8581	–	–	[20]
Tm ₂ Se ₃	0,8599	–	–	[20]
Структурний тип α -La ₂ S ₃ (СП $oP20,62$; ПГ $Pnma$)				
α -La ₂ S ₃	0,7660	0,4220	1,5950	[25]
α -Ce ₂ S ₃	0,7532	0,4097	1,5728	[14]
β -Pr ₂ S ₃	0,7493	0,4055	1,5616	[26]
α -Nd ₂ S ₃	0,7440	0,4028	1,5520	[11]
α -Sm ₂ S ₃	0,7376	0,3974	1,5362	[17]
α -Gd ₂ S ₃	0,7338	0,3932	1,5273	[25]
β -Tb ₂ S ₃	0,7319	0,3898	1,5224	[27]
β -Dy ₂ S ₃	0,7284	0,3881	1,5143	[3]
Структурний тип Tm ₂ S ₃ (СП $mP20,11$; ПГ $P2_1/m$)				
Er ₂ S ₃	1,0901	0,3896; 108,804	1,1167	[28]
Tm ₂ S ₃	1,0891	0,3894; 108,81	1,1151	[29]
Структурний тип Sc ₂ S ₃ (СП $oF80,70$; ПГ $Fddd$)				
Y ₂ Se ₃	1,1440	0,8070	2,4250	[30]
Ho ₂ Se ₃	1,1407	0,8126	2,4239	[31]

Сполука	Параметри комірки			Лі-ра
	a , нм; α°	b , нм; β°	c , нм; γ°	
$\alpha\text{-Er}_2\text{Se}_3$	1,1357	0,8093	2,4186	[32]
Tm_2Se_3	1,131	0,806	2,406	[33]
Структурний тип Al_2O_3 (СП $hR10,167$; ПГ $R-3c$)				
Tm_2S_3	0,6768	–	1,8236	[34]
Структурний тип Mn_2O_3 (СП $cI80,206$; ПГ $Ia-3$)				
Tm_2S_3	1,2475	–	–	[35]
Структурний тип UAs_2 (СП $tP5,129$; ПГ $P4/nmm$)				
Er_2Se_3	0,3984	–	0,8228	[36]

Оскільки робота присвячена вивченню халькогенідних систем у яких вихідними бінарними сполуками є сполуки R_2X_3 , то сполуки інших стехіометричних складів не розглядаються.

Структурний тип U_2S_3 (СП $oP20,62$; ПГ $Pnma$). У структурах сполук $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$, $\alpha\text{-Tb}_2\text{S}_3$, $\alpha\text{-Dy}_2\text{S}_3$, Y_2S_3 , Er_2S_3 , Ho_2S_3 , Tm_2S_3 , $\alpha\text{-Sm}_2\text{Se}_3$, $\alpha\text{-Gd}_2\text{Se}_3$, $\alpha\text{-Tb}_2\text{Se}_3$ і $\alpha\text{-Dy}_2\text{Se}_3$ атоми РЗМ займають положення правильної системи точок (ПСТ) $4c$. Ці атоми, координуючи атоми халькогену, утворюють тригональні призми з одним додатковим атомом халькогену ($\text{КЧ} = 7$). Тригональні призми в напрямку осі b формують два типи колон (I) і (II) (рис. 1.1). В колонах (I) тригональні призми з'єднуються ребрами, в колонах (II) – гранями. Обидва типи колон між собою сполучені ребрами.

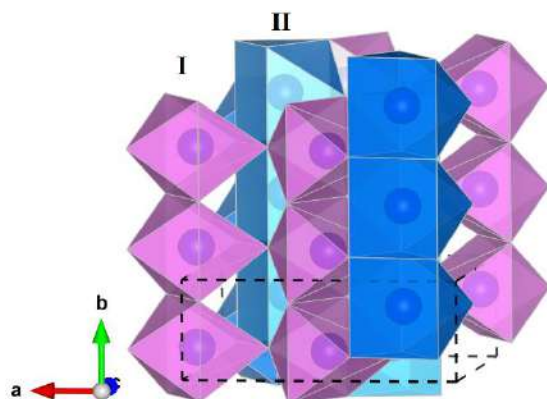


Рисунок 1.1. Розташування координаційних поліедрів у структурі $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$ (СТ U_2S_3 , СП $oP20,62$; ПГ $Pnma$)

Міжатомні відстані $\delta(R-S(Se))_{\min}$ і $\delta(R-S(Se))_{\max}$ у структурах $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$, $\alpha\text{-Tb}_2\text{S}_3$, $\alpha\text{-Dy}_2\text{S}_3$, Y_2S_3 , Er_2S_3 , Ho_2S_3 , Tm_2S_3 , $\alpha\text{-Sm}_2\text{Se}_3$, $\alpha\text{-Gd}_2\text{Se}_3$, $\alpha\text{-Tb}_2\text{Se}_3$ і $\alpha\text{-Dy}_2\text{Se}_3$ представлено у Додатку В.

Структурний тип Ho_2S_3 (СП $mP30,11$; ПГ $P2_1/m$). Згідно з літературними даними Y_2S_3 , Er_2S_3 і $\alpha\text{-Ho}_2\text{S}_3$ кристалізуються в структурному типі Ho_2S_3 . Характерним для цього структурного типу є те, що атоми РЗМ утворюють з атомами сульфуру два види поліедрів із КЧ = 6 та із КЧ = 7 (рис 1.2). Тригональні призми з'єднані спільними вершинами або ребрами. Тригональні призми із одним додатковим атомом утворюють спільні грані. Міжатомні відстані $\delta(R-S)_{\min}$ і $\delta(R-S)_{\max}$ у структурах Y_2S_3 , Er_2S_3 , $\alpha\text{-Ho}_2\text{S}_3$ і $\delta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ представлено у Додатку В.

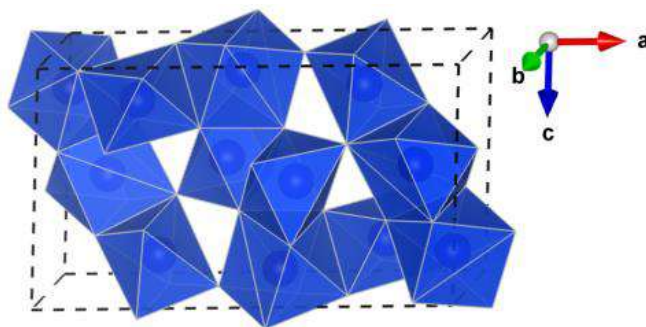


Рисунок 1.2. Розташування координаційних поліедрів у структурі Ho_2S_3
(СТ власний, СП $mP30,11$; ПГ $P2_1/m$)

Структурний тип Th_3P_4 (СП $cI27,220$; ПГ $I-43d$). Кристалічна структура халькогенідів $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$, $\beta\text{-Ce}_2\text{S}_3$, $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$, $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$, $\beta\text{-Sm}_2\text{S}_3$, $\beta\text{-Gd}_2\text{S}_3$, Y_2S_3 , $\gamma\text{-Ho}_2\text{S}_3$, Er_2S_3 , Tm_2S_3 , La_2Se_3 , Ce_2Se_3 , Pr_2Se_3 , Nd_2Se_3 , $\beta\text{-Sm}_2\text{Se}_3$, $\beta\text{-Gd}_2\text{Se}_3$, $\beta\text{-Tb}_2\text{Se}_3$, $\beta\text{-Dy}_2\text{Se}_3$, Y_2Se_3 , Ho_2Se_3 , $\beta\text{-Er}_2\text{Se}_3$ і Tm_2Se_3 належить до структурного типу Th_3P_4 (ПГ $I-43d$).

У цих структурах атоми РЗМ заселяють ПСТ $12a$ і координують по вісім атомів сульфуру або селену (рис. 1.3). Міжатомні відстані $\delta(R-S(Se))_{\min}$ і $\delta(R-S(Se))_{\max}$ в ряду від La до Tm (Додаток В) монотонно зменшуються.

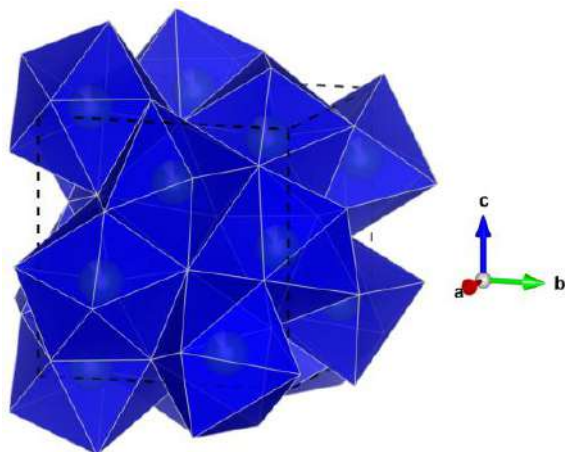


Рисунок 1.3. Розташування координаційних поліедрів у структурі La_2S_3 (СТ Th_3P_4 ; СП $cI27,220$; ПГ $I-43d$)

Структурний тип $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ (СП $oP20,62$; ПГ $Pnma$). Кристалічна структура халькогенідів $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$, $\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$, $\beta\text{-Pr}_2\text{S}_3$, $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$, $\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$, $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$, $\beta\text{-Tb}_2\text{S}_3$ і $\beta\text{-Dy}_2\text{S}_3$ належить до структурного типу $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ (ПГ $Pnma$). У їх структурі атоми РЗМ розташовані в ПСТ $4c$.

Для атомів РЗМ характерним є утворення координаційних поліедрів двох видів: тригональних призм із одним та з двома додатковими атомами сульфуру (рис. 1.4).

Міжатомні відстані $\delta(\text{R-S})_{\min}$ і $\delta(\text{R-S})_{\max}$ в ряду від La до Dy (Додаток В; рис. 1.5) монотонно зменшуються і характеризуються деякими закономірностями. Так відстані $\delta(\text{R-S})_{\min}$ для поліедрів із КЧ = 7 є більшими ніж відстань $\delta(\text{R-S})_{\min}$ для поліедрів із КЧ = 8, а відстані $\delta(\text{R-S})_{\max}$ для поліедрів із КЧ = 7 є меншими ніж відстані $\delta(\text{R-S})_{\max}$ для поліедрів із КЧ = 8.

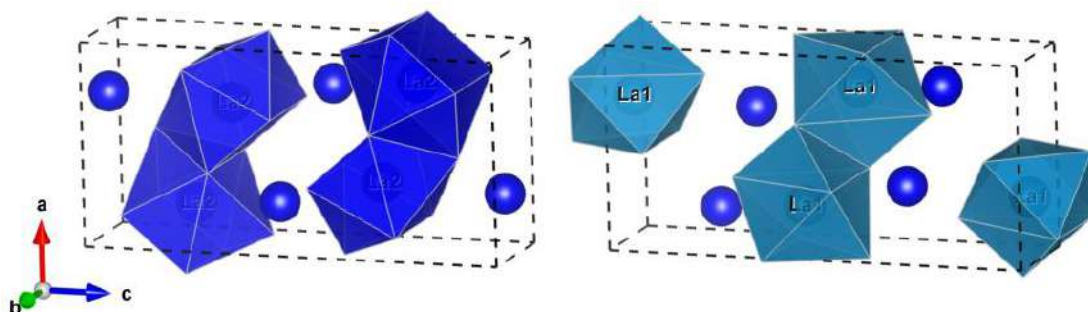


Рисунок 1.4. Розташування координаційних поліедрів у структурі $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ (СТ власний; СП $oP20,62$; ПГ $Pnma$)

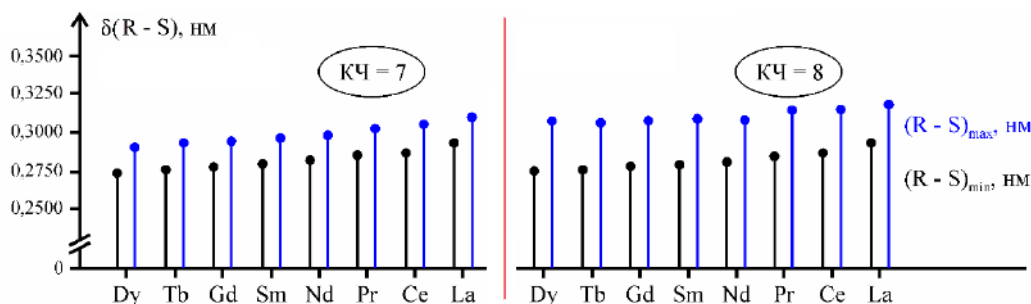


Рисунок 1.5. Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ у структурі сполук R_2S_3 ($R - PЗМ$), (СТ $\alpha-La_2S_3$; СП $oP20,62$; ПГ $Pnma$)

Структурний тип Tm_2S_3 (СП $mP20,11$; ПГ $P2_1/m$). Автори робіт [28] і [29] стверджують, що сполуки Er_2S_3 і Tm_2S_3 кристалізуються в структурному типі Tm_2S_3 . У структурах R_2S_3 ($R - Er, Tm$; СТ Tm_2S_3) атоми R1 та R4 координують по шість атомів сульфуру (утворені октаедри мають спільні вершини); атоми R2 координують по сім атомів сульфуру (утворені тригональні призми мають спільні ребра); атоми R3 координують по вісім атомів сульфуру (рис. 1.6).

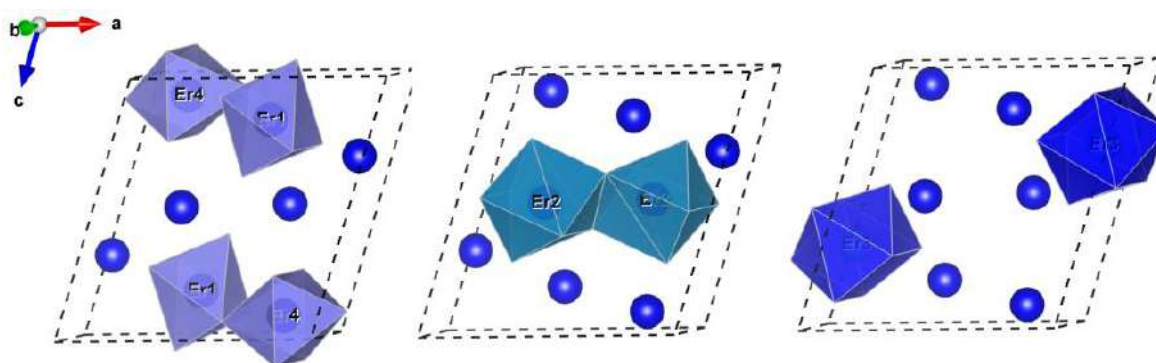


Рисунок 1.6. Розташування координаційних поліедрів у структурі Er_2S_3 (СТ Tm_2S_3 ; СП $mP20,11$; ПГ $P2_1/m$)

Міжатомні відстані $\delta(R-S)_{\min}$ і $\delta(R-S)_{\max}$ для поліедрів із КЧ = 7 є більшими ніж відстань $\delta(R-S)_{\min}$ і $\delta(R-S)_{\max}$ для поліедрів із КЧ = 6 (Додаток В.7) і (рис. 1.7). Міжатомні відстані $\delta(R-S)_{\min}$ і $\delta(R-S)_{\max}$ для поліедрів із КЧ = 8 є більшими ніж відстань $\delta(R-S)_{\min}$ і $\delta(R-S)_{\max}$ для поліедрів із КЧ = 7 .

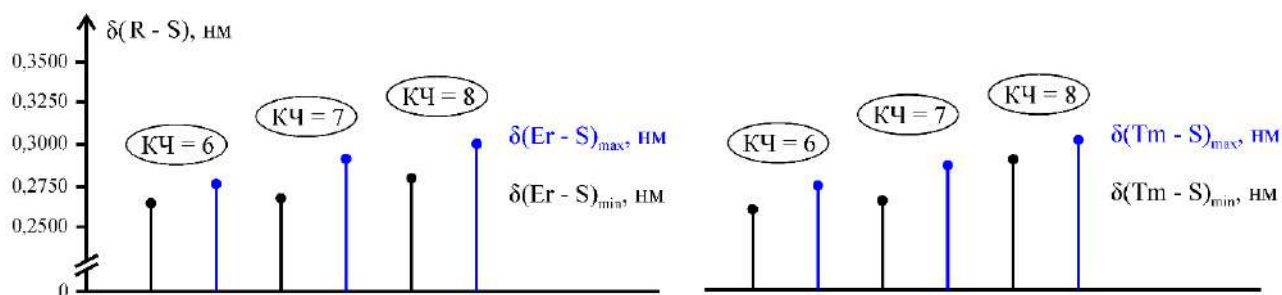


Рисунок 1.7. Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ у структурі сполук Er_2S_3 і Tm_2S_3 (СТ Tm_2S_3 ; СП $mP20,11$; ПГ $P2_1/m$)

Структурний тип Sc_2S_3 (СП $oF80,70$; ПГ $Fddd$). Халькогеніди Y_2Se_3 , Ho_2Se_3 , $\alpha-Er_2Se_3$ і Tm_2Se_3 кристалізуються в структурному типі Sc_2S_3 . У їх структурі атоми РЗМ в ПСТ 16g мають найближче координаційне оточення у формі октаедра (рис. 1.8).

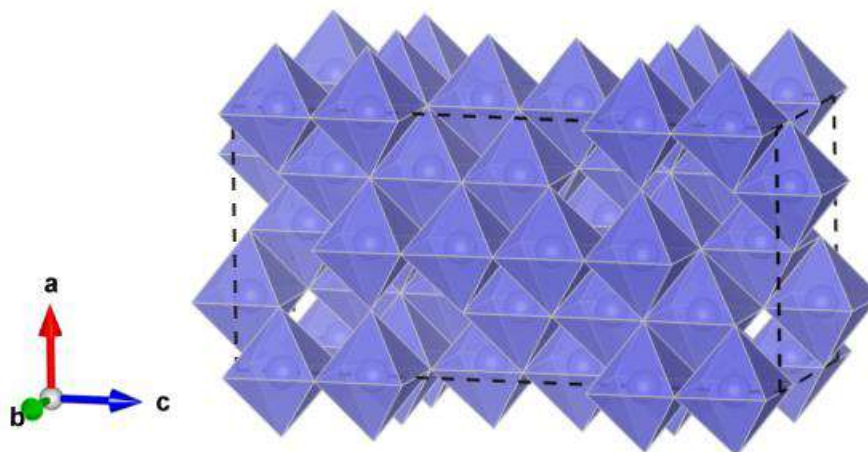


Рисунок 1.8. Розташування координаційних поліедрів у структурі Y_2Se_3 (СТ Sc_2S_3 ; СП $oF80,70$; ПГ $Fddd$)

Міжатомні відстані $\delta(R-Se)_{min}$ і $\delta(R-Se)_{max}$ в ряду $Y - Ho - Er - Tm$ мають тенденцію до скорочення (Додаток В.8).

Структурний тип Al_2O_3 (СП $hR10,167$; ПГ $R-3c$). У структурі сполуки Tm_2S_3 (СТ Al_2O_3) атоми Tm в ПСТ 12c координують по шість атомів сульфуру, утворюючи октаедри $[Tm S_6]$, (рис. 1.9). Міжатомні відстані $\delta(Tm-S)_{min}$ і $\delta(Tm-S)_{max}$ приймають значення 0,2660 та 0,2743 нм відповідно.

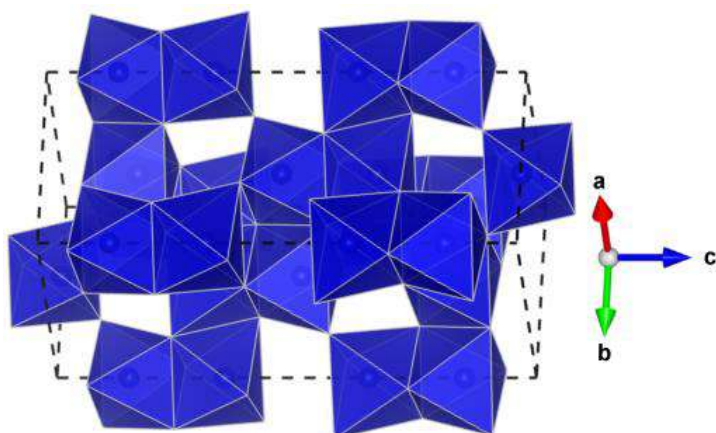


Рисунок 1.9. Розташування координаційних поліедрів у структурі Tm_2S_3 (СТ Al_2O_3 ; СП $hR10,167$; ПГ $R-3c$)

Структурний тип Mn_2O_3 (СП $cI80,206$; ПГ $Ia-3$). У структурі сполуки Tm_2S_3 (структурний тип Mn_2O_3) атоми Tm в ПСТ $8b$ та $24d$ координують по шість атомів сульфуру, утворюючи октаедри $[Tm1\ 6S]$ і $[Tm2\ 6S]$, (рис. 1.10). Для атома Tm1 (ПСТ $8b$) міжатомна відстань $\delta(Tm-S)_{min} = \delta(Tm-S)_{max} = 0,2691$ нм. Для атома Tm2 (ПСТ $24d$) міжатомна відстань $\delta(Tm-S)_{min} = 0,2686$ нм, а відстань $\delta(Tm-S)_{max} = 0,2710$ нм.

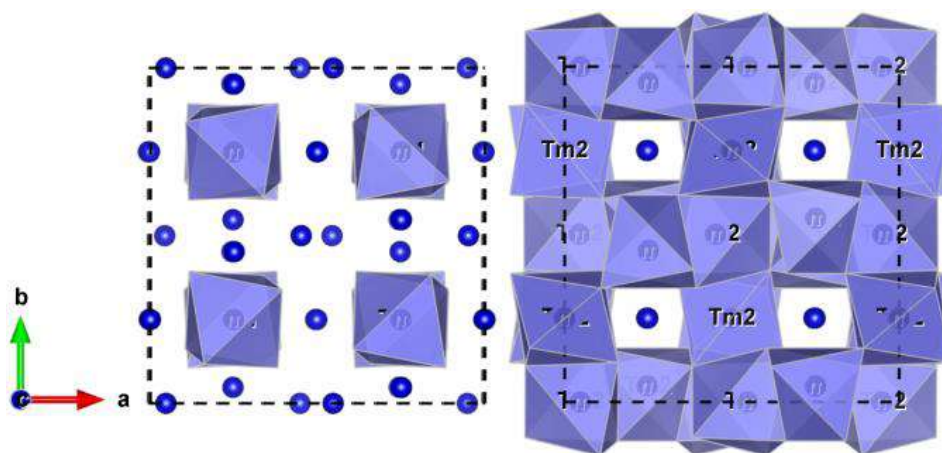


Рисунок 1.10. Розташування координаційних поліедрів у структурі Tm_2S_3 (СТ Mn_2O_3 ; СП $cI80,206$; ПГ $Ia-3$)

Структурний тип UAs_2 (СП $tP5,129$; ПГ $P4/nmm$). У структурі сполуки Er_2S_3 (структурний тип UAs_2) атоми Er в ПСТ $2c$ координують дев'ять атомів селену, утворюючи тригональні призми $[Er\ 9Se]$ із трьома додатковими атомами (рис. 1.11). Тригональні призми є симетричними ($KЧ_{ef}(Er) = 8,95$).

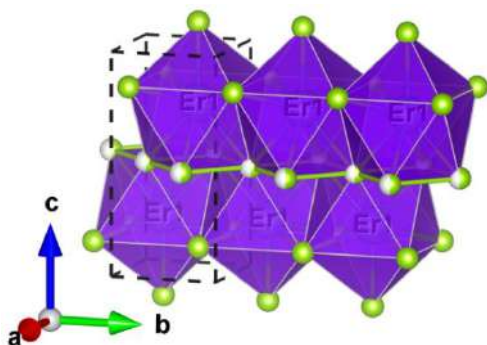


Рисунок 1.11. Розташування координаційних поліедрів у структурі Er_2Se_3 (СТ UAs_2 ; СП $tP5,129$; ПГ $P4/nmm$)

У Додатку В.9 і Додатку В.10 представлено узагальнені дані, що стосуються міжатомних відстаней $\delta(\text{R-S}(\text{Se}))$ у структурі сполук $\text{R}_2\text{S}(\text{Se})_3$. На основі аналізу величин міжатомних відстаней $\delta(\text{R-S}(\text{Se}))$ можна стверджувати, що в переважній кількості випадків для кожного РЗМ із зростанням порядкового номера просторової групи спостерігається зростання величини $\delta(\text{R-S}(\text{Se}))_{\text{min}}$.

1.1.2. Системи $\text{Pb}(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}) - \text{X}$ ($\text{X} - \text{S}, \text{Se}$)

У таблиці 1.2 представлено кристалографічні характеристики бінарних сполук $\text{PbS}(\text{Se})$, $\text{SiS}(\text{Se})_2$, $\text{GeS}(\text{Se})_2$ і $\text{SnS}(\text{Se})_2$.

Таблиця 1.2

Структурні типи сполук PbX , SiX_2 , GeX_2 і SnX_2 ($\text{X} - \text{S}, \text{Se}$)

Сполука	Параметри комірки			Лі-ра
	a , нм; α°	b , нм; β°	c , нм; γ°	
Структурний тип NaCl (СП $cF8,225$; ПГ $Fm-3m$)				
PbS	0,5996	–	–	[30]
PbSe	0,6224	–	–	[31]
Структурний тип CsCl (СП $cP2,221$; ПГ $Pm-3m$)				
(hp) PbS	0,3289	–	–	[32]
(hp) PbSe	0,3379	–	–	[32]
Структурний тип GeS (СП $oP8,62$; ПГ $Pnma$)				
(hp) PbS	1,128	0,402	0,429	[33]
(hp) PbSe	1,161	0,400	0,439	[34]
Структурний тип TIJ (СП $oC8,63$; ПГ $Cmcm$)				

Сполука	Параметри комірки			Лі-ра
	a , нм; α°	b , нм; β°	c , нм; γ°	
(hp) PbS	0,3830	1,0390	0,4010	[32]
Структурний тип BiF ₃ (СП $cF16,225$; ПГ $Fm-3m$)				
PbS	0,5940	-	-	[35]
Структурний тип SiS ₂ (СП $oI12,72$; ПГ $Ibam$)				
SiS ₂	0,9545	0,5564	0,5552	[36]
SiSe ₂	0,9669	0,5998	0,5851	[36]
Структурний тип SiSe ₂ (СП $mP24,14$; ПГ $P2_1/c$)				
SiSe ₂	0,6250	1,6916; 100,646	0,6134	[37]
Структурний тип GeS ₂ (СП $mP36,7$; ПГ Pc)				
GeS ₂	0,6875	2,255; 120,45	0,6809	[38]
Структурний тип GeS ₂ (СП $mP48,14$; ПГ $P2_1/c$)				
GeS ₂	0,6720	1,6101; 90,88°	1,1436	[39]
GeSe ₂	0,7019	1,6864; 90,65	1,1814	[40]
Структурний тип GeS ₂ (СП $oF72,43$; ПГ $Fdd2$)				
GeS ₂	1,1680	2,2380	0,6860	[41]
Структурний тип GeSe ₂ (СП $tI12,82$; ПГ $I-4$)				
(hp) GeSe ₂	0,5507	-	0,9937	[42]
Структурний тип GeSe ₂ (СП $tI12,81$; ПГ $P-4$)				
(hp) GeSe ₂	0,5339	-	1,0036	[42]
Структурний тип ZnCl ₂ (СП $tI12,122$; ПГ $I-42d$)				
SiS ₂	0,5420	0,5420	0,8718	[43]
GeS ₂	0,5480	-	0,9143	[43]
(hp) GeSe ₂	0,5731	-	0,9691	[44]
Структурний тип ZnBr ₂ (СП $tI96,142$; ПГ $I4_1/acd$)				
GeS ₂	1,1065	-	1,8717	[45]
Структурний тип 2H-CdJ ₂ (СП $hP3,164$; ПГ $P-3m1$)				
(hp) SiS ₂	0,3174	-	0,5022	[46]

Сполука	Параметри комірки			Лі-ра
	a , нм; α°	b , нм; β°	c , нм; γ°	
SnS ₂	0,3646	–	0,5879	[47]
SnSe ₂	0,3811	–	0,6136	[48]
Структурний тип PbCl ₂ (СП $oP12,62$; ПГ $Pnma$)				
(hp) SnSe ₂	0,5880	0,2990	0,7370	[49]

Структурний тип NaCl (СП $cF8,225$; ПГ $Fm-3m$): атоми Pb розташовані в ПСТ $4a$, координують атоми сульфуру або селену (рис. 1.12), утворюючи симетричні октаедри [Pb 6S] або [Pb 6Se] відповідно.

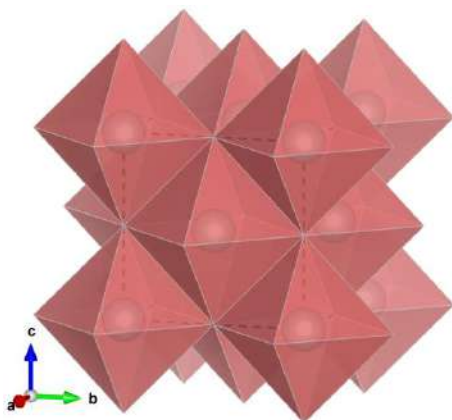


Рисунок 1.12. Координаційні поліедри у структурі PbS(Se) (СТ NaCl; СП $cF8,225$; ПГ $Fm-3m$)

Структурний тип CsCl (СП $cP2,221$; ПГ $Pm-3m$): атоми Pb розташовані в ПСТ $1a$, координують по вісім атомів сульфуру або селену (рис. 1.13), утворюючи куби.

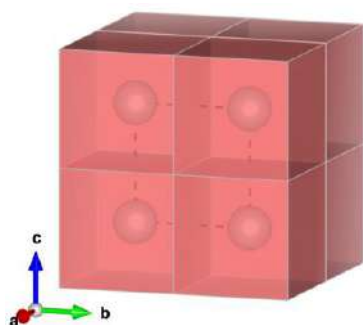


Рисунок 1.13. Координаційні поліедри у структурі PbS(Se) (СТ CsCl; СП $cP2,221$; ПГ $Pm-3m$)

Структурний тип GeS (СП $oP8,62$; ПГ $Pnma$): атоми Pb розташовані в ПСТ $4c$, координують атоми сульфуру або селену (рис. 1.14), утворюючи несиметричні октаедри [Pb 6S] або [Pb 6Se] відповідно.

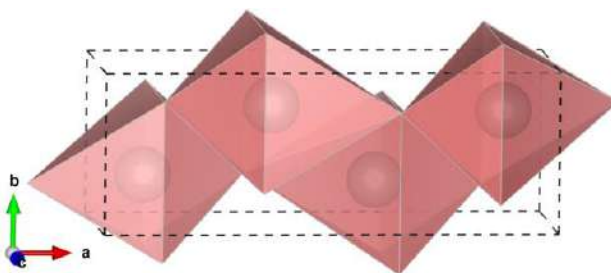


Рисунок 1.14. Координаційні поліедри у структурі PbS(Se)
(СТ GeS; СП $oP8,62$; ПГ $Pnma$)

Структурний тип ТІJ (СП $oC8,63$; ПГ $Smct$): атоми Pb розташовані в ПСТ $4c$, координують по сім атомів сульфуру (рис. 1.15), утворюючи тригональні призми з одним додатковим атомом.

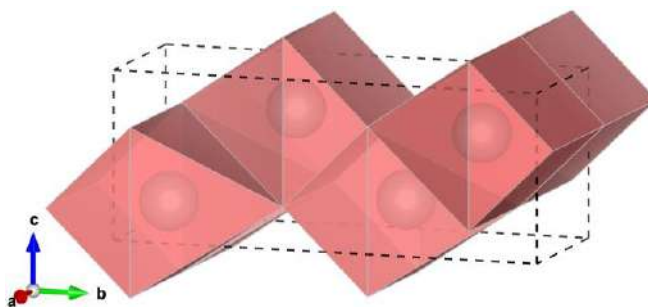


Рисунок 1.15. Координаційні поліедри у структурі PbS
(СТ ТІJ; СП $oC8,63$; ПГ $Smct$)

Структурний тип ViF_3 (СП $cF16,225$; ПГ $Fm-3m$). Для цього структурного типу характерним є розташування атомів металічного компонента в ПСТ $4a$. Атоми сульфуру займають положення двох ПСТ: $4b$ (КЗП = 0,84) і $8c$ (КЗП = 0,08). Атоми Pb та сульфуру (рис. 1.16) формують куби $[Pb_8S]$, що мають спільні ребра.

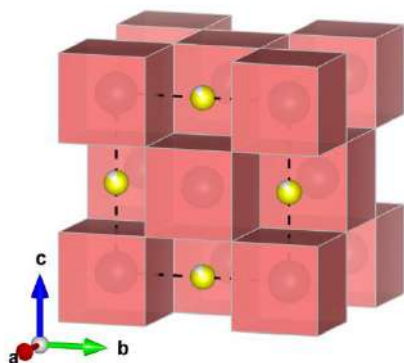


Рисунок 1.16. Координаційні поліедри у структурі PbS (СТ BiF_3 ; СП $cF16,225$; ПГ $Fm-3m$)

Структурний тип SiS_2 (СП $oI12,72$; ПГ $Ibam$): атоми Si розташовані в ПСТ $4a$, координують атоми сульфуру або селену (рис. 1.17), утворюючи симетричні тетраедри $[\text{Si } 4\text{S}]$ або $[\text{Si } 4\text{Se}]$ відповідно. В напрямку осі c тетраедри утворюють “колони”, у яких вони з’єднані ребрами.

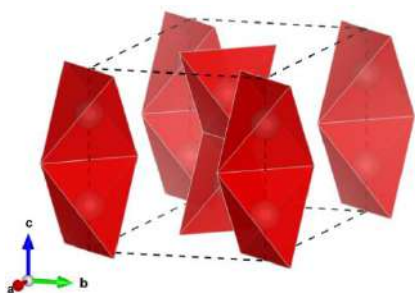


Рисунок 1.17. Координаційні поліедри у структурі $\text{SiS}(\text{Se})_2$ (СТ SiS_2 ; СП $oI12,72$; ПГ $Ibam$)

Структурний тип SiSe_2 (СП $mP24,14$; ПГ $P2_1/c$): атоми Si розташовані в ПСТ $4e$, координують атоми селену (рис. 1.18), утворюючи тетраедри $[\text{Si } 4\text{Se}]$. Тетраедри з’єднані ребрами або вершинами.

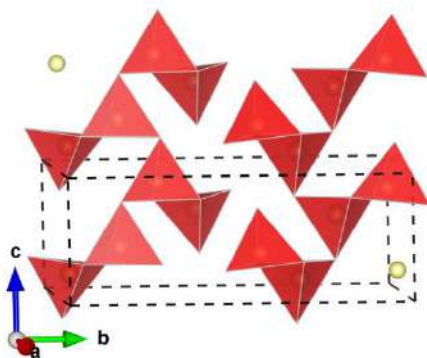


Рисунок 1.18. Координаційні поліедри у структурі SiSe_2 (СТ *власний*; СП $mP24,14$; ПГ $P2_1/c$)

Структурний тип GeS_2 (СП $mP36,7$; ПГ Pc): атоми Ge розташовані в ПСТ $2a$, координують по чотири атоми сульфуру у формі тетраедрів (рис. 1.19).

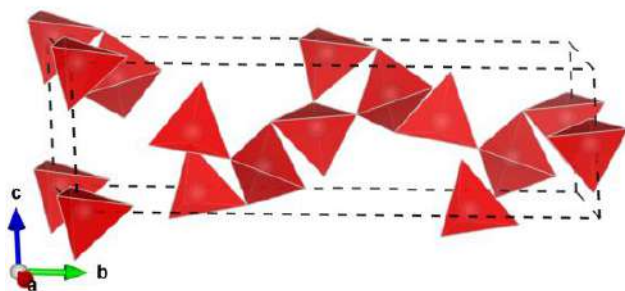


Рисунок 1.19. Розташування координаційних поліедрів у структурі GeS_2 (СТ GeS_2 ; СП $mP36,7$; ПГ Pc)

Структурний тип GeS_2 (СП $mP48,14$; ПГ $P2_1/c$): атоми Ge розташовані в ПСТ $4e$, координують атоми сульфуру або селену (рис. 1.20), утворюючи тетраедри $[\text{Ge } 4\text{S}]$ або $[\text{Ge } 4\text{Se}]$ відповідно.

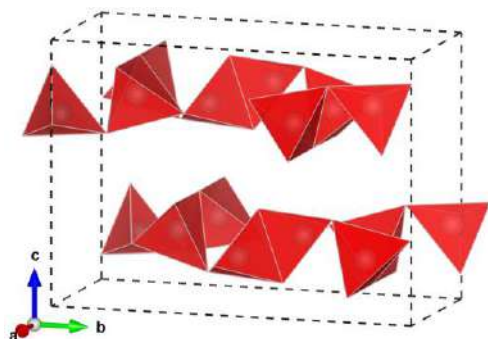


Рисунок 1.20. Розташування координаційних поліедрів у структурі $\text{GeS}(\text{Se})_2$ (СТ GeS_2 ; СП $mP48,14$; ПГ $P2_1/c$)

Структурний тип GeS_2 (СП $oF72,43$; ПГ $Fdd2$): атоми Ge розташовані в ПСТ $8a$, координують чотири атоми сульфуру (рис. 1.21).

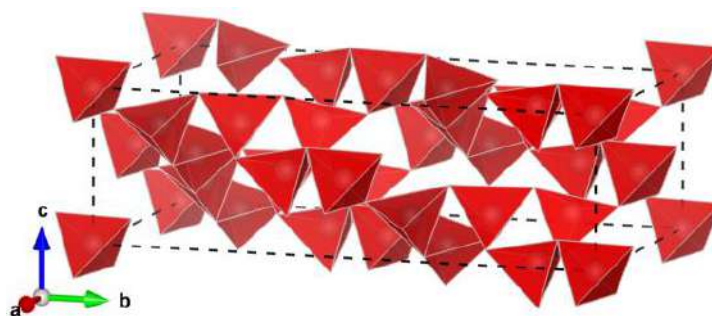


Рисунок 1.21. Розташування координаційних поліедрів у структурі GeS_2 (СТ GeS_2 ; СП $oF72,43$; ПГ $Fdd2$)

Структурний тип GeSe_2 (СП $tP12,82$; ПГ $I-4$): атоми Ge розташовані в ПСТ $2a$, координують по чотири атоми селену (рис. 1.22).

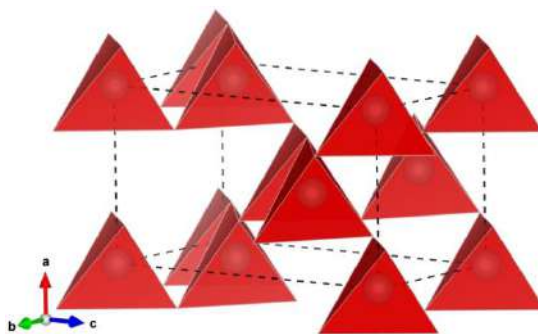


Рисунок 1.22. Розташування координаційних поліедрів у структурі GeSe_2
(СТ GeSe_2 ; СП $tP12,82$; ПГ $I-4$)

Структурний тип GeSe_2 (СП $tP12,81$; ПГ $P-4$): атоми Ge розташовані в ПСТ $1a, 1d$ і $2g$ та координують по чотири атоми селену (рис. 1.23).

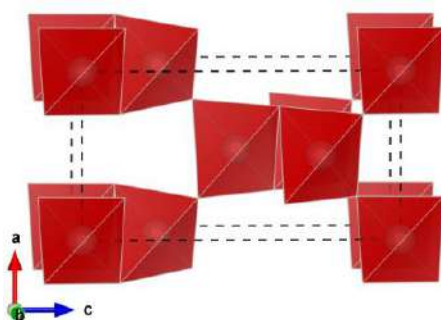


Рисунок 1.23. Розташування
координаційних поліедрів
у структурі GeSe_2
(СТ GeSe_2 ; СП $tP12,81$; ПГ $P-4$)

Структурний тип ZnCl_2 (СП $tI12,122$; ПГ $I-42d$): атоми Si(Ge) розташовані в ПСТ $4a$, координують атоми сульфуру або селену (рис. 1.24), утворюючи симетричні октаедри $[\text{Si}(\text{Ge})_4\text{S}]$ або $[\text{Si}(\text{Ge})_4\text{Se}]$ відповідно.

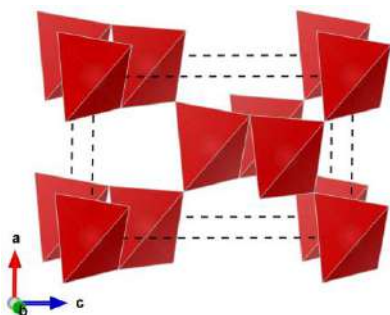


Рисунок 1.24. Координаційні
поліедри
у структурах $\text{Si}(\text{Ge})\text{S}(\text{Se})_2$
(СТ ZnCl_2 ; СП $tI12,122$; ПГ $I-42d$)

Структурний тип ZnBr_2 (СП $tI96,142$; ПГ $I4_1/acd$): атоми Ge розташовані в ПСТ $32g$, координують по чотири атоми сульфуру (рис. 1.25).

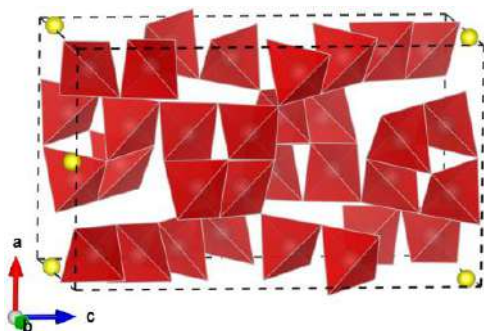


Рисунок 1.25. Координаційні
поліедри
у структурі GeS_2
(СТ ZnBr_2 ; СП $tI96,142$; ПГ $I4_1/acd$)

Структурний тип $2H\text{-CdJ}_2$ (СП $hP3,164$; ПГ $P-3m1$): атоми $\text{Sn}(\text{Si})$ розташовані в ПСТ $1a$, координують атоми сульфуру або селену (рис. 1.26), утворюючи симетричні октаедри $[\text{Si } 6\text{S}]$, $[\text{Sn } 6\text{S}]$ або $[\text{Sn } 6\text{Se}]$ відповідно.

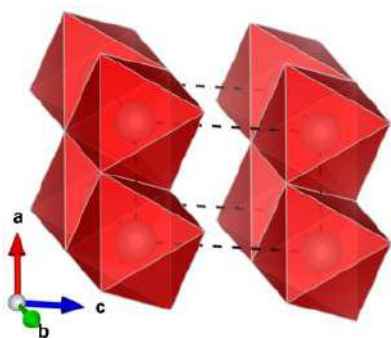


Рисунок 1.26. Координаційні
поліедри у структурах $\text{Sn}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_2$
(СТ $2H\text{-CdJ}_2$; СП $hP3,164$; ПГ $P-3m1$)

Структурний тип PbCl_2 (СП $oP12,62$; ПГ $Pnma$): У структурі (hp) SnSe_2 атоми Sn та Se розташовані в ПСТ $4c$. Атом Sn з атомами Se (рис. 1.27) утворюють деформовані тригональні призми $[\text{Sn } 6\text{Se}]$.

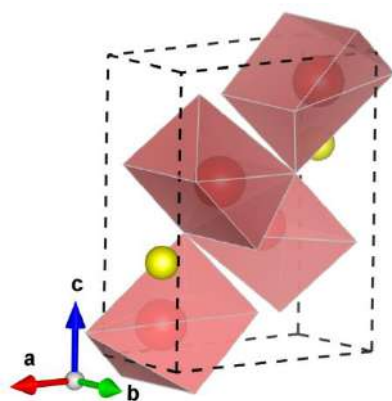


Рисунок 1.27. Координаційні
поліедри
у структурі (hp) SnSe_2
(СТ PbCl_2 ; СП $oP12,62$; ПГ $Pnma$)

Узагальнені дані, що стосуються міжатомних відстаней у структурі сполук PbS , PbSe , SiS_2 , SiSe_2 , GeS_2 , GeSe_2 , SnS_2 і SnSe_2 представлено у Додатку В.11.

1.1.3. Системи Mn(Fe, Co, Ni) – X (X – S)

У таблиці 1.3 представлено кристалографічні характеристики бінарних сполук MnS, FeS, CoS і NiS.

Таблиця 1.3

Структурні типи сполук MnX, FeX, CoX, NiX (X – S)

Сполука	Параметри комірки			Лі-ра
	<i>a</i> , нм; α°	<i>b</i> , нм; β°	<i>c</i> , нм; γ°	
Структурний тип ZnS (СП <i>hP4</i> ,186; ПГ <i>P6₃mc</i>)				
MnS	0,3987	0,3987	0,6438	[50]
Структурний тип ZnS (СП <i>cF8</i> ,216; ПГ <i>F-43m</i>)				
MnS	0,5606	–	–	[50]
Структурний тип NaCl (СП <i>cF8</i> ,225; ПГ <i>Fm-3m</i>)				
MnS	0,5220	–	–	[51]
Структурний тип MnP (СП <i>oP8</i> ,62; ПГ <i>Pnma</i>)				
FeS	0,5716	0,3348	0,5799	[52]
Структурний тип FeSe (СП <i>tP4</i> ,129; ПГ <i>P4/nmm</i>)				
FeS	0,3752	–	0,5033	[53]
Структурний тип FeS (СП <i>hP16</i> ,186; ПГ <i>P6₃mc</i>)				
FeS	0,6718	0,6718	0,5654	[54]
Структурний тип FeS (СП <i>hP24</i> ,190; ПГ <i>P-62c</i>)				
FeS	0,5965	–	1,1759	[55]
Структурний тип β -NiS (СП <i>hR6</i> ,160; ПГ <i>R3m</i>)				
β -NiS	0,9097	–	0,2993	[56]
Структурний тип NiS (СП <i>hP4</i> ,186; ПГ <i>P6₃mc</i>)				
NiS	0,3446	0,3446	0,5405	[57]
Структурний тип FeS (СП <i>mP24</i> ,14; ПГ <i>P2₁/c</i>)				
FeS	0,6483	0,5667; 93,05	0,8110	[58]
Структурний тип NiAs (СП <i>hP4</i> ,194; ПГ <i>P6₃/mmc</i>)				
CoS	0,3370	–	0,5160	[59]

Сполука	Параметри комірки			Лі-ра
	a , нм; α°	b , нм; β°	c , нм; γ°	
α -NiS	0,3436	–	0,5290	[60]
FeS	0,3445	–	0,5763	[61]
Структурний тип FeAs (СП $oP8,62$ ПГ $Pnma$)				
MnS	0,5236	0,3032	0,5408	[62]

Структурний тип ZnS (СП $hP4,186$; ПГ $P6_3mc$): атоми Mn розташовані в ПСТ $2b$, координують атоми сульфуру (рис. 1.28), утворюючи несиметричні тетраедри [Mn 4S].

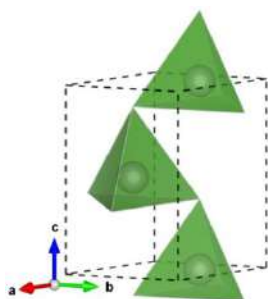


Рисунок 1.28. Розташування координаційних поліедрів у структурі MnS (СТ ZnS; СП $hP4,186$; ПГ $P6_3mc$)

Структурний тип ZnS (СП $cF8,216$; ПГ $F-43m$): атоми Mn розташовані в ПСТ $8a$, координують по вісім атомів сульфуру (рис. 1.29), утворюючи куби, що щільно заповнюють простір.

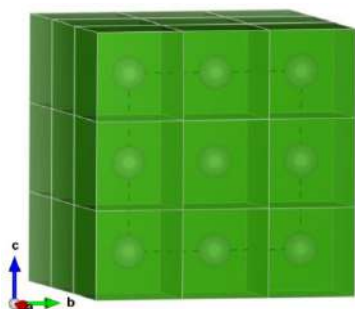


Рисунок 1.29. Розташування координаційних поліедрів у структурі MnS (СТ ZnS; СП $hP16,219$; ПГ $F-43m$)

Структурний тип NaCl (СП $cF8,225$; ПГ $Fm-3m$): атоми Mn розташовані в ПСТ $4a$, координують атоми сульфуру (рис. 1.30), утворюючи симетричні октаедри [Mn 6S].

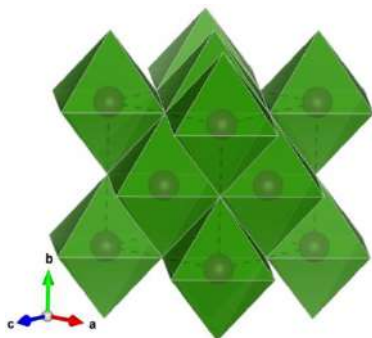


Рисунок 1.30. Розташування координаційних поліедрів у структурі MnS (СТ NaCl; СП $cF8,225$; ПГ $Fm-3m$)

Структурний тип MnP (СП $oP8,62$; ПГ $Pnma$): атоми Fe розташовані в ПСТ $4c$, координують атоми сульфуру (рис. 1.31), утворюючи октаедри $[Fe_6S]$. Міжатомні відстані $\delta(Fe-S)$ знаходяться в межах від 0,2436 до 0,2502 нм.

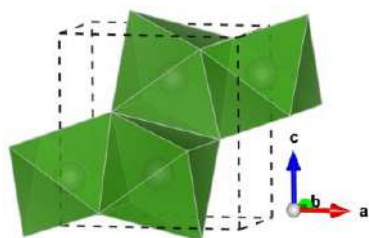


Рисунок 1.31. Розташування координаційних поліедрів у структурі FeS (СТ MnP; СП $oP8,62$; ПГ $Pnma$)

Структурний тип FeSe (СП $tP4,129$; ПГ $P4/nmm$): атоми Fe розташовані в ПСТ $2a$, координують атоми сульфуру (рис. 1.32), утворюючи симетричні тетраедри $[Fe_4S]$, що з'єднані ребрами.

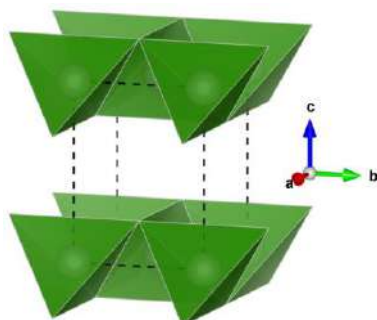


Рисунок 1.32. Розташування координаційних поліедрів у структурі FeS (СТ FeSe; СП $tP4,129$; ПГ $P4/nmm$)

Структурний тип FeS (СП $hP16,186$; ПГ $P6_3mc$): атоми Fe розташовані в ПСТ $2a$ і $6c$, координують атоми сульфуру (рис. 1.33), утворюючи октаедри $[Fe_6S]$. Міжатомні відстані $\delta(Fe-S)$ знаходяться в межах від 0,2301 до 0,2526 нм.

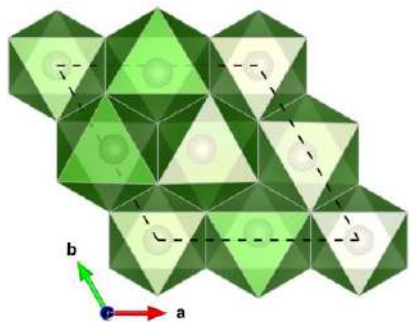


Рисунок 1.33. Розташування координаційних поліедрів у структурі FeS (СТ FeS; СП $hP16,186$; ПГ $P6_3mc$)

Структурний тип FeS (СП $hP24,190$; ПГ $P-62c$): атоми Fe розташовані в ПСТ $12i$, координують атоми сульфуру (рис. 1.34), утворюючи октаедри $[Fe\ 6S]$, що з'єднані гранями. Міжатомні відстані $\delta(Fe-S)$ знаходяться в діапазоні від 0,2359 до 0,2719 нм.

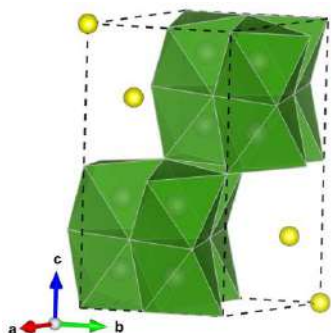


Рисунок 1.34. Розташування координаційних поліедрів у структурі FeS (СТ FeS; СП $hP24,190$; ПГ $P-62c$)

Структурний тип β -NiS (СП $hR6,160$; ПГ $R3m$): атоми Ni розташовані в ПСТ $9b$, координують атоми сульфуру (рис. 1.35), утворюючи тетрагональні піраміди $[Ni\ 5S]$.

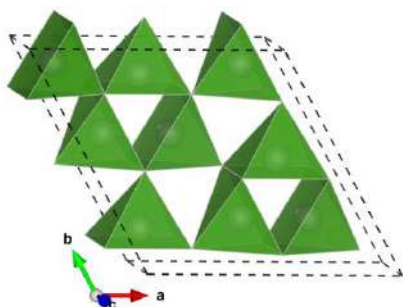


Рисунок 1.35. Розташування координаційних поліедрів у структурі β -NiS (СТ β -NiS; СП $hR6,160$; ПГ $R3m$)

Структурний тип NiS (СП $hP4,186$; ПГ $P6_3mc$). Для цього структурного типу характерним є розташування атомів металічного компонента в ПСТ $2a$, а атомів неметалічного компонента в ПСТ $2b$. Атоми нікелю та сульфуру

(рис. 1.36) утворюють октаедри $[\text{Ni } 6\text{S}]$, що мають спільні грані. Ці октаедри в напрямку осі c формують колони.

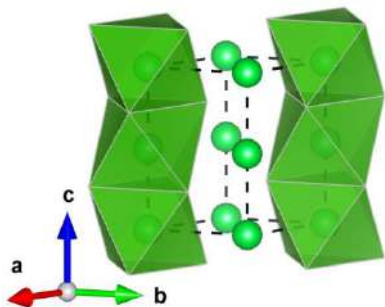


Рисунок 1.36. Координаційні поліедри у структурі NiS (СТ NiS ; СП $hP4,186$; ПГ $P6_3mc$)

Структурний тип FeS (СП $mP24,14$; ПГ $P2_1/c$). Для цього структурного типу характерним є розташування атомів металічного компонента в ПСТ $2e$. Атоми Fe та сульфуру (рис. 1.37) утворюють два типи поліедрів: піраміди $[\text{Fe } 5\text{S}]$ та октаедри $[\text{Fe } 6\text{S}]$.

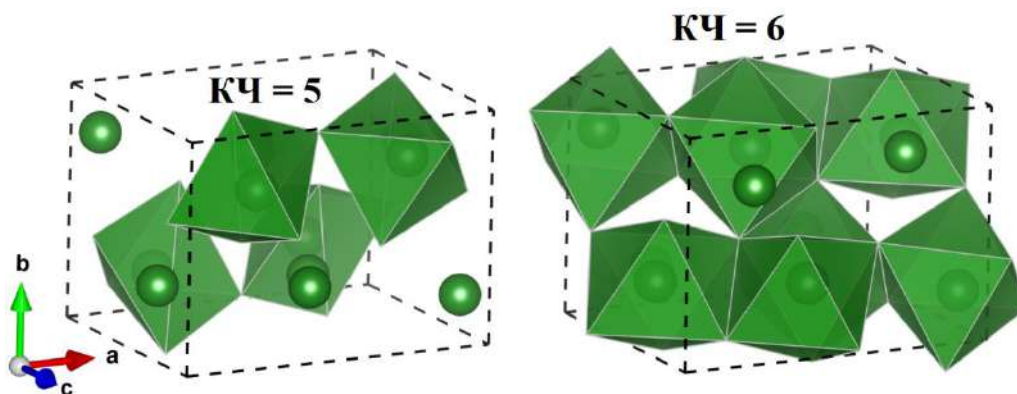


Рисунок 1.37. Координаційні поліедри у структурі FeS (СТ FeS ; СП $mP24,14$; ПГ $P2_1/c$)

Структурний тип NiAs (СП $hP4,194$; ПГ $P6_3/mmc$). У структурному типі NiAs кристалізуються CoS , $\alpha\text{-NiS}$ і FeS . У структурі цих халькогенідів атоми металічного компонента розташовані в ПСТ $2a$ і координують атоми сульфуру (розташовані в ПСТ $2c$), утворюючи симетричні октаедри $[\text{Me } 6\text{S}]$, (рис. 1.38). Утворені октаедри, що мають спільні грані, в напрямку осі c формують колони; колони між собою зв'язані спільними ребрами.

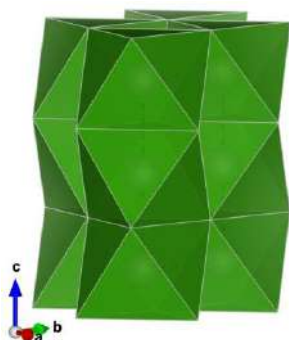


Рисунок 1.38. Розташування координаційних поліедрів у структурі CoS (СТ NiAs; СП $hP4,194$; ПГ $P6_3/mmc$)

Структурний тип FeAs (СП $oP8,62$ ПГ $Pnma$). Для цього структурного типу характерним є розташування атомів металічного та неметалічного компонентів в ПСТ $4c$. Атоми Mn та сульфуру (рис. 1.39) утворюють деформовані октаедри $[Mn 6S]$, що мають з'єднані ребрами або гранями.

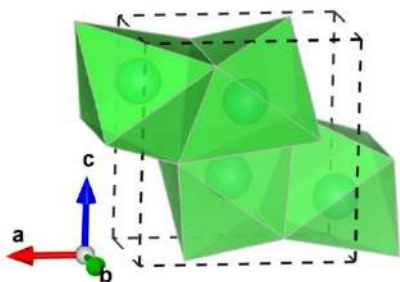


Рисунок 1.39. Координаційні поліедри у структурі (hp) MnS (СТ FeAs; СП $oP8,62$ ПГ $Pnma$)

Узагальнені дані, що стосуються міжатомних відстаней у структурі сполук MnS, FeS, CoS і NiS, представлено у Додатку В.12.

1.2. Квазібінарні системи

1.2.1. Системи $R_2X_3 - PbX$ (R – PЗМ, X – S, Se)

Системи $R_2S_3 - PbS$ характеризуються утворенням сполук R_2PbS_4 (таблиця 1.4). Сполуки R_2PbS_4 (R – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb) кристалізуються у кубічній сингонії (СТ Th_3P_4 ; СП $cI28,220$; ПГ $I-43d$).

У структурах тернарних сполук R_2PbS_4 (R – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb) атоми R із атомами Pb утворюють статистичні суміші M^* , що мають такий склад: 67 % R і 33 % Pb. Ці суміші, займаючи одну правильну систему точок ПСТ $12a$, координують вісім атомів сульфуру (рис. 1.40). Для структури цих сполук характерним є скорочення міжатомних відстаней $\delta(M-S)_{\min}$ від 0,3031 нм (для

La_2PbS_4) до 0,2934 нм (для Tb_2PbS_4) та міжатомних відстаней $\delta(\text{M-S})_{\text{max}}$ від 0,3038 нм (для La_2PbS_4) до 0,2940 нм (для Tb_2PbS_4), (Додаток В.13).

Таблиця 1.4

Структурні типи та сполуки у системах $\text{PbX} - \text{R}_2\text{X}_3$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$, $\text{X} - \text{S}$, Se)

Сполука	Параметри комірки			Лі-ра
	a , нм; α°	b , нм; β°	c , нм; γ°	
Структурний тип Th_3P_4 (СП $cI28,220$; ПГ $I-43d$)				
La_2PbS_4	0,8767	0,8767	0,8767	[63]
Ce_2PbS_4	0,8705	0,8705	0,8705	[63]
Pr_2PbS_4	0,8675	0,8675	0,8675	[63]
Nd_2PbS_4	0,8632	0,8632	0,8632	[63]
Sm_2PbS_4	0,8572	0,8572	0,8572	[63]
Gd_2PbS_4	0,8522	0,8522	0,8522	[63]
Tb_2PbS_4	0,8485	0,8485	0,8485	[63]
Структурний тип CaFe_2O_4 (СП $oP28,62$; ПГ $Pnma$)				
Ho_2PbS_4	1,189	0,401	1,425	[63]
Er_2PbS_4	1,185	0,400	1,417	[63]
Tm_2PbS_4	1,183	0,398	1,410	[63]
Структурний тип Er_2PbS_4 (СП $oSP120,36$; ПГ $Cmc2_1$)				
Dy_2PbS_4	0,7948	2,8721	1,2039	[64]
Y_2PbS_4	0,7930	2,8697	1,2051	[64]
Ho_2PbS_4	0,7908	2,8622	1,2022	[64]
Er_2PbS_4	0,7863	2,8525	1,1995	[64]
Tm_2PbS_4	0,7842	2,8418	1,1966	[64]

Кристалічна структура сполук R_2PbS_4 ($\text{R} - \text{Ho}$, Er , Tm) належить до в орторомбічної сингонії (СТ CaFe_2O_4 ; СП $oP28,62$; ПГ $Pnma$). У структурі цих сполук атоми R локалізовані в ПСТ $4c$ і в їх найближчому оточенні є шість атомів сульфуру. У такій аніонній упаковці в центрі октаедричної порожнини є атом R ,

який утворює стійкий октаедричний поліедр. Для атомів Pb, що розташовані в ПСТ $4c$ характерним є координаційне число 8 (рис. 1.41).

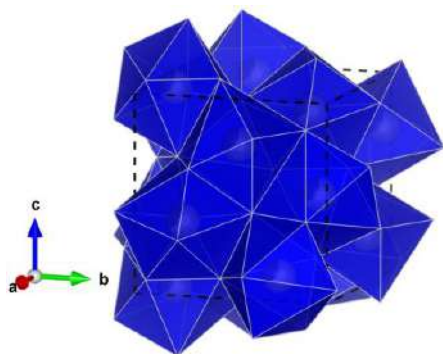


Рисунок 1.40. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі сполуки La_2PbS_4 (СТ Th_3P_4 СП $cI28,220$; ПГ $I-43d$)

Міжатомні відстані $\delta(\text{R-S})_{\min}$ і $\delta(\text{R-S})_{\max}$ у структурі сполук R_2PbS_4 (R – Ho, Er, Tm) представлено у Додатку В.14. Найбільш симетричними є октаедри у структурі сполуки Ho_2PbS_4 . Для цієї сполуки величина $\Delta\delta(\text{R} - \text{S})$ приймає значення 0,0074 нм.

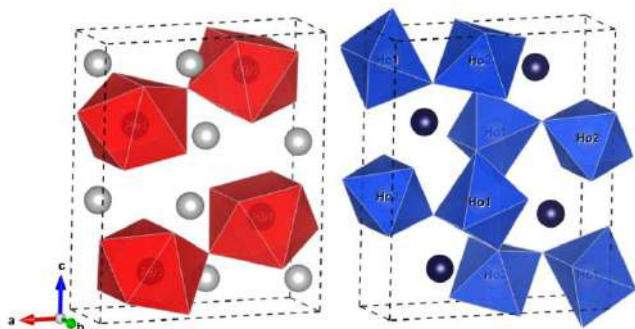


Рисунок 1.41. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі сполуки Ho_2PbS_4 (СТ CaFe_2O_4 ; СП $oP28,62$; ПГ $Pnma$).

Автори робіт [65] і [64] повідомляють, що кристалічна структура сполук R_2PbS_4 (R – Dy, Y, Ho, Er, Tm) належить до орторомбічної сингонії (СТ Er_2PbS_4 ; СП $oP120,36$; ПГ $Cmc2_1$). Для структурного типу Er_2PbS_4 характерним є те, що атоми R (R – Dy, Y, Ho, Er, Tm) локалізовані у ПСТ $4a$ і $8b$ і для них характерним є КЧ = 6 (рис. 1.42). Найбільш симетричними октаедрами у структурі сполук R_2PbS_4 (R – Dy, Y, Ho, Er, Tm) є $[\text{Er} 6\text{S}]$. Для сполуки Er_2PbS_4 величина $\Delta\delta(\text{Er-S})$ приймає значення 0,0177 нм (Додаток В.15). Атоми Pb у структурі сполук R_2PbS_4 (R – Dy, Y, Ho, Er, Tm) локалізовані у ПСТ $4a$ і $8b$. Для Pb в цій структурі КЧ = 8 (для атомів у ПСТ $4a$, КЗП = 1,0) та КЧ = 8 (для атомів у ПСТ $8b$, КЗП = 0,5).

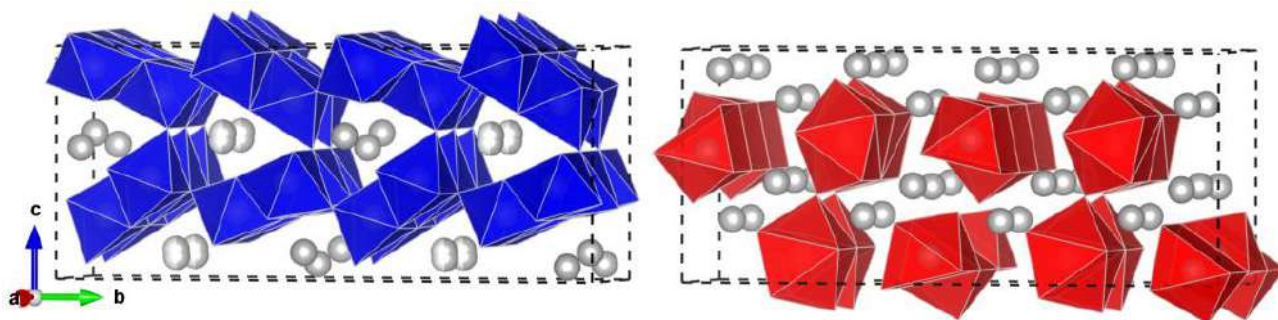


Рисунок 1.42. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі Er_2PbS_4 (СТ Er_2PbS_4 ; СП $oP120,36$; ПГ $Cmc2_1$)

1.2.2. Системи $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{Mn}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{X}$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$; $\text{X} - \text{S}$)

У потрійних системах $\text{R} - \text{Me} - \text{X}$ на перерізах $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{MeX}$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$; $\text{Me} - \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{X} - \text{S}$) утворюються тернарні сполуки шести структурних типів (таблиця 1.5): Y_2MnS_4 (ПГ $Cmc2_1$), Y_5S_7 (ПГ $C2/m$), $\text{Ce}_3\text{Al}_{1,67}\text{S}_7$ (ПГ $P6_3$), Th_3P_4 (ПГ $I-43d$), La_4NiS_7 (ПГ $I4/mmm$) і $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$ (ПГ $Cmc2_1$).

Таблиця 1.5

Структурні типи та сполуки у системах $\text{PbX} - \text{R}_2\text{X}_3$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$, $\text{X} - \text{S}, \text{Se}$)

Сполука	Параметри комірки			Лі-ра
	a , нм; α°	b , нм; β°	c , нм; γ°	
Структурний тип Y_2MnS_4 (СП $oC28,36$; ПГ $Cmc2_1$)				
Tb_2MnS_4	0,379	1,276	1,265	[66]
Y_2MnS_4	0,378	1,264	1,274	[67]
Er_2MnS_4	0,375	1,252	1,263	[67]
Структурний тип Y_5S_7 (СП $mC24,12$; ПГ $C2/m$)				
Dy_4MnS_7	1,2679	0,3804; 105,55	1,1448	[68]
Y_4MnS_7	1,2636	0,3790; 105,45	1,1443	[69]
Ho_4MnS_7	1,2637	0,3786; 105,48	1,1436	[68]
Er_4MnS_7	1,2577	0,3768; 105,31	1,1395	[68]
Tm_4MnS_7	1,2519	0,3755; 105,40	1,1357	[69]
Dy_4FeS_7	1,260	0,382; 106,00	1,138	[70]

Сполука	Параметри комірки			Лі-ра
	a , нм; α°	b , нм; β°	c , нм; γ°	
Y_4FeS_7	1,2614	0,3788; 105,78	1,1368	[68]
Ho_4FeS_7	1,2570	0,3778; 105,70	1,1341	[68]
Er_4FeS_7	1,2521	0,3756; 105,61	1,1317	[68]
Tm_4FeS_7	1,2499	0,3746; 105,52	1,1298	[68]
Dy_4MnSe_7	1,319	0,395; 105,50	1,199	[71]
Dy_4FeSe_7	1,314	0,394; 105,70	1,192	[71]
Ho_4FeSe_7	1,312	0,390; 105,60	1,190	[70]
Структурний тип $Ce_3Al_{1,67}S_7$ (СП $hP24,173$; ПГ $P6_3$)				
La_4MnS_7	1,0334	–	0,5752	[70]
Ce_4MnS_7	1,0217	–	0,5660	[70]
Pr_4MnS_7	1,0210	–	0,5642	[70]
Nd_4MnS_7	1,0193	–	0,5610	[70]
Gd_4MnS_7	1,0178	–	0,5564	[70]
La_4FeS_7	1,0311	–	0,5749	[72]
Ce_4FeS_7	1,0202	–	0,5657	[72]
Pr_4FeS_7	1,0152	–	0,5553	[72]
Nd_4FeS_7	1,0098	–	0,5542	[72]
La_4CoS_7	1,0285	–	0,5740	[70]
Ce_4CoS_7	1,0193	–	0,5645	[72]
Gd_4CoS_7	1,000	–	0,5220	[70]
$\alpha-La_4NiS_7$	1,0264	–	0,5744	[70]
Sm_4NiS_7	1,0234	–	0,5700	[70]
Структурний тип Th_3P_4 (СП $cI28,220$; ПГ $I-43d$)				
Gd_2MnS_4	0,8360	–	–	[73]
Tm_2MnS_4	0,8220	–	–	[74]
Структурний тип La_4NiS_7 (СП $tI56,139$; ПГ $I4/mmm$)				

Сполука	Параметри комірки			Лі-ра
	a , нм; α°	b , нм; β°	c , нм; γ°	
La ₄ NiS ₇	0,4081	–	1,6334	[75]
Ce ₄ NiS ₇	0,4040	–	1,6175	[75]
Pr ₄ NiS ₇	0,4017	–	1,6139	[75]
Nd ₄ NiS ₇	0,3995	–	1,6037	[75]
Структурний тип La ₂ Fe ₂ S ₅ (СП <i>oC36,36</i> ; ПГ <i>Cmc2₁</i>)				
La ₂ Fe ₂ S ₅	0,3997	1,6485	1,1394	[76]

Структурний тип Y₂MnS₄ (СП *oC28,36*; ПГ *Cmc2₁*). У структурі тернарних сполук R₂MnS₄ (R – Tb, Y, Er) 50 % атомів R із атомами Mn утворюють статистичні суміші M*, що мають склад: 0,5 R і 0,5 Mn. Ці суміші, займаючи ПСТ 4a, координують по шість атомів сульфуру (рис. 1.43), (Додаток В.16). Ще 50 % атомів R також розташовані в ПСТ 4a. Ці атоми координують по сім атомів сульфуру, утворюють тригональні призми із одним додатковим атомом.

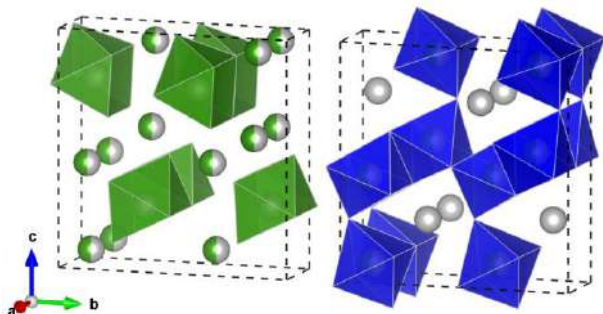


Рисунок 1.43. Розташування координаційних поліедрів у структурі Y₂MnS₄ (СТ Y₂MnS₄; СП *oC28,36*; ПГ *Cmc2₁*)

Структурний тип Y₅S₇ (СП *mC24,12*; ПГ *C2/m*). У структурі тернарних сполук R₄MeX₇ (R – PЗМ; Me – Mn, Fe; X – S, Se) 50 % атомів R із атомами Mn або Fe утворюють статистичні суміші M*, що мають склад: 0,67 R і 0,33 Mn(Fe). Ці суміші, займаючи ПСТ 2a і 4i координують шість атомів сульфуру або селену (рис. 1.44). Ще 50 % атомів R також розташовані в ПСТ 4i. Координують по сім атомів сульфуру або селену, ці атоми утворюють тригональні призми із одним додатковим атомом (Додаток В.17).

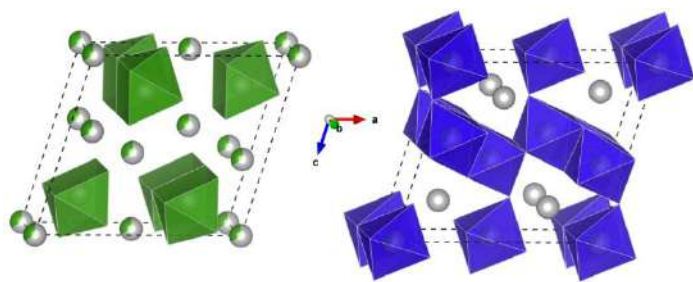


Рисунок 1.44. Координаційні поліедри у структурі $\text{Dy}_4\text{Mn}(\text{Fe})\text{S}_7$ (СТ Y_5S_7 ; СП $mC24,12$; ПГ $C2/m$)

Структурний тип $\text{Ce}_3\text{Al}_{1,67}\text{S}_7$ (СП $hP24,173$; ПГ $P6_3$). Для сполук R_4MeX_7 (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni; X – S, Se), що кристалізуються в СТ $\text{Ce}_3\text{Al}_{1,67}\text{S}_7$ для атомів РЗМ, що заселяють ПСТ $2b$, характерним є невласиве тетрадричне оточення із атомів сульфуру або селену (рис. 1.45), (Додаток В.18). Атоми РЗМ, що заселяють ПСТ $6c$, координують сім атомів Халькогену. Для атомів Mn(Fe, Co, Ni) (ПСТ $8a$) характерним є $\text{КЧ} = 6$.

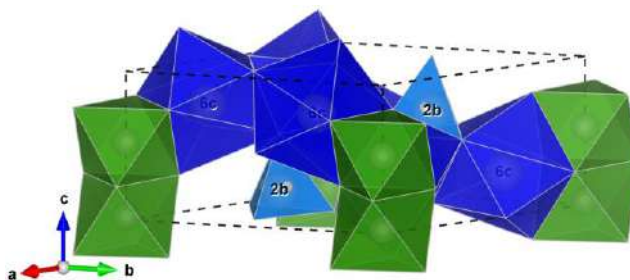


Рисунок 1.45. Координаційні поліедри у структурі R_4MeX_7 (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni; X – S, Se) (СТ $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$; СП $hP24,173$; ПГ $P6_3$)

Структурний тип Th_3P_4 (СП $cI28,220$; ПГ $I-43d$). Кристалічна структура халькогенідів $\text{Gd}(\text{Tm})_2\text{MnS}_4$ належить до структурного типу Th_3P_4 (ПГ $I-43d$),. У цих структурах атоми РЗМ і Mn в ПСТ $12a$ формують статистичну суміш M ($0,67 \text{ R} + 0,33 \text{ Mn}$) і координують по вісім атомів сульфуру (рис. 1.46), (Додаток В.19).

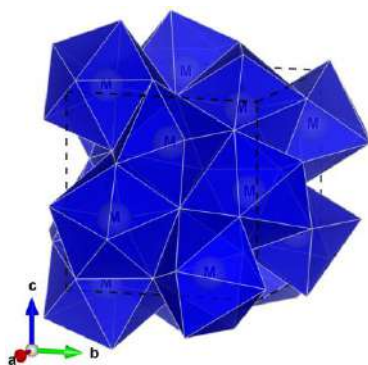


Рисунок 1.46. Координаційні поліедри у структурі сполук Gd_2MnS_4 і Tm_2MnS_4 (СТ Th_3P_4 ; СП $cI28,220$; ПГ $I-43d$)

Структурний тип La_4NiS_7 (СП $tI56,139$; ПГ $I4/mmm$). У структурному типі $\beta-La_4NiS_7$ кристалізується чотири халькогеніди: $\beta-La_4NiS_7$, Ce_4NiS_7 , Pr_4NiS_7 і Nd_4NiS_7 . Для сполук цього структурного типу характерним є те, що атоми РЗМ займають положення ПСТ $4e$ і в найближчому їхньому координаційному оточенні є 37 атомів сульфуру, а атоми Ni – ПСТ $8i$ та $8j$ і в їхньому оточенні є по 33 атоми сульфуру (рис. 1.47).

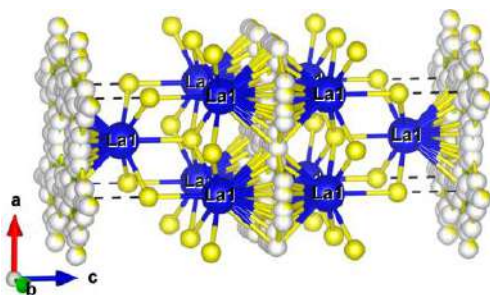


Рисунок 1.47. Елементарна комірка у структурі $\beta-La_4NiS_7$ (СТ La_4NiS_7 ; СП $tI56,139$; ПГ $I4/mmm$)

Структурний тип $La_2Fe_2S_5$ (СП $oC36,36$; ПГ $Cmc2_1$). У структурі тернарної сполуки $La_2Fe_2S_5$ атоми La і Fe розташовані в ПСТ $4a$. Атоми Лантану координують по вісім атомів сульфуру. Для атомів Fe характерним є утворення двох типів поліедрів: тетраедрів та октаедрів (рис. 1.48), (Додаток В.20).

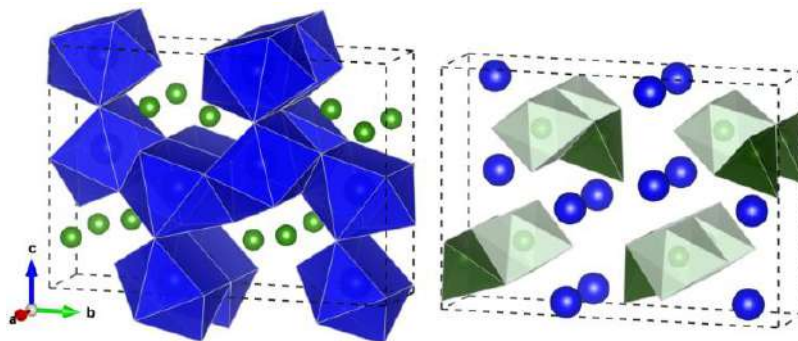


Рисунок 1.48. Розташування координаційних поліедрів у структурі $La_2Fe_2S_5$ навколо атомів La та Ni (СТ $La_2Fe_2S_5$; СП $oC36,36$; ПГ $Cmc2_1$)

1.2.3. Системи $R_2X_3 - D^{IV}X_2$ ($R - PЗМ; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$)

Системи $R_2X_3 - D^{IV}X_2$ ($R - PЗМ; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$) характеризуються утворенням сполук різних стехіометричних складів: $R_2D^{IV}X_5$, $R_4D^{IV}_3X_{12}$, $R_6D^{IV}_4X_{17}$ і $R_3D^{IV}_{1,25}X_7$ (таблиця 1.6).

Таблиця 1.6

Структурні типи та сполуки у системах
 $R_2X_3 - D^{IV}X_2$ ($R - PЗМ; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$)

Сполука	Параметри комірки			Лі-ра
	a , нм; α°	b , нм; β°	c , нм; γ°	
Структурний тип La_2GeS_5 (СП $mP32,14$; ПГ $P2_1/c$)				
La_2SiS_5	0,7857	0,7606; 101,55	1,2627	[77]
Ce_2SiS_5	0,7829	0,7548; 101,55	1,2558	[78]
Pr_2SiS_5	0,7775	0,7514; 101,62	1,2489	[79]
Nd_2SiS_5	0,7740	0,7480; 101,66	1,2434	[77]
La_2GeS_5	0,7893	0,7641; 101,39	1,2702	[80]
La_2GeS_5	0,7887	0,7675; 101,40	1,2720	[79]
Структурний тип $Tb_4Si_3S_{12}$ (СП $mP76,14$; ПГ $P2_1/c$)				
$Gd_4Si_3S_{12}$	0,9867	1,0997; 102,67	1,6462	[81]
$Tb_4Si_3S_{12}$	0,9836	1,0964; 102,76	1,6391	[82]
$Dy_4Si_3S_{12}$	0,9813	1,0939; 102,86	1,6360	[83]
Структурний тип $La_4Ge_3S_{12}$ (СП $hR38,161$; ПГ $R3c$)				
$Ce_4Si_3S_{12}$	1,914	1,914	0,795	[84]
$Ce_4Si_3S_{12}$	1,9175	1,9175	0,7994	[78]
$Pr_4Si_3S_{12}$	1,911	1,911	0,793	[84]
$Nd_4Si_3S_{12}$	1,906	1,906	0,790	[84]
$Sm_4Si_3S_{12}$	1,897	1,897	0,783	[84]
$Gd_4Si_3S_{12}$	1,889	1,889	0,778	[84]
$La_4Ge_3S_{12}$	1,940	1,940	0,810	[85]
$Ce_4Ge_3S_{12}$	1,9375	1,9375	0,8029	[86]

Сполука	Параметри комірки			Лі-ра
	a , нм; α°	b , нм; β°	c , нм; γ°	
Pr ₄ Ge ₃ S ₁₂	1,9286	1,9286	0,7981	[87]
Nd ₄ Ge ₃ S ₁₂	1,9250	1,9250	0,7949	[86]
Sm ₄ Ge ₃ S ₁₂	1,919	1,919	0,795	[88]
Gd ₄ Ge ₃ S ₁₂	1,909	1,909	0,790	[88]
Структурний тип Ce ₆ Si ₄ S ₁₇ (СП $aP54,2$; ПГ $P-1$)				
Ce ₆ Si ₄ S ₁₇	0,8958; 82,19	1,0022; 86,89	1,4265; 89,52	[78]
Pr ₆ Si ₄ S ₁₇	0,8902; 82,19	0,9934; 86,94	1,4206; 89,40	[89]
Nd ₆ Si ₄ S ₁₇	0,8880; 82,11	0,9903; 87,04	1,4168; 89,31	[89]
Sm ₆ Si ₄ S ₁₇	0,8830; 82,13	0,9779; 87,34	1,4047; 89,02	[89]
Структурний тип Dy ₃ Ge _{1,25} S ₇ (СП $hP24,173$; ПГ $P6_3$)				
Gd ₃ Si _{1,25} S ₇	0,987	0,987	0,571	[79]
Tb ₃ Si _{1,25} S ₇	0,982	0,982	0,570	[90]
Dy ₃ Si _{1,25} S ₇	0,975	0,975	0,570	[90]
Ho ₃ Si _{1,25} S ₇	0,9731	0,9731	0,5700	[91]
La ₃ Ge _{1,25} S ₇	1,0297	1,0297	0,5812	[92]
Ce ₃ Ge _{1,25} S ₇	1,022	1,022	0,583	[79]
Pr ₃ Ge _{1,25} S ₇	1,010	1,010	0,581	[93]
Gd ₃ Ge _{1,25} S ₇	0,984	0,984	0,582	[90]
Tb ₃ Ge _{1,25} S ₇	0,979	0,979	0,582	[90]
Dy ₃ Ge _{1,25} S ₇	0,973	0,973	0,582	[79]
Y ₃ Ge _{1,25} S ₇	0,973	0,973	0,582	[90]
Y ₃ Ge _{1,25} S ₇	0,9730	0,9730	0,5826	[94]
Ho ₃ Ge _{1,25} S ₇	0,969	0,969	0,583	[90]
Ho ₃ Ge _{1,25} S ₇	0,9686	0,9686	0,5819	[91]
La ₃ Sn _{1,25} S ₇	1,0277	1,0277	0,6003	[92]
Pr ₃ Si _{1,25} Se ₇	1,0527	1,0527	0,6040	[95]
Nd ₃ Si _{1,25} Se ₇	1,0476	1,0476	0,6027	[95]

Сполука	Параметри комірки			Лі-ра
	a , нм; α°	b , нм; β°	c , нм; γ°	
$\text{Sm}_3\text{Si}_{1,25}\text{Se}_7$	1,0417	1,0417	0,5983	[95]
$\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$	1,067	1,067	0,610	[96]
Структурний тип La_2SnS_5 (СП $oP16,55$; ПГ $Pbam$)				
La_2SnS_5	1,122	0,7915	0,396	[97]
La_2SnS_5	1,126	0,789	0,399	[98]
Ce_2SnS_5	1,124	0,786	0,395	[98]
Pr_2SnS_5	1,117	0,783	0,393	[98]
Pr_2SnS_5	0,7820	1,1215	0,3946	[99]
Nd_2SnS_5	1,115	0,778	0,392	[98]
Nd_2SnS_5	0,7772	1,1218	0,3927	[99]
Sm_2SnS_5	1,1276	0,7773	0,3895	[100]
Gd_2SnS_5	1,116	0,775	0,388	[98]
Gd_2SnS_5	0,7733	1,1290	0,3822	[99]
Tb_2SnS_5	1,115	0,775	0,387	[98]
Tb_2SnS_5	0,7717	1,1246	0,3806	[99]
Dy_2SnS_5	1,114	0,775	0,386	[98]

Структурний тип La_2GeS_5 (СП $mP32,14$; ПГ $P2_1/c$). Сполуки R_2SiS_5 (R – La, Ce, Pr, Nd) і La_2GeS_5 кристалізуються у моноклінній сингонії (СТ La_2GeS_5 ; ПГ $P2_1/c$). У структурі сполук R_2SiS_5 (R – La, Ce, Pr, Nd) і La_2GeS_5 атоми РЗМ локалізовані в ПСТ $4e$. Ці атоми, координуючи атоми сульфуру, утворюють два види поліедрів: тригональні призми з одним і двома додатковими атомами сульфуру. Заміна Si на Ge є причиною зростання параметрів елементарної комірки, а також збільшення кількості атомів сульфуру, що оточують атоми РЗМ. Так у структурі сполуки La_2GeS_5 атоми La, координуючи атоми сульфуру, утворюють два види поліедрів: тригональні призми з двома і трьома додатковими атомами сульфуру (рис. 1.49).

Міжатомні відстані $\delta(R-S)_{\min}$ і $\delta(R-S)_{\max}$ у структурі сполук R_2SiS_5 ($R - La, Ce, Pr, Nd$) і La_2GeS_5 представлено в Додатку В.21.

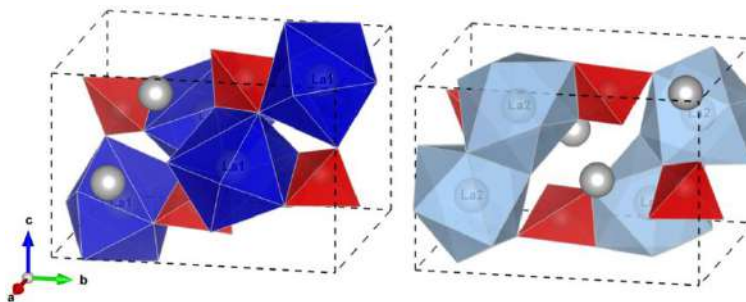


Рисунок 1.49. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі сполуки La_2GeS_5 (СТ власний; СП $mP32,14$; ПГ $P2_1/c$)

У сполуках R_2SiS_5 ($R - La, Ce, Pr, Nd$) при переході від La до Nd міжатомні відстані $\delta(M-S)_{\min}$ і $(M-S)_{\max}$ мають тенденцію до скорочення як для поліедрів із $KЧ = 7$, так і для поліедрів з $KЧ = 8$. Для сполук La_2SiS_5 і La_2GeS_5 заміна атомів Si на Ge спричинює зменшення величини $\Delta\delta(La-S)$ в координаційних поліедрах із $KЧ = 8$.

Сполуки $R_4Si_3S_{12}$ ($R - Gd, Tb, Dy$) кристалізуються у моноклінній сингонії (СТ $Tb_4Si_3S_{12}$; СП $mP76,14$; ПГ $P2_1/c$). У структурі цих сполук атоми Gd, Tb і Dy локалізовані в ПСТ $4e$. Ці атоми, координуючи атоми сульфуру, утворюють три види поліедрів: тригональні призми, тригональні призми із одним та двома додатковими атомами сульфуру (рис. 1.50).

При переході від Gd до Dy міжатомні відстані $\delta(R-S)_{\min}$ і $(R-S)_{\max}$ мають тенденцію до скорочення (Додаток В.22). Відстані $\delta(R-S)_{\min}$ для поліедрів із $KЧ = 6$ зменшуються від 0,2716 нм до 0,2696 нм, для поліедрів із $KЧ = 7$ від 0,2715 нм до 0,2690 нм, а для поліедрів із $KЧ = 8$ – від 0,2676 нм до 0,2599 нм. Відстані $\delta(R-S)_{\max}$ для поліедрів із $KЧ = 6$ зменшуються від 0,2924 нм до 0,2887 нм, для поліедрів із $KЧ = 7$ від 0,3100 нм до 0,3065 нм, а для поліедрів із $KЧ = 8$ – від 0,3182 нм до 0,3166 нм.

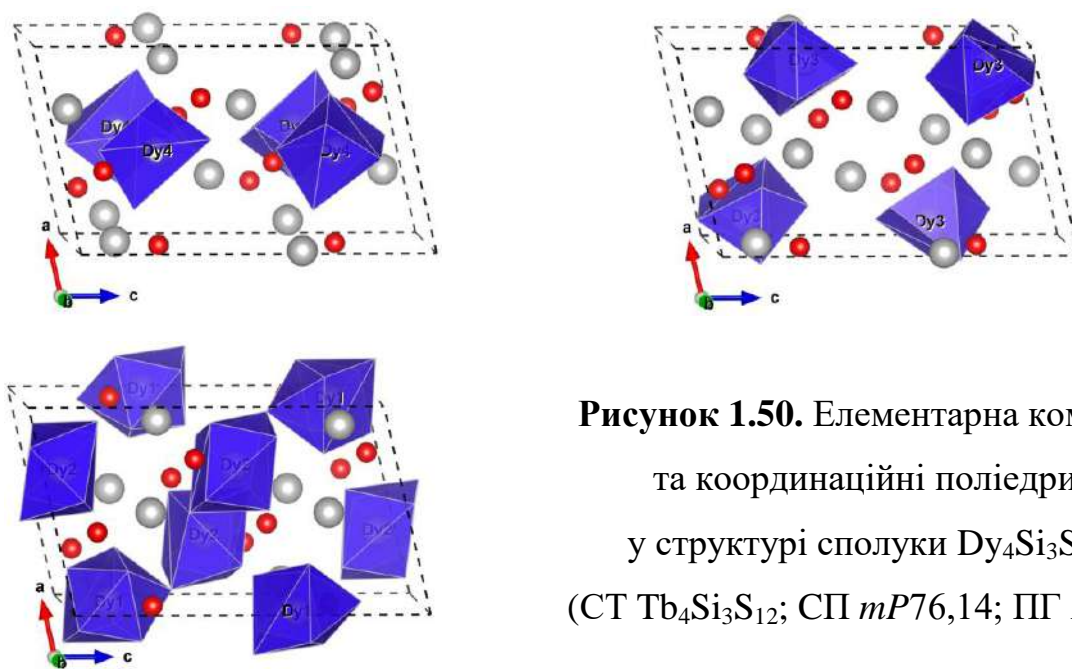


Рисунок 1.50. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі сполуки $Dy_4Si_3S_{12}$ (СТ $Tb_4Si_3S_{12}$; СП $mP76,14$; ПГ $P2_1/c$)

Сполуки $R_4Si_3S_{12}$ ($R - Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$) і $R_4Ge_3S_{12}$ ($R - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$) кристалізуються у тригональній сингонії (СТ $La_4Ge_3S_{12}$; СП $hR38,161$; ПГ $R3c$). У структурі цих сполук атоми РЗМ впорядковано розташовані у двох кристалографічних положеннях $6a$ і $18b$. Атоми РЗМ у структурі сполук $R_4Si_3S_{12}$ ($R - Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$) і $R_4Ge_3S_{12}$ ($R - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$), координуючи атоми сульфуру, утворюють два види поліедрів (рис. 1.51): тригональні призми з двома і трьома додатковими атомами сульфуру (Додаток В.23 і Додаток В.24).

При переході від Ce до Gd у структурі сполук $R_4Si_3S_{12}$ міжатомні відстані $\delta(R-S)_{min}$ для поліедрів із КЧ = 8 зменшуються від 0,2847 нм до 0,2790 нм, для поліедрів із КЧ = 9 – від 0,2876 нм до 0,2819 нм. Відстані $\delta(R-S)_{max}$ для поліедрів із КЧ = 8 зменшуються від 0,3493 нм до 0,3427 нм, для поліедрів із КЧ = 9 – від 0,3369 нм до 0,3321 нм.

При переході від La до Gd у структурі сполук $R_4Ge_3S_{12}$ міжатомні відстані $\delta(R-S)_{min}$ для поліедрів із КЧ = 8 зменшуються від 0,2864 нм до 0,2810 нм, для поліедрів із КЧ = 9 від 0,2907 нм до 0,2835 нм. Відстані $\delta(R-S)_{max}$ для поліедрів із КЧ = 8 зменшуються від 0,3532 нм до 0,3516 нм, для поліедрів із КЧ = 9 – від 0,3380 нм до 0,3333 нм.

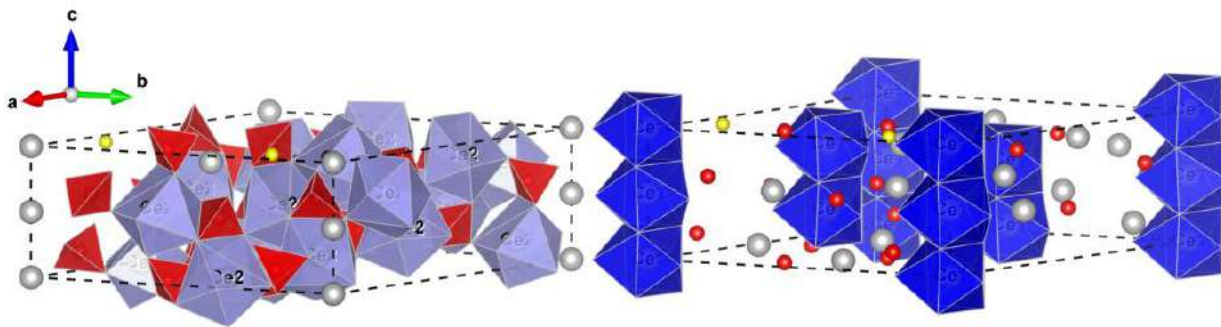


Рисунок 1.51. Елементарна комірка та координаційні полієдри у структурі сполуки $\text{Ce}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$ (СТ $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$; СП $hR38,161$; ПГ $R3c$)

Сполуки $\text{R}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$ ($\text{R} - \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) кристалізуються у триклінній сингонії (СТ $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$; СП $aP54,2$; ПГ $P-1$). Атоми РЗМ, що локалізовані в ПСТ $2i$, координуючи атоми сульфуру, утворюють три види полієдрів: тригональні призми з одним, двома і трьома додатковими атомами сульфуру (рис. 1.52), (Додаток В.25). В ряду $\text{Pr} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Sm}$ у структурі сполук $\text{R}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$ міжатомні відстані $\delta(\text{R-S})_{\min}$ для полієдрів із КЧ = 7 зменшуються від 0,2817 нм до 0,2767 нм, для полієдрів із КЧ = 8 – від 0,2763 нм до 0,2730 нм, а для полієдрів із КЧ = 9 – від 0,2862 нм до 0,2820 нм. Відстані $\delta(\text{R-S})_{\max}$ для полієдрів із КЧ = 7 зменшуються від 0,3025 нм до 0,2952 нм, для полієдрів із КЧ = 8 від 0,3323 нм до 0,3227 нм, а для полієдрів із КЧ = 9 від 0,3266 нм до 0,3221 нм (рис. 1.53).

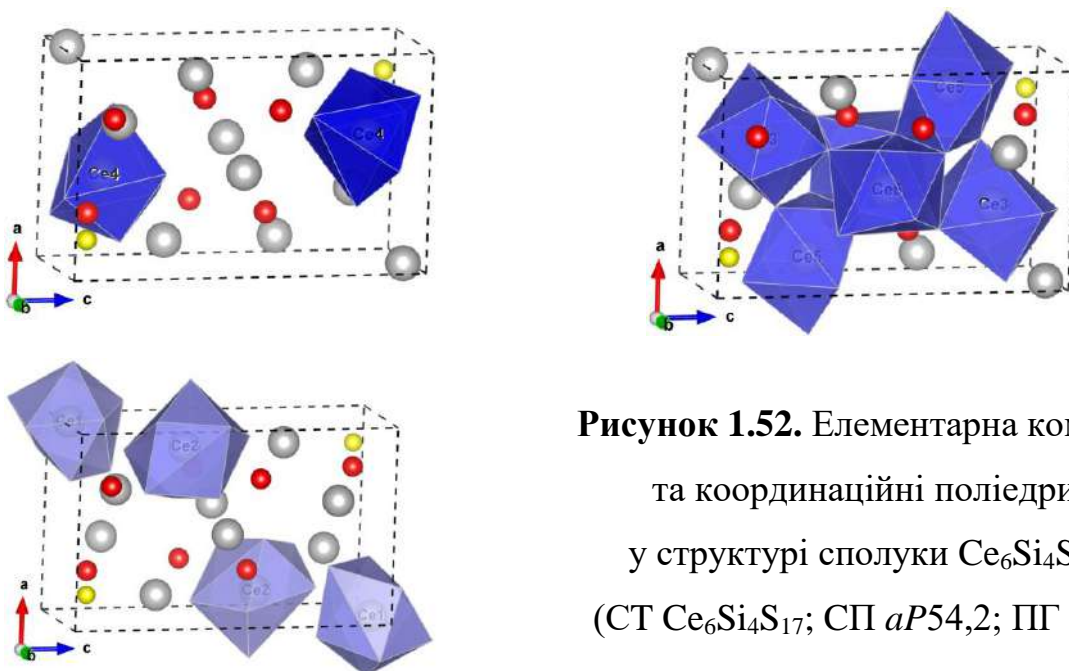


Рисунок 1.52. Елементарна комірка та координаційні полієдри у структурі сполуки $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$ (СТ $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$; СП $aP54,2$; ПГ $P-1$)

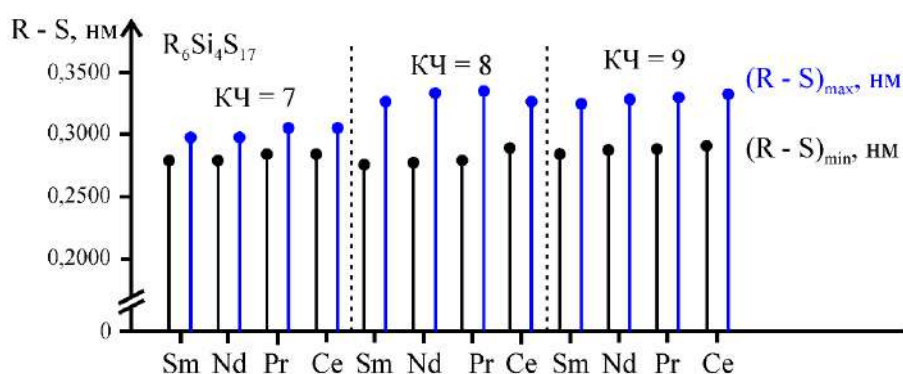


Рисунок 1.53. Міжатомні відстані $\delta(R-S)_{\max}$ і $\delta(R-S)_{\min}$ у структурі сполук $R_6Si_4S_{17}$ (R – Ce, Pr, Nd, Sm) (СТ $Ce_6Si_4S_{17}$; СП $aP54,2$; ПГ $P-1$)

Сполуки $R_3Si_{1,25}S_7$ (R – Gd, Tb, Dy, Y, Ho), $R_3Ge_{1,25}S_7$ (R – La, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, Y, Ho), $La_3Sn_{1,25}S_7$, $R_3Si_{1,25}Se_7$ (R – Pr, Nd, Sm) і $La_3Ge_{1,25}Se_7$ кристалізуються у гексагональній сингонії (СТ $Dy_3Ge_{1,25}S_7$; СП $hP24,173$; ПГ $P6_3$). Атоми РЗМ у структурі сполуки $Dy_3Ge_{1,25}S_7$ локалізовані в ПСТ $6c$ (рис. 1.54).

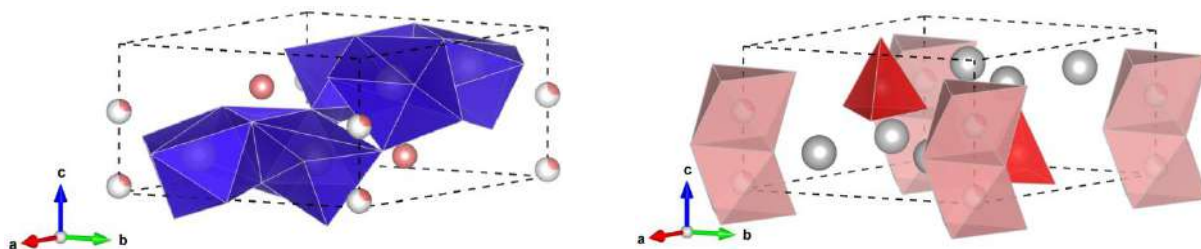


Рисунок 1.54. Елементарна комірка та координаційний поліедри у структурі сполуки $Dy_3Ge_{1,25}S_7$ (СТ власний) (СТ $Dy_3Ge_{1,25}S_7$; СП $hP24,173$; ПГ $P6_3$)

Ці атоми координують по сім атомів сульфуру. Для атомів Ge, що локалізовані в ПСТ $2b$, характерним є КЧ = 4, а для атомів Ge, що локалізовані в ПСТ $2a$ (КЗП = 0,25) характерне КЧ = 6.

Сполуки R_2SnS_5 (R – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy) кристалізуються у ромбічній сингонії (СТ La_2SnS_5 ; СП $oP16,55$; ПГ $Pbam$). Атоми РЗМ у структурі сполук R_2SnS_5 розташовані у кристалографічному положенні $4h$ і координують

по дев'ять атомів сульфуру (рис. 1.55), (Додаток В.26). Утворені поліедри [R 9S] з'єднані між собою вершинами. Для атомів Sn, що локалізовані в ПСТ $2a$, характерним є КЧ = 6. Октаедри [Sn 6S] з'єднані між собою ребрами і в напрямку осі c утворюють “колони”.

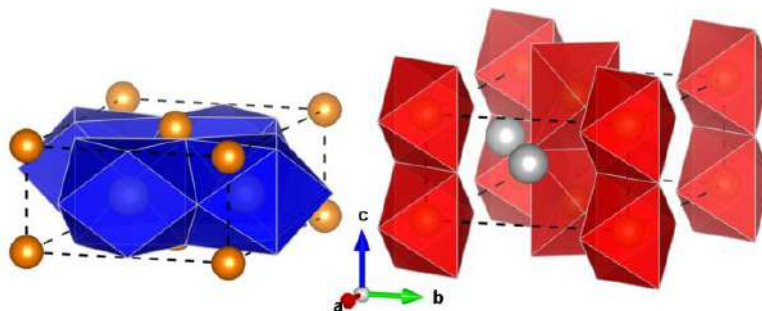


Рисунок 1.55. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі сполуки La_2SnS_5 (СТ La_2SnS_5 ; СП $oP16,55$; ПГ $Pbam$)

Міжатомні відстані $\delta(\text{R-S})_{\min}$ (рис. 1.56) мають тенденцію до зменшення від 0,2818 нм (для $\delta(\text{La-S})_{\min}$) до 0,2736 нм (для $\delta(\text{Dy-S})_{\min}$).

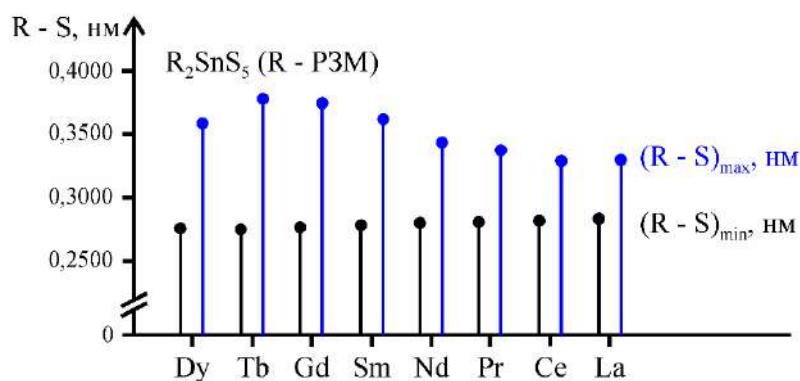


Рисунок 1.56. Міжатомні відстані $\delta(\text{R-S})_{\max}$ і $\delta(\text{R-S})_{\min}$ у структурі сполук R_2SnS_5 (R – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy) (СТ La_2SnS_5 ; СП $oP16,55$; ПГ $Pbam$)

У структурі сполук R_2SnS_5 (R – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb) спостерігається значне зростання міжатомних відстаней $\delta(\text{R-S})_{\max}$ від 0,3277 нм (для $\delta(\text{La-S})_{\max}$) до 0,3756 нм (для $\delta(\text{Tb-S})_{\max}$).

1.2.4. Системи $PbX - D^{IV}X_2$ ($D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$)

Сполуки у системах $PbX - D^{IV}X_2$ ($D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$) утворюються при співвідношенні вихідних компонентів 2 : 1 ($Pb_2D^{IV}X_4$) та 1 : 1 ($PbD^{IV}X_3$). Для сполуки Pb_2GeS_4 характерним є поліморфне перетворення. Кристалографічні характеристики цих сполук представлено у таблиці 1.7.

Таблиця 1.7

Структурні типи та сполуки у системах
 $PbX - D^{IV}X_2$ ($D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$)

Сполука	Параметри комірки			Лі-ра
	a , нм; α°	b , нм; β°	c , нм; γ°	
Структурний тип Pb_2SiS_4 (СП $mP28,14$; ПГ $P2_1/c$)				
Pb_2SiS_4	0,6472	0,6634; 108,81	1,6832	[101]
Pb_2SiSe_4	0,8567	0,7075; 108,36	1,3616	[101]
Структурний тип Pb_2GeS_4 (СП $mP28,14$; ПГ $P2_1/c$)				
Pb_2GeS_4	0,7974	0,8926; 114,17	1,0876	[102]
Структурний тип $PbGeS_3$ (СП $mP28,14$; ПГ $P2_1/c$)				
$PbGeS_3$	0,7224	1,0442; 105,7	0,6825	[103]
Структурний тип Pb_2GeS_4 (СП $cI128,220$; ПГ $I-43d$)				
Pb_2GeS_4	1,4103	–	–	[104]
Pb_2GeSe_4	1,4573	–	–	[104]
Структурний тип $[NH_4]CdCl_3$ (СП $oP20,62$; ПГ $Pnma$)				
$PbSnS_3$	0,6472	0,6634	1,6832	[105]

Структурний тип Pb_2SiS_4 (СП $mP28,14$; ПГ $P2_1/c$). У структурі тернарних сполук $Pb_2SiS(S_e)_4$ атоми Pb і Si локалізовані в ПСТ $4e$. Атоми Pb, координуючи атоми сульфуру(селену), утворюють тригональні призми із одним додатковим атомом. Тригональні призми з'єднані між собою основами і в напрямку осі c формують “колони”. Для атомів Si характерним є тетраедричне оточення ($KЧ = 4$) (рис. 1.57), (Додаток В.27) і (Додаток В.28).

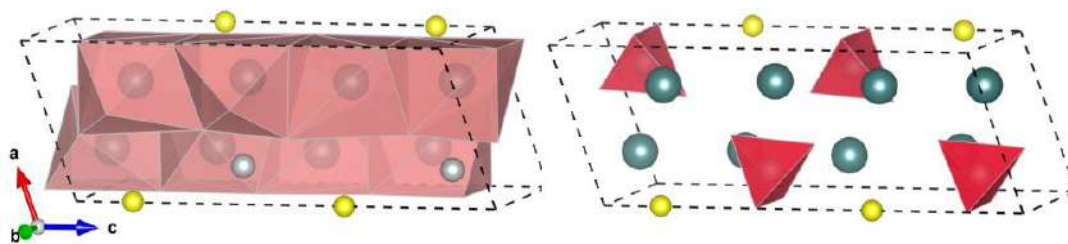


Рисунок 1.57. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі Pb_2SiS_4 (СТ власний; СП $mP28,14$; ПГ $P2_1/c$)

Структурний тип Pb_2GeS_4 (СП $mP28,14$; ПГ $P2_1/c$). У структурі тернарної сполуки Pb_2GeS_4 (НТМ) атоми Pb і Ge локалізовані в ПСТ $4e$. Атоми Pb, координуючи атоми сульфуру, утворюють сильно деформовані октаедри (КЧ = 6) і тригональні призми із одним додатковим атомом (КЧ = 7). Для атомів Ge характерним є тетраедричне оточення (КЧ = 4) (рис. 1.58), (Додаток В.27) і (Додаток В.28).

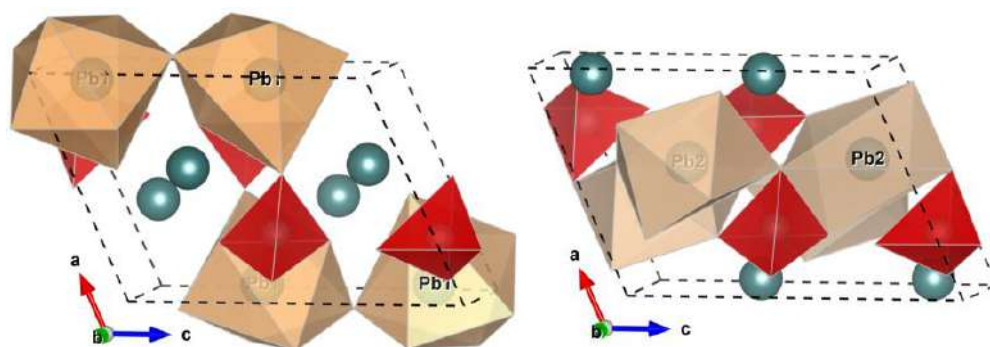


Рисунок 1.58. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі низькотемпературної модифікації Pb_2GeS_4 (СТ власний; СП $mP28,14$; ПГ $P2_1/c$)

Структурний тип PbGeS_3 (СП $mP28,14$; ПГ $P2_1/c$). У структурі тернарної сполуки PbGeS_3 атоми Pb і Ge займають положення ПСТ $4e$. Атоми Pb, координуючи атоми сульфуру, утворюють сильно спотворені октаедри (КЧ = 6). Для атомів Ge характерним є тетраедричне оточення (КЧ = 4) (рис. 1.59), (Додаток В.27) і (Додаток В.28).

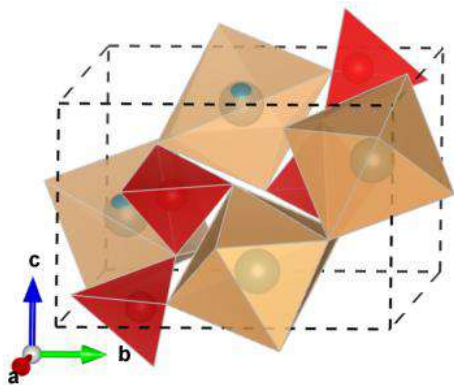


Рисунок 1.59. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі PbGeS_3 (СТ PbGeS_3 ; СП $mP28,14$; ПГ $P2_1/c$)

Структурний тип Pb_2GeS_4 (СП $cI128,220$; ПГ $I-43d$). До структурного типу Pb_2GeS_4 (ВТМ) належить кристалічна структура високотемпературної модифікації сполуки Pb_2GeS_4 та сполуки Pb_2GeSe_4 . У цій структурі атоми Pb займають положення ПСТ $24d$, половина з яких заповнена на 32,4 %. Атоми Pb, координуючи атоми сульфуру, утворюють деформовані октаедри (КЧ = 6). Для атомів Ge характерним є КЧ = 4 (рис. 1.60), (Додаток В.27) і (Додаток В.28).

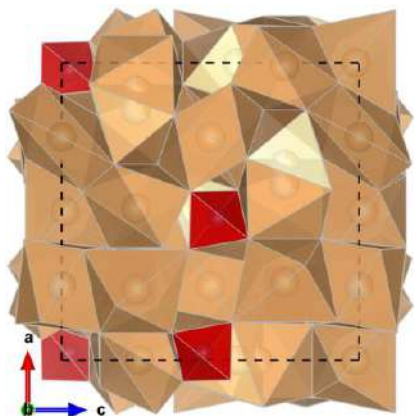


Рисунок 1.60. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі високотемпературної модифікації Pb_2GeS_4 (СТ власний; СП $cI128,220$; ПГ $I-43d$)

Структурний тип $[\text{NH}_4]\text{CdCl}_3$ (СП $oP20,62$; ПГ $Pnma$). До структурного типу $[\text{NH}_4]\text{CdCl}_3$ належить кристалічна структура сполуки PbSnS_3 . У її структурі атоми Pb і Sn впорядковано локалізовані в ПСТ $4c$. Атоми Pb, координуючи атоми сульфуру, утворюють тригональні призми із двома додатковими атомами (КЧ = 8). Для атомів Sn характерним є КЧ = 6 (рис. 1.61), (Додаток В.27) і (Додаток В.28).

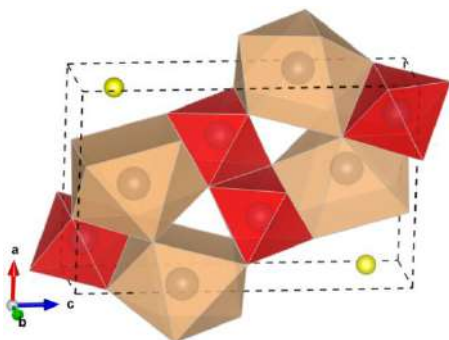


Рисунок 1.61. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі PbSnS_3 (СТ $[\text{NH}_4]\text{CdCl}_3$)

1.2.5. Системи $\text{Mn}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{S} - \text{D}^{\text{IV}}\text{S}_2$ ($\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)

Для систем $\text{Mn}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{S} - \text{D}^{\text{IV}}\text{S}_2$ ($\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) характерним є утворення сполук: Mn_2GeS_4 , Fe_2GeS_4 і Fe_2SnS_4 . Їх кристалографічні характеристики представлено у таблиці 1.8. У системах $\text{Co}(\text{Ni})\text{X} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; \text{X} - \text{S}, \text{Se}$) сполуки не утворюються.

Таблиця 1.8

Структурні типи та сполуки у системах
 $\text{Mn}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{X} - \text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{X}_2$ ($\text{X} - \text{S}, \text{Se}$)

Сполука	Параметри комірки			Лі-ра
	a , нм; α°	b , нм; β°	c , нм; γ°	
Структурний тип Mg_2SiO_4 (СП $oP28,62$; ПГ $Pnma$)				
Mn_2GeS_4	1,2776	0,7441	0,6033	[106]
Fe_2GeS_4	1,2467	0,7213	0,5902	[107]
Структурний тип Fe_2SnS_4 (СП $tI28,88$; ПГ $I4_1/a$)				
Fe_2SnS_4	0,7308	–	1,0338	[108]

Структурний тип Mg_2SiO_4 (СП $oP28,62$; ПГ $Pnma$). У структурі тернарних сполук Mn_2GeS_4 і Fe_2GeS_4 атоми Me (Me – Mn, Fe) локалізовані в ПСТ $4a$ і $4c$, а атоми Ge в ПСТ $4c$. Атоми Me, координуючи атоми сульфуру, утворюють октаедри $[\text{Me}6\text{S}]$. Для атомів Ge характерним є КЧ = 4 (рис. 1.62), (Додаток В.29) і (Додаток В.30).

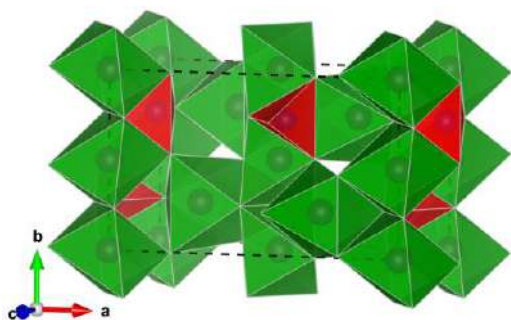


Рисунок 1.62. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі сполук $Mn(Fe)_2GeS_4$ (СТ Mg_2SiO_4 ; СП $oP28,62$; ПГ $Pnma$)

Структурний тип Fe_2SnS_4 (СП $tI28,88$; ПГ $I4_1/a$). У структурі сполуки Fe_2SnS_4 0,5 частки від загальної кількості атомів Fe локалізована в ПСТ $4a$. Для цих атомів характерним є найближче координаційне оточення, що має вигляд тетраедра (рис. 1.63). Інша частина атомів Fe локалізована в ПСТ $8d$, які із атомами Sn формують статистичну суміш M (0,5 Fe + 0,5 Sn). Для статистичної суміші найближче координаційне оточення має вигляд октаедра.

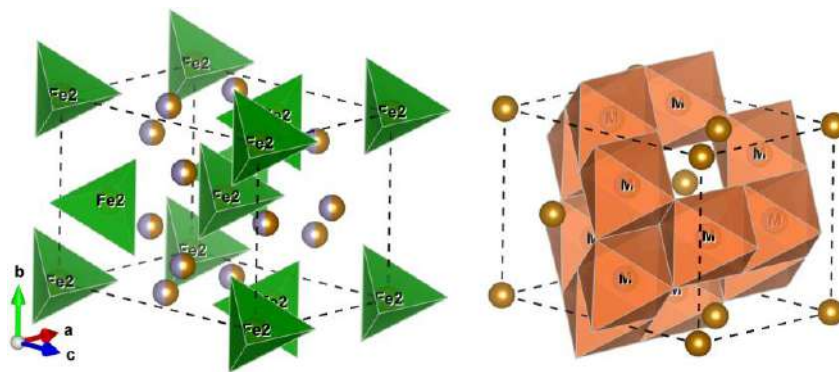


Рисунок 1.63. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі сполуки Fe_2SnS_4 (СТ *власний*; СП $tI28,88$; ПГ $I4_1/a$)

1.2.6. Системи $R_2X_3 - R'_2X_3$ (R, R' – РЗМ, X – S, Se).

Системи $R_2X_3 - R'_2X_3$ (R, R' – РЗМ, X – S) характеризуються утворенням тернарних сполук $RR'S_3$ (СТ $CeTmS_3$; ПГ $P2_1/m$), RR'_3S_6 (СТ Tm_2S_3 ; ПГ $P2_1/m$), $RR'S_3$ (СТ $CeErS_3$; ПГ $Pnma$) і $RR'S_3$ (СТ La_2S_3 ; ПГ $Pnma$). Кристалографічні характеристики цих сполук представлено у таблиці 1.9. У споріднених селенвмісних системах сполуки не утворюються.

Таблиця 1.9

Структурні типи та сполуки у системах $R_2X_3 - R'_2X_3$ ($R, R' - RЗМ, X - S$)

Сполука	Параметри комірки			Лі-ра
	$a, \text{нм}; \alpha^\circ$	$b, \text{нм}; \beta^\circ$	$c, \text{нм}; \gamma^\circ$	
Структурний тип CeTmS_3 (СП $mP40,11$; ПГ $P2_1/m$)				
LaYS_3	2,136	0,398; 102,74	1,109	[109]
LaHoS_3	2,132	0,399; 103,88	1,112	[109]
LaTmS_3	2,159	0,399; 102,58	1,111	[109]
CeDyS_3	2,146	0,399; 103,6	1,114	[109]
CeHoS_3	2,133	0,398; 103,39	1,108	[109]
CeErS_3	2,146	0,397; 103,37	1,111	[109]
CeTmS_3	2,142	0,398; 102,9	1,109	[110]
PrErS_3	2,142	0,398; 102,95	1,109	[109]
PrTmS_3	2,133	0,396; 102,95	1,106	[109]
NdTmS_3	2,123	0,395; 103,15	1,104	[109]
Структурний тип Tm_2S_3 (СП $mP20,11$; ПГ $P2_1/m$)				
Y_3CeS_6	1,102	1,131; 108,7	0,400	[111]
Y_3PrS_6	1,101	1,130; 108,7	0,400	[111]
Y_3NdS_6	1,099	1,128; 108,7	0,400	[111]
Ho_3LaS_6	1,100	1,130; 108,6	0,400	[111]
Ho_3CeS_6	1,098	1,127; 108,7	0,398	[111]
Ho_3PrS_6	1,096	1,126; 108,6	0,398	[111]
Ho_3NdS_6	1,095	1,125; 108,6	0,397	[111]
Er_3LaS_6	1,095	1,126; 108,6	0,398	[111]
Er_3CeS_6	1,094	1,124; 108,4	0,396	[111]
Er_3PrS_6	1,092	1,122; 108,4	0,396	[111]
Er_3NdS_6	1,090	1,121; 108,4	0,395	[111]
Er_3SmS_6	1,094	1,122; 108,73	0,393	[112]
Tm_3LaS_6	1,091	1,122; 108,58	0,396	[111]

Сполука	Параметри комірки			Лі-ра
	a , нм; α°	b , нм; β°	c , нм; γ°	
Tm ₃ CeS ₆	1,090	1,120; 108,5	0,394	[111]
Tm ₃ PrS ₆	1,088	1,118; 108,5	0,394	[111]
Tm ₃ NdS ₆	1,086	1,117; 108,4	0,392	[111]
Структурний тип CeErS ₃ (СП <i>oP</i> 60,62; ПГ <i>Pnma</i>)				
LaErS ₃	1,6510	0,3996	2,1260	[113]
LaTmS ₃	1,6450	0,3988	2,1215	[113]
CeErS ₃	1,6489	0,3971	2,1127	[113]
CeTmS ₃	1,6459	0,3970	2,1091	[113]
Структурний тип La ₂ S ₃ (СП <i>oP</i> 20,62; ПГ <i>Pnma</i>)				
CeDyS ₃	0,7344	0,3948	1,5278	[114]

Структурний тип CeTmS₃ (СП *mP*40,11; ПГ *P2₁/m*). У структурі тернарних сполук RR'S₃ (R – La; R' – Y, Ho, Tm), RR'S₃ (R – Ce; R' – Dy, Er, Ho, Tm), RR'S₃ (R – Pr; R' – Er, Tm) і NdTmS₃ атоми РЗМ локалізовані в ПСТ *2e*.

Атоми R, координуючи атоми сульфуру, утворюють тригональні призми з двома додатковими атомами [R 8S]. Атоми R' координуючи атоми сульфуру, утворюють октаедри [R' 6S] або тригональні призми з одним додатковим атомом [R' 7S], (рис. 1.64), (Додаток В.31).

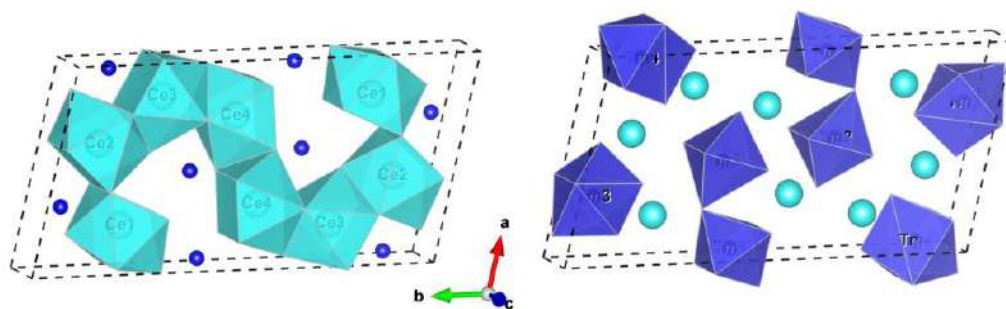


Рисунок 1.64. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі CeTmS₃ (СТ *власний*; СП *mP*40,11; ПГ *P2₁/m*)

Структурний тип Tm₂S₃ (СП *mP*20,11; ПГ *P2₁/m*). У структурі тернарних сполук R₃R'S₆ (R – Y ; R' – Ce, Pr, Nd), R₃R'S₆ (R – Ho; R' – La, Ce, Pr, Nd), R₃R'S₆

($R - \text{Er}$; $R' - \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$), $\text{R}_3\text{R}'\text{S}_6$ ($R - \text{Tm}$; $R' - \text{La, Ce, Pr, Nd}$) атоми РЗМ локалізовані в ПСТ $2e$. Атоми R , координуючи атоми сульфуру, утворюють тригональні призми з одним додатковим атомом $[\text{R } 7\text{S}]$ або октаедри $[\text{R } 6\text{S}]$, (рис. 1.65), (Додаток В.32).

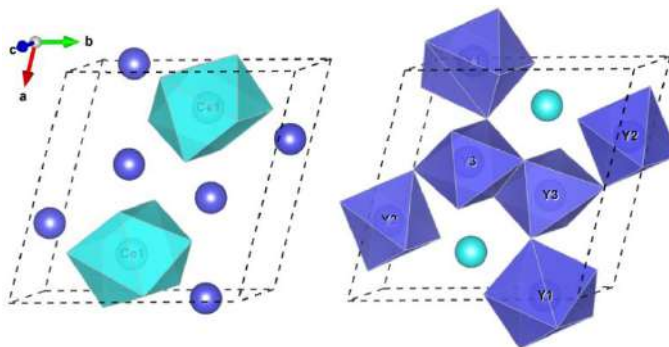


Рисунок 1.65. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі Y_3CeS_6 (СТ Tm_2S_3 ; СП $mP20,11$; ПГ $P2_1/m$)

Атоми R' координуючи атоми сульфуру, утворюють тригональні призми з двома додатковими атомами $[\text{R}' 8\text{S}]$.

Структурний тип CeErS_3 (СП $mP60,62$; ПГ $Pnma$). Кристалічна структура чотирьох сполук $\text{RR}'\text{S}_3$ ($R - \text{La, Ce}$; $R' - \text{Er, Tm}$) належить до структурного типу CeErS_3 , де атоми РЗМ локалізовані в ПСТ $4c$. Для атомів R характерними є $\text{КЧ} = 8$ і $\text{КЧ} = 9$, а для атомів R' – $\text{КЧ} = 6$ або 7 , (рис. 1.66), (Додаток В.33).

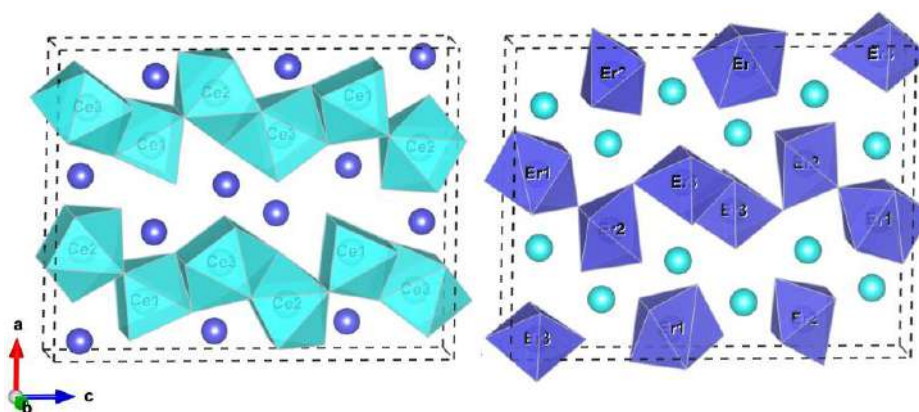


Рисунок 1.66. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі CeErS_3 (СТ *власний*; СП $mP60,62$; ПГ $Pnma$).

Структурний тип La_2S_3 (ПГ $Pnma$, ромбічна сингонія). Структура тернарної сполуки CeDyS_3 описується моделлю структурного типу La_2S_3 : атоми

Ce, координуючи атоми сульфуру, утворюють тригональні призми із двома додатковими атомами [Ce 8S], а атоми Dy, координуючи атоми сульфуру, утворюють тригональні призми із одним додатковим атомом [Dy 7S], (рис. 1.67), (Додаток В.34).

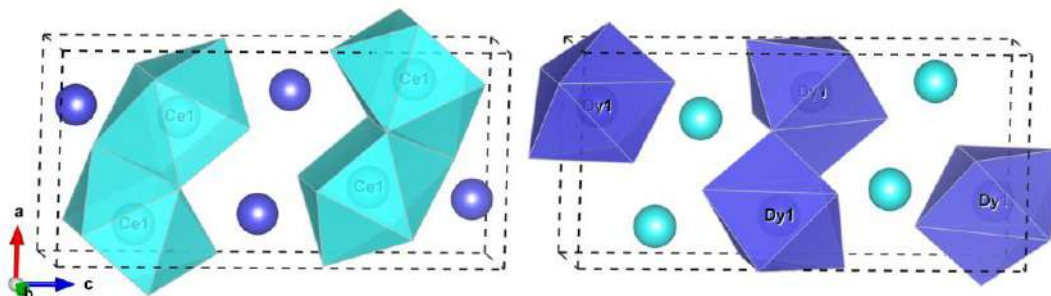


Рисунок 1.67. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі CeDyS_3 (СТ La_2S_3 ; СП $oP20,62$; ПГ $Pnma$)

1.2.7. Системи $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{MeS} - \text{D}^{\text{IV}}\text{S}_2$ (R – PЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni; D^{IV} – Si, Ge, Sn)

Серед різноманіття неорганічних сполук чільне місце займають халькогеніди рідкісноземельних та перехідних металів [115]. Серед них окрему групу становлять тетраїри халькогеніди $\text{R}_3\text{Me}_{1-x}\text{Me}'\text{X}_7$ (R – PЗМ; Me, Me' – метал або металоїд; X = S, Se), які вперше були виявлені ще в минулому столітті і стали багатим джерелом нових сполук та складних халькогенідних фаз на їх основі [116 - 142]. Ці халькогеніди проявляють найрізноманітніші фізичні властивості, що є наслідком їх нецентросиметричної гексагональної структури (ПГ $P6_3$). Деякі з цих сполук виявляють нелінійно-оптичні властивості та володіють фотопровідністю [143], [144], [145]. Якщо компонентом Me виступає перехідний d-елемент періодичної системи, то тетраїри фази $\text{La}_3\text{MeAlS}_7$ (Me = Mn, Fe, Co, Ni), $\text{La}_3\text{MeInS}_7$ (M = Fe, Co, Ni), R_3MeGaX_7 (Me = Fe, Co, Ni; X = S, Se), $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{Me}'\text{Se}_7$ (Me = Mn, Fe; Me' = Si, Ge) проявляють магнітні властивості [146], [147], [148], [149].

Згідно літературних даних (таблиця 1.10) систематичне вивчення структури тетраїричних сполук $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_7$ (R – PЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni; D^{IV} – Si, Ge, Sn;

X – S, Se) не проводилось. В окремих випадках ці дані вимагають перевірки та уточнення. Відомості про деталі кристалічної структури сполук $R_3Me_{0,5}SnX_7$ взагалі відсутні.

Сполуки $R_3Me_{0,5}D^{IV}X_7$ кристалізуються в структурному типі $La_3Mn_{0,5}SiS_7$ (СП $hP24,173$; ПГ $P6_3$). На рисунку 1.68 представлено елементарну комірку сполуки $La_3Mn_{0,5}SiS_7$ та координаційне оточення атомів. У структурі $La_3Mn_{0,5}SiS_7$ атоми La займають ПСТ 6c (координують по вісім атомів сульфуру, утворюючи тригональні призми з двома додатковими атомами [La 8S]), атоми Mn на 50 % заповнюють ПСТ 2a (координують по шість атомів сульфуру, утворюючи октаедри [Mn 6S]), для атомів Si (ПСТ 2b) характерним є КЧ = 4.

Таблиця 1.10

Кристаліграфічні характеристики сполук

$$R_3Me_{0,5}D^{IV}X_7 \text{ (R – PЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni; } D^{IV} \text{ – Si, Ge; X – S, Se)}$$

$$\text{(СТ } La_3Mn_{0,5}SiS_7; \text{ СП } hP24,173; \text{ ПГ } P6_3)$$

Сполука	Метод		Параметри комірки, нм			Лі-ра
	⊗ (п)	⊕ (м)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$Y_3Mn_{0,5}SiS_7$	⊗ (п)		0,985	–	0,563	[116]
$La_3Mn_{0,5}SiS_7$	⊗ (п)		1,035	–	0,573	[116]
$Ce_3Mn_{0,5}SiS_7$	⊗ (п)		1,025	–	0,572	[116]
$Pr_3Mn_{0,5}SiS_7$	⊗ (п)		1,018	–	0,569	[116]
$Nd_3Mn_{0,5}SiS_7$	⊗ (п)		1,012	–	0,569	[116]
$Sm_3Mn_{0,5}SiS_7$	⊗ (п)		1,003	–	0,566	[116]
$Gd_3Mn_{0,5}SiS_7$	⊗ (п)		0,995	–	0,564	[116]
$Dy_3Mn_{0,5}SiS_7$	⊗ (п)		0,984	–	0,563	[116]
$Er_3Mn_{0,5}SiS_7$	⊗ (п)		0,974	–	0,564	[116]
$Tm_3Mn_{0,5}SiS_7$	⊗ (п)		0,971	–	0,565	[116]
$Ce_3Mn_{0,5}SiSe_7$	⊗ (п)		1,0668	–	0,6013	[149]

Сполука	Метод		Параметри комірки, нм			Лі-ра
	⊗ (п)	⊕ (м)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Y ₃ Mn _{0,5} GeS ₇	⊗ (п)		0,981	–	0,575	[116]
Ce ₃ Mn _{0,5} GeS ₇	⊗ (п)		1,026	–	0,576	[116]
Pr ₃ Mn _{0,5} GeS ₇	⊗ (п)		1,019	–	0,576	[116]
Nd ₃ Mn _{0,5} GeS ₇	⊗ (п)		1,013	–	0,576	[116]
Sm ₃ Mn _{0,5} GeS ₇	⊗ (п)		1,003	–	0,575	[116]
Gd ₃ Mn _{0,5} GeS ₇	⊗ (п)		0,994	–	0,573	[116]
Dy ₃ Mn _{0,5} GeS ₇	⊗ (п)		0,982	–	0,575	[116]
Er ₃ Mn _{0,5} GeS ₇	⊗ (п)		0,968	–	0,580	[116]
Tm ₃ Mn _{0,5} GeS ₇	⊗ (п)		0,965	–	0,584	[116]
Sm ₃ Mn _{0,5} GeSe ₇		⊕ (м)	1,03956	–	0,6018	[149]
Y ₃ Fe _{0,5} SiS ₇	⊗ (п)		0,980	–	0,565	[116]
La ₃ Fe _{0,5} SiS ₇	⊗ (п)		1,032	–	1,032	[116]
Sm ₃ Fe _{0,5} SiS ₇		⊕ (м)	0,9982	–	0,5660	[150]
Ce ₃ Fe _{0,5} SiSe ₇		⊕ (м)	1,0638	–	0,6008	[149]
Sm ₃ Fe _{0,5} SiSe ₇		⊕ (м)	1,0408	–	0,5957	[149]
Y ₃ Fe _{0,5} GeS ₇	⊗ (п)		0,976	–	0,579	[116]
La ₃ Fe _{0,5} GeS ₇	⊗ (п)		1,031	–	0,585	[116]
La ₃ Fe _{0,5} GeSe ₇		⊕ (м)	1,0719	–	0,6080	[149]
La ₃ Co _{0,5} SiS ₇	⊗ (п)		1,0290	–	0,5763	[151]
La ₃ Co _{0,5} GeS ₇		⊕ (м)	1,0318	–	0,5811	[152]
Ce ₃ Co _{0,5} GeS ₇		⊕ (м)	1,0206	–	0,5791	[152]
Pr ₃ Co _{0,5} GeS ₇		⊕ (м)	1,0131	–	0,5779	[152]
Nd ₃ Co _{0,5} GeS ₇		⊕ (м)	1,0078	–	0,5770	[152]
Sm ₃ Co _{0,5} GeS ₇		⊕ (м)	0,9974	–	0,5739	[152]
La ₃ Ni _{0,5} SiS ₇	⊗ (п)		1,0293	–	0,5744	[151]

Сполука	Метод		Параметри комірки, нм			Лі-ра
	⊗ (п)	⊕ (м)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
La ₃ Ni _{0,5} GeS ₇		⊕ (м)	1,0298	–	0,5808	[152]
Ce ₃ Ni _{0,5} GeS ₇		⊕ (м)	1,0205	–	0,5792	[152]
Pr ₃ Ni _{0,5} GeS ₇		⊕ (м)	1,0130	–	0,5775	[152]
Nd ₃ Ni _{0,5} GeS ₇		⊕ (м)	1,0076	–	0,5761	[152]
Sm ₃ Ni _{0,5} GeS ₇		⊕ (м)	0,9964	–	0,5744	[152]

⊗ (п) – метод порошку;

⊕ (м) – метод монокристала.

У структурі La₃Mn_{0,5}SiS₇ тригональні призми [La 8S] з'єднуються із октаедрами [Mn 6S] спільними гранями, а із тетраедрами [Si 4S] – спільними вершинами. Характерним для структури La₃Mn_{0,5}SiS₇ є формування в напрямку осі *c* “ланцюжків” із октаєдрів [Mn 6S], що мають спільні грані. В напрямку осі *c* також можна виділити “ланцюжки” тригональних призм [La 8S], які із октаедрами [Mn 6S] утворюють спільні грані, а між собою спільні вершини.

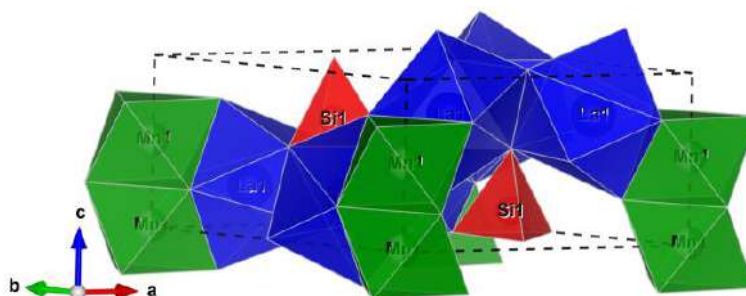


Рисунок 1.68. Елементарна комірка та координаційне оточення атомів у структурі La₃Mn_{0,5}SiS₇ (СТ власний; СП *hP*24,173; ПГ *P*6₃)

Результати детального вивчення кристалічної структури тетрарних сульфідів R₃Me_{0,5}Si(Ge, Sn)S₇ (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni) представлено в Розділі 3.

1.3. Висновки з огляду літератури

Отже, в результаті проведеного огляду літератури встановлено, що бінарним і тернарним халькогенідам $p(\text{Si, Ge, Sn, Pb})$, $d(\text{Mn, Fe, Co, Ni})$ та $f(\text{PЗМ})$ елементів притаманна значна різноманітність кристалічних структур. Це дає підстави стверджувати, що у квазіпотрійних системах на їх основі існує висока ймовірність утворення нових сполук та твердих розчинів.

Вище сказане було підґрунтям для формування мети дослідження, а саме вивчення фізико-хімічних закономірностей взаємодії компонентів шляхом побудови ізотермічних перерізів діаграм стану систем $\text{R}_2\text{S}_3 - \{\text{CoS, NiS}\} - \{\text{SiS}_2, \text{GeS}_2, \text{SnS}_2\}$, $\{\text{R}_2\text{S}_3, \text{R}_2\text{Se}_3\} - \{\text{PbS, PbSe}\} - \{\text{SiS}_2, \text{SiSe}_2, \text{GeS}_2, \text{GeSe}_2, \text{SnS}_2\}$ і $\{\text{R}_2\text{S}_3, \text{R}_2\text{Se}_3\} - \{\text{R}'_2\text{S}_3, \text{R}'_2\text{Se}_3\} - \{\text{GeS}_2, \text{GeSe}_2\}$ ($\text{R, R}' - \text{PЗМ}$) за температури 770 К і встановлення закономірностей та особливостей у кристалічній структурі сполук і твердих розчинів, що утворюються у цих та споріднених системах.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Виготовлення зразків

2.1.1. Вихідні матеріали

Для вивчення взаємодії в досліджуваних халькогенідних системах зразки виготовляли з простих речовин: рідкісноземельних металів Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm – 0,995 і вище мас. част. РЗМ; марганцю – 0,999 мас. част. Mn; заліза – 0,999 мас. част. Fe; кобальту – 0,999 мас. част. Co; нікелю – 0,999 мас. част. Ni; кремнію – 0,9995 мас. част. Si; германію – ГМО-1; олова – 0,9995 мас. част. Sn; свинцю – 0,9995 мас. част. Pb; сірки – ОСЧ 16 – 5, ОСЧ 17 – 3; селену – ОСЧ 22 – 4, ОСЧ 17 – 3.

Перед зважуванням поверхню рідкісноземельних металів очищували від оксидів механічним способом. Сірку додатково очищали методом перегонки в динамічному вакуумі. Селен очищували сублімацією.

2.1.2. Синтез і термічна обробка сплавів

Розраховані кількості вихідних речовин зважували з точністю $\pm 0,00005$ г на аналітичних терезах ВЛР-200. Загальна маса шихти для синтезу становила 0,8-1,5 г. Компановку вихідної шихти проводили у кварцеві контейнери. 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 на киснево-газовому пальнику.

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. При виборі режимів синтезу керувалися фізико-хімічними властивостями вихідних речовин. В окремих випадках сплави, що містили сірку, попередньо синтезували методом локального нагріву в полум'ї киснево-газового пальника до повного зв'язування сірки. Це

робили для уникнення вибуху контейнерів унаслідок створення занадто високого тиску пари непрореагованої сірки.

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. Температура відпалу була вибрана виходячи з температур плавлення вихідних компонентів, температур плавлення бінарних сполук та евтектик у подвійних системах, що обмежують досліджувані потрійні, температур поліморфного перетворення бінарних сполук. Після завершення відпалу зразки гартували у 25 %-водний розчин NaCl кімнатної температури без розгерметизації контейнерів. Загартовані сплави використовували для всіх подальших досліджень.

У випадку одержання після синтезу неоднорідних зразків сплави розтирали в агатовій ступці до порошкоподібного стану, пресували у таблетки та проводили повторний синтез за вище описаною методикою.

2.2. Рентгенофазовий аналіз

Встановлення фазових рівноваг та побудову ізотермічних перерізів діаграм стану досліджуваних систем проводили за результатами рентгенівського фазового аналізу. Фазовий аналіз проводили шляхом порівняння дифрактограм досліджуваних сплавів між собою та з еталонними і теоретично розрахованими (програма POWDER CELL [153]) порошковими рентгенограмами відомих бінарних та тернарних сполук і чистих компонентів. Окремі приклади порівняння дифрактограм досліджуваних сплавів між собою та з еталонними і теоретично розрахованими рентгенограмами наведені в Додатку Г. Рентгенограми порошків для фазового аналізу отримували на порошкових дифрактометрах DRON 3M та DRON 4-13 (CuK α - випромінювання, $10^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, експозиція у кожній точці 4 с).

2.3. Рентгеноструктурний аналіз

Основним завданням рентгеноструктурного аналізу є встановлення точної структури кристалічної речовини. В його основі лежить визначення координат атомів в елементарній комірці за інтенсивностями дифрагованих променів від речовини, що перебуває у кристалічному стані. Інтенсивність відбиття $I(hkl)$ пропорційна квадрату структурної амплітуди (структурного фактора):

$$I(hkl) = k_1 k_2 I_0 L P T E |F(hkl)|^2, \quad (2.1)$$

де $F(hkl)$ структурна амплітуда розсіяного променя з індексом hkl , $k_1 = e^4 / (m_e^2 c^4)$ (e – заряд електрона, m_e маса електрона), $k_2 = \lambda \Omega / V^2$ (Ω – об'єм кристала, V – об'єм елементарної комірки), I_0 – інтенсивність первинного променя, $L = 1 / \sin 2\theta$ – фактор Лоренца (θ – кут дифракції), $P = (1 + \cos^2 2\theta) / 2$ – фактор поляризації, T – фактор трансмісії, E – коефіцієнт екстинції.

Структурні амплітуди $F(hkl)$ містять в собі інформацію про координати та параметри зміщення атомів: $F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j \tau_j \cdot \exp[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]$, f_j – фактор атомного розсіювання, τ_j – температурний фактор.

Знаючи координати атомів в елементарній комірці, можна обчислити інтенсивності дифрагованих променів, проте обернену задачу вирішити набагато складніше, оскільки постає проблема визначення початкової фази хвилі відбитого променя: $\alpha = 2\pi\Delta\lambda/\lambda$. Проблему фазового зміщення можна вирішити, використовуючи статистичні підходи.

Прямі методи розв'язку структури ґрунтуються на можливості отримання значної кількості імовірнісних співвідношень між фазами інтенсивних відбиттів, індекси hkl яких є лінійними комбінаціями одних відносно інших. Сукупність таких співвідношень самоузгоджена за умови правильно вибраних знаків для декількох базових нормалізованих структурних амплітуд. Подальший розрахунок розподілу електронної густини в елементарній комірці структури (синтез Фур'є) на основі нормалізованих структурних амплітуд дає змогу локалізувати атоми досліджуваної структури та отримати модель структури досліджуваної сполуки.

В основі синтезу Фур'є є дані про розподіл електронної густини атомів у кристалічній структурі $\rho(x, y, z)$, яку можна розкласти в ряд Фур'є:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_0} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \exp[-2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2.2)$$

Коефіцієнтами ряду Фур'є є структурні амплітуди, знаки яких можна отримати шляхом теоретичного розрахунку, якщо відомі координати атомів. Для кожної просторової групи є своя формула для розрахунку розподілу електронної густини.

Якщо відома частина атомів структури, решту можна визначити, виходячи з різницевих синтезів Фур'є, коефіцієнтами яких є величини $F(hkl)_0 - F(hkl)_i$, де $F(hkl)_0$ – сумарна структурна амплітуда, а $F(hkl)_i$ – внесок в структурну амплітуду вже знайдених атомів структури.

Параметри структури уточнюють, використовуючи метод найменших квадратів. В основу методу покладено принцип мінімальної суми квадратів різниць між теоретичними та експериментальними структурними амплітудами.

Критерієм правильності визначення структури є величина фактору розбіжності R [154], який в загальному випадку обчислюють за формулою:

$$R = \frac{\sum |F_{exp.}| - \sum |F_{theor.}|}{\sum |F_{exp.}|}, \quad (2.3)$$

де $\sum |F_{exp.}|$ – експериментальні структурні амплітуди; $\sum |F_{theor.}|$ – теоретичні розраховані структурні амплітуди [155].

2.3.1. Метод монокристала

Для достовірного визначення кристалічних структур досліджуваних халькогенідів використовували рентгенівський метод монокристала. Для його реалізації відбирали під мікроскопом з маси синтезованого зразка монокристал необхідного розміру, наклеювали на скляну нитку і закріплювали на гоніометричній головці. Дослідження монокристалічних взірців виконували на автоматичному монокристалічному дифрактометрі КМ-4, що був обладнаний

камерою CCD (MoK $_{\alpha}$ -випромінювання, графітовий монохроматор), (дослідження проводились в Інституті низьких температур і структурних досліджень ПАН, м. Вроцлав, Польща). Поглинання рентгенівських променів у кристалі розраховували напівемпірично за допомогою алгоритмів, реалізованих у програмі SHELXL-97 [156].

При дослідженні кристалічної структури методом монокристала на першому етапі вивчалися монокристали з метою встановлення якості кристалу, дифракційного класу та періодів кристалічної ґратки. Дифракційний клас та можливі просторові групи визначались в результаті аналізу систематичних погасань відбить. На другому етапі з допомогою методу Патерсона [157] отримувалась модель кристалічної структури, яка уточнювалась за допомогою повноматричного методу найменших квадратів з використанням програми SHELX-2014/7 [158]. На основі аналізу функції Патерсона локалізували атоми важких елементів (РЗМ). Після кількох циклів розрахунку електронної густини на основі різницевого синтезу Фур'є локалізували атоми легших елементів. Координати та теплові параметри всіх атомів в анізотропному наближенні уточнювали методом найменших квадратів. Критеріями достовірності моделі структури були відсутність сильних максимумів на різницевих синтезах Фур'є, прийнятні значення факторів розбіжності R і R_w та фактора добротності уточнення структури $Goof$:

$$R = \frac{\sum |F_{exp.}| - \sum |F_{theor.}|}{\sum |F_{exp.}|} \quad (2.4)$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w(F_{exp.}^2 - F_{theor.}^2)^2}{\sum w(F_{exp.}^2)^2}} \quad (2.5)$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum w(F_{exp.}^2 - F_{theor.}^2)^2}{n - p}} \quad (2.6)$$

де $F_{exp.}$ та $F_{theor.}$ – експериментальні та теоретичні структурні фактори; w – ваговий коефіцієнт, який при уточненні враховує внесок різних за інтенсивністю

відбить; n – число відбить, що беруть участь в уточненні; p – кількість уточнюваних параметрів.

Склад статистичних сумішей та дефектних положень зафіксували як близький до обрахованого з метою збереження електронейтральності формули.

Для перевірки можливої наявності додаткових елементів симетрії використовувалась програма PLATON [159].

2.3.2. Метод порошку

Для визначення кристалічної структури сполук та окремих складів твердих розчинів методом порошку масиви експериментальних даних отримували на порошкових дифрактометрах DRON 4-13 (CuK α - випромінювання, $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$, крок зйомки $0,02^\circ$, експозиція у кожній точці 20 с) та Bruker D8 (CuK α - випромінювання, $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, експозиція у кожній точці 20 с). Просторову групу симетрії та параметри елементарної комірки визначали на основі індексування відбить. Уточнення параметрів профілю і структури здійснювали методом Рітвельда, що входить до пакету програм WinCSD [160], поступовим наближенням розрахованих профілів дифрактограм до експериментальних.

Розшифровку та уточнення кристалічних структур методом порошку проводили 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 розраховували з рівняння:

$$\tau = \exp\{-B_i(\sin\theta/\lambda)^2\}, \quad (2.7)$$

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

Оцінка достовірності вибраної моделі перевірялась за значеннями R -факторів:

$$R_I = \frac{\sum |I_{exp.} - I_{theor.}|}{\sum I_{exp.}}, \quad (2.8)$$

де $I_{exp.}$ – експериментальні інтенсивності; $I_{theor.}$ – теоретично розраховані інтенсивності.

$$R_P = \frac{\sum |I_{exp.,i} - I_{theor.,i}|}{\sum I_{exp.,i}}, \quad (2.9)$$

де $I_{exp.,i}$ – експериментальна інтенсивність в i -точці; $I_{theor.,i}$ – теоретично розрахована інтенсивність в i -точці.

$$R_{WP} = \frac{\sum w_i \cdot |I_{exp.,i} - I_{theor.,i}|}{\sum w_i \cdot I_{exp.,i}}, \quad (2.10)$$

де $I_{exp.,i}$ – експериментальна інтенсивність в i -точці; $I_{theor.,i}$ – теоретично 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):

$$P_k = [G_2(1 - G_2)\exp(G_1\alpha^2)] \quad (\text{модель I}) \quad (2.11)$$

або

$$P_k = [G_1^2 \cos^2 \alpha + ((1/G_1) \sin^2 \alpha)^{-3/2}] \quad (\text{модель II}) \quad (2.12)$$

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 пакету програм WinCSD та DBWS-9411 [161].

Візуалізацію кристалічної структури, укладок та координаційних багатогранників атомів здійснювали за допомогою комп'ютерних програми DIAMOND [162] та VESTA [163].

2.4. Квантово-хімічне моделювання

Квантовохімічний розрахунок рівноважної просторової будови окремих фрагментів структури халькогенідів $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$, $La_3Fe_{0,5}GeS_7$, $Ce_3Fe_{0,5}GeS_7$,

$\text{Sm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$, $\text{Gd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ і $\text{Y}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ виконано методом Хартрі-Фока-Рутана з використанням валентного базисного набору SBKJC і однойменного ефективного остовного потенціалу за допомогою програми GAMESS (версія FireFly 8.2.0 А. Грановського) [164], [165].

2.5. Раманівська спектроскопія

Спектри КР отримували на спектрофотометрі T64000 Jobin Yvon. Для збудження Раманівських спектрів використовували випромінювання твердотільного лазеру з довжиною хвилі 671 нм. Для фокусування збуджуючого лазерного випромінювання використовували об'єктив х50 мікроскопу Olympus, який дозволяв 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 вимірювали в різних точках досліджуваного зразка.

2.6. Вимірювання магнітних властивостей

Вимірювання магнітної сприйнятливості та намагніченості халькогенідів $\text{R}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – Y, Pr, Dy), $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm), $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – Sm, Gd), $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – Gd, Dy, Er, Tm), $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$, $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R – La, Ce, Pr, Sm), $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (R – La, Ce, Pr, Sm), $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Y, Ce, Sm, Tb, Dy, Ho, Er), $\text{CeR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Y, Pr, Sm, Tb, Dy, Ho і Er) і $\text{PrR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Y, Sm, Tb, Dy, Ho і Er) проводили на магнетометрі Quantum Design MPMS5 SQUID в інтервалі температур від 1,72 до 400 К в магнітному полі до 5 Т. Для вимірювання використовували лише ті зразки, що не містять сторонньої фази. Присутність чи відсутність сторонньої фази перевіряли методами рентгеноструктурного аналізу.

РОЗДІЛ 3

Системи на основі халькогенідів R_2S_3 , MeS і $D^{IV}S_2$ (R – PЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni; D^{IV} – Si, Ge, Sn)3.1. Системи R_2S_3 – MeS – SiS_2 (Me – Co, Ni)

Системи R_2S_3 – $Co(Ni)S$ – SiS_2 представляють собою один із можливих перерізів у тетраедрах $R - Co - Si - S$ і $R - Ni - Si - S$ (рис. 3.1). Для восьми систем R_2S_3 – CoS – SiS_2 (R – Y, La, Sm, Tb, Ho, Er), R_2S_3 – NiS – SiS_2 (R – Tb, Ho) побудовано ізотермічні перерізи за температури 770 К [166 - 170]. Ці системи характеризуються утворенням тетрарних сполук $R_3Me_{0,5}SiS_7$ (Me – Co, Ni), кристалічна структура яких належить до структурного типу $La_3Mn_{0,5}SiS_7$.

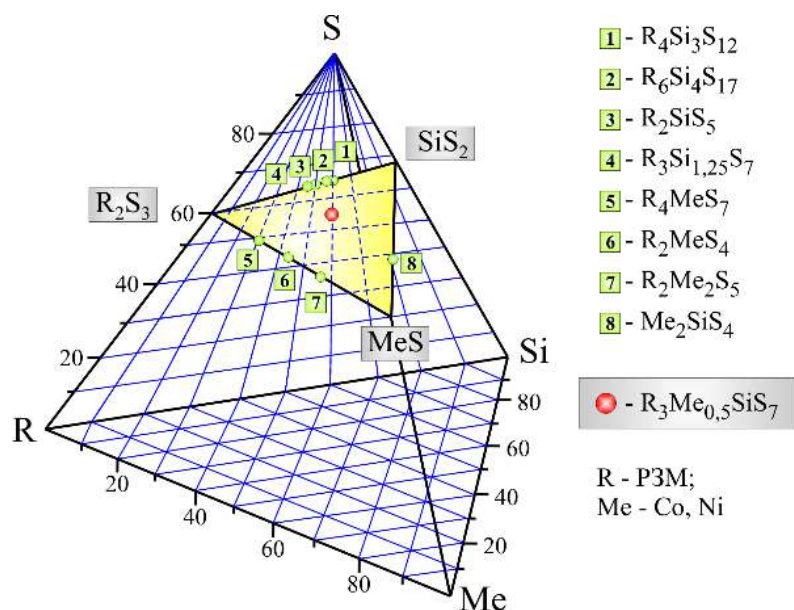


Рисунок 3.1. Сульфіди у системах R – Me – Si – S на перерізі R_2S_3 – MeS – SiS_2 (R – PЗМ; Me – Co, Ni)

3.1.1. Ізотермічні перерізи R_2S_3 – CoS – SiS_2 (R – Y, La, Sm, Tb, Ho, Er)

Ізотермічні перерізи діаграм стану систем R_2S_3 – CoS – SiS_2 (R – Y, La, Sm, Tb, Ho, Er) за температури 770 К представлено на рисунках 3.2 - 3.7. Для перерізу Y_2S_3 – CoS – SiS_2 характерним є утворення двофазних областей $\{Y_2S_3$ (СП *mP30*;11) + $Y_3Co_{0,5}SiS_7$ (СП *hP23*;173)}, $\{CoS$ (СП *hP4*;194) + $Y_3Co_{0,5}SiS_7$

(СП *hP23;173*)}, $\{\text{SiS}_2$ (СП *oI12;72*) + $\text{Y}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (СП *hP23;173*)} і $\{\text{Y}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$ (СП *hP23;173*) + $\text{Y}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (СП *hP23;173*)}.

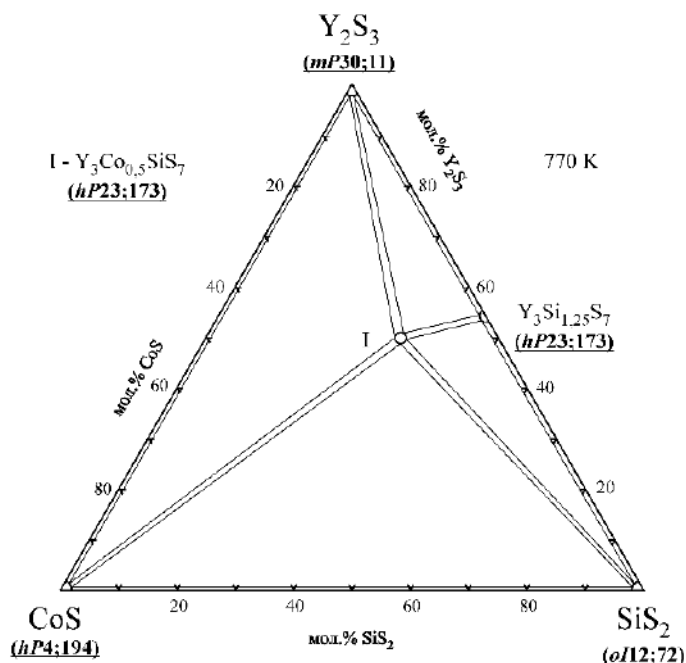


Рисунок 3.2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Y}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SiS}_2$

Переріз $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SiS}_2$ характеризується утворенням двофазних областей $\{\text{La}_2\text{S}_3$ (СП *oP20;62*) + $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (СП *hP23;173*)}, $\{\text{CoS}$ (СП *hP4;194*) + La_2SiS_5 (СП *mP32;14*)}, $\{\text{CoS}$ (СП *hP4;194*) + $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (СП *hP23;173*)}, $\{\text{La}_4\text{CoS}_7$ (СП *hP24;173*) + $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (СП *hP23;173*)} і $\{\text{La}_2\text{SiS}_5$ (СП *mP32;14*) + $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (СП *hP23;173*)}.

Переріз $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SiS}_2$ характеризується утворенням двофазних областей $\{\text{Sm}_2\text{S}_3$ (СП *oP20;62*) + $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (СП *hP23;173*)}, $\{\text{CoS}$ (СП *hP4;194*) + $\text{Sm}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$ (СП *hR38;161*)}, $\{\text{CoS}$ (СП *hP4;194*) + $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (СП *hP23;173*)}, і $\{\text{Sm}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$ (СП *hR38;161*) + $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (СП *hP23;173*)}.

Для перерізу $\text{Tb}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SiS}_2$ характерним є утворення двофазних областей $\{\text{Tb}_2\text{S}_3$ (СП *oP20;62*) + $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (СП *hP23;173*)}, $\{\text{CoS}$ (СП *hP4;194*) + $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (СП *hP23;173*)}, $\{\text{SiS}_2$ (СП *oI12;72*) + $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (СП *hP23;173*)} і $\{\text{Tb}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$ (СП *hR38;161*) + $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (СП *hP23;173*)}.

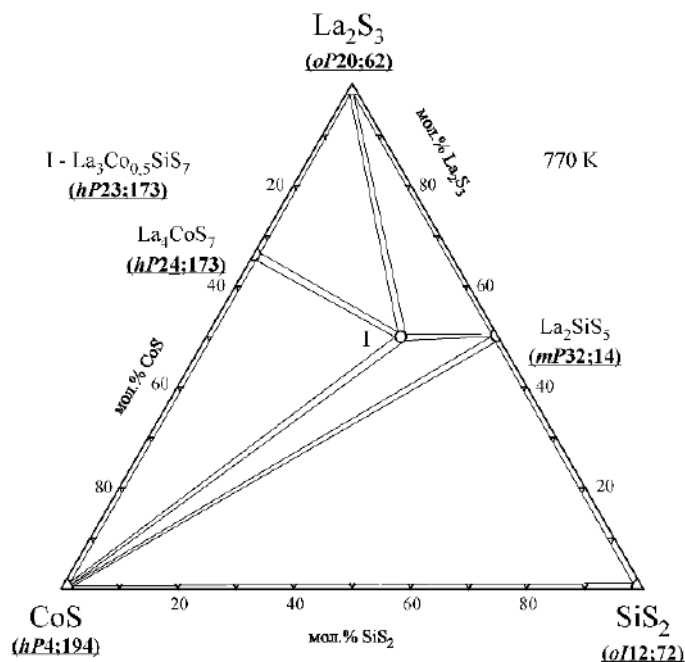


Рисунок 3.3. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SiS}_2$

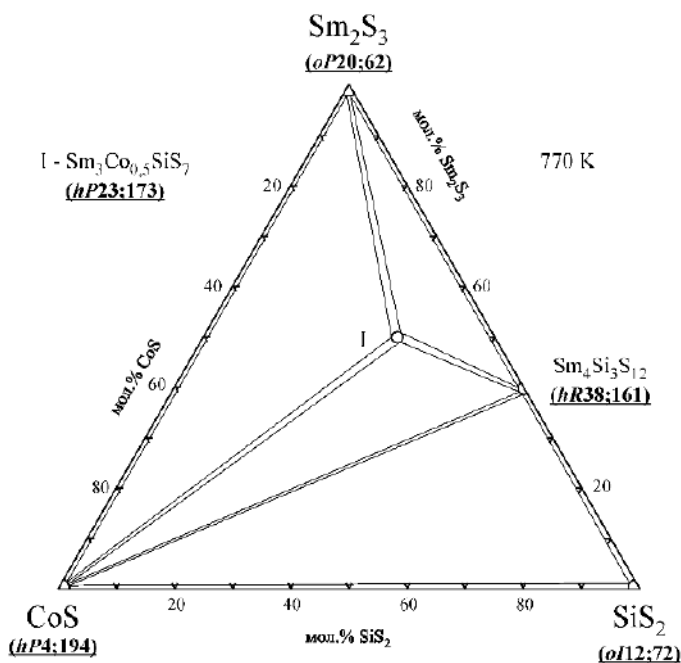


Рисунок 3.4. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SiS}_2$

Для перерізу $\text{Ho}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SiS}_2$ характерним є утворення двофазних областей $\{\text{Ho}_2\text{S}_3$ (СП $mP30;11$) + $\text{Ho}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$ (СП $hP23;173$), $\{\text{CoS}$ (СП $hP4;194$) + $\text{Ho}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$ (СП $hP23;173$), $\{\text{SiS}_2$ (СП $oI12;72$) + $\text{Ho}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$ (СП $hP23;173$) і $\{\text{Ho}_3\text{Si}_{1.25}\text{S}_7$ (СП $hP23;173$) + $\text{Ho}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$ (СП $hP23;173$).

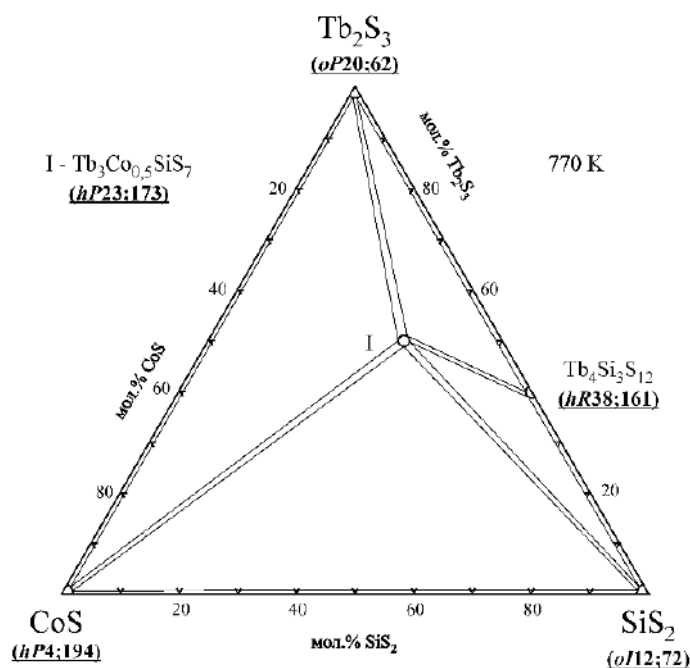


Рисунок 3.5. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Tb_2S_3 - CoS - SiS_2$

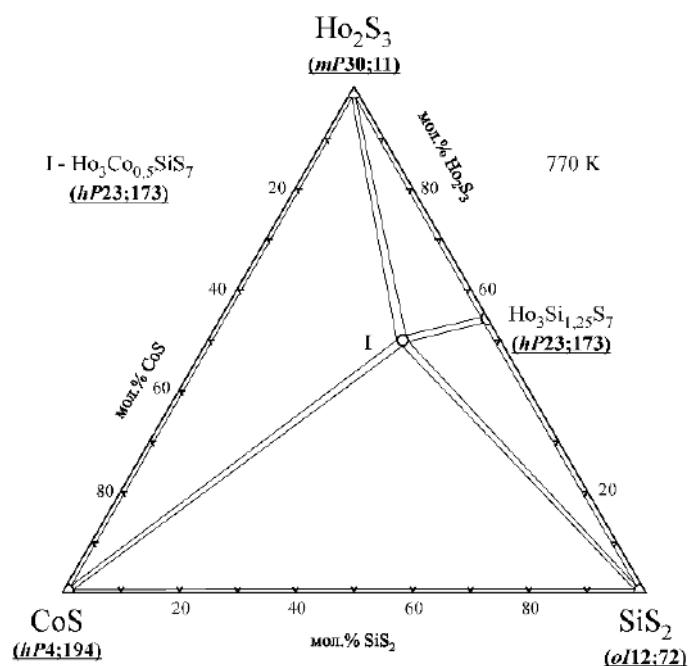


Рисунок 3.6. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Ho_2S_3 - CoS - SiS_2$

Для перерізу $Er_2S_3 - CoS - SiS_2$ характерною є відсутність тернарних сполук та утворення двофазних областей $\{Er_2S_3$ (СП $mP30;11$) + $Er_3Co_{0.5}SiS_7$ (СП $hP23;173$) $\}$, $\{CoS$ (СП $hP4;194$) + $Er_3Co_{0.5}SiS_7$ (СП $hP23;173$) $\}$ і $\{SiS_2$ (СП $oI12;72$) + $Er_3Co_{0.5}SiS_7$ (СП $hP23;173$) $\}$.

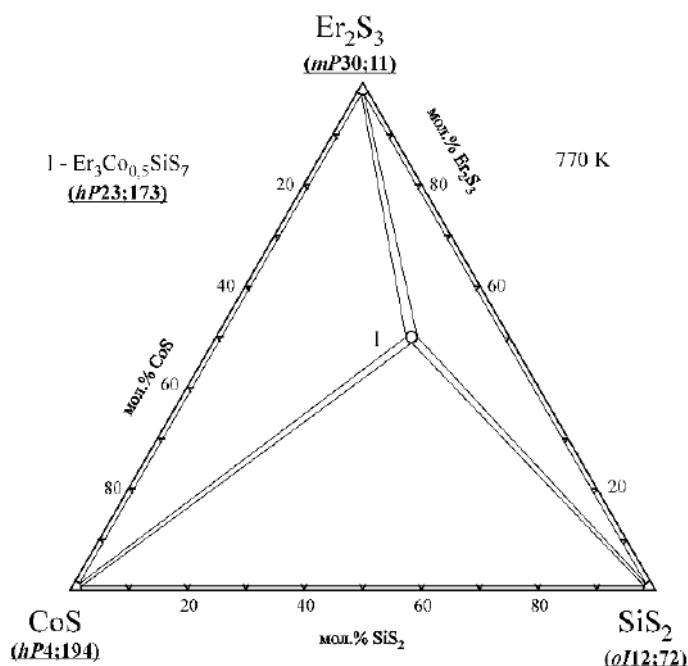


Рисунок 3.7. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SiS}_2$

3.1.2. Ізотермічні перерізи $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SiS}_2$ ($\text{R} - \text{Tb}, \text{Ho}$)

Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{Tb}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SiS}_2$ [171] і $\text{Ho}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SiS}_2$ [171] за температури 770 К представлено на рисунку 3.8 та рисунку 3.9, відповідно.

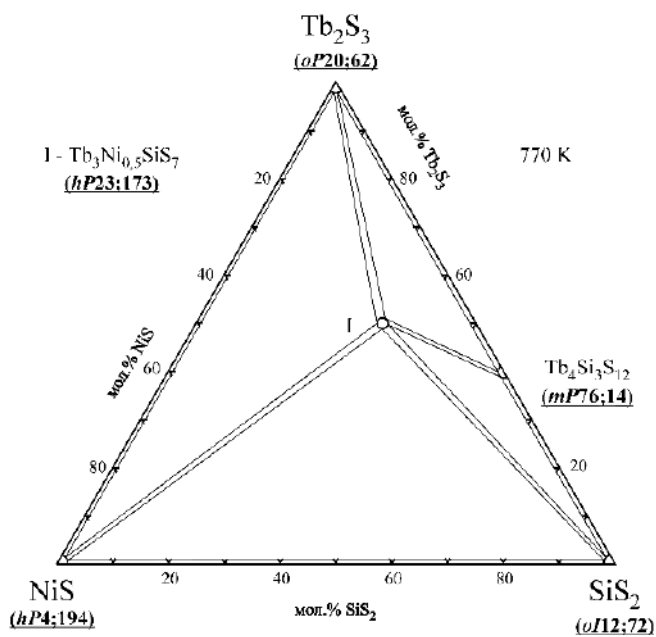


Рисунок 3.8. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Tb}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SiS}_2$

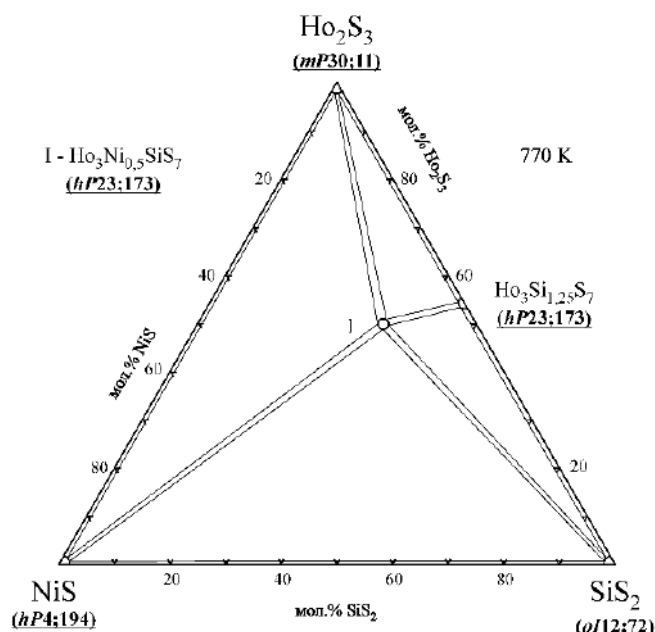


Рисунок 3.9. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Ho}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SiS}_2$

Ці перерізи характеризуються тим, що тетраїрні сполуки $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ і $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ (СП *hP23;173*) перебувають у стані термодинамічної рівноваги із бінарними Tb_2S_3 (СП *oP20;62*), Ho_2S_3 (СП *mP30;11*), NiS (СП *hP4;194*), SiS_2 (СП *oI12;72*) та тернарними $\text{Tb}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$ (СП *mP76;14*) і $\text{Ho}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$ (СП *hP23;173*) сполуками відповідно.

3.1.3. Кристалічна структура сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$

Тетраїрні сполуки стехіометричного складу $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (R – РЗМ) [167], [172 - 175] утворюються у квазіпотрійних системах $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SiS}_2$ при співвідношенні вихідних компонентів 1 : 0,5 : 1 . Кристалічна структура сполук $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ і $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ досліджувалась методом рентгенівської дифракції монокристала, кристалічна структура сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (R – Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho або Er) – методом рентгенівської дифракції порошку (табл. 3.1).

Координати і теплові параметри атомів в структурі сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (R – Y, La, Ce, Pr), $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (R – Nd, Sm, Gd, Tb) і $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (R – Dy, Ho, Er) наведені в табл. 3.2, табл. 3.3 і табл. 3.4, відповідно. Деталі експерименту, теплові параметри зміщення атомів, уточнені в анізотропному наближенні (для

$\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ і $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$) та міжатомні відстані для кристалічних структур $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (СТ $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$, СП $hP24,173$, ПГ $P6_3$) наведені у Додатку Д.

Таблиця 3.1

Параметри елементарних комірок тетраєрних сульфідів

$\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (R – PЗМ)

Сполука	Метод		Параметри комірки			
	⊗ (п)	⊕ (м)	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм ³
$\text{Y}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$	⊗ (п)		0,97833(2)	0,97833(2)	0,56408(2)	0,46756(3)
$\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$		⊕ (м)	1,03121(8)	1,03121(8)	0,57432(6)	0,52891(8)
$\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$	⊗ (п)		1,01283(6)	1,01283(6)	0,57005(4)	0,5064(1)
$\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$	⊗ (п)		1,01977(7)	1,01977(7)	0,57237(5)	0,5155(1)
$\text{Nd}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$	⊗ (п)		1,00772(2)	1,00772(2)	0,56822(1)	0,49972(3)
$\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$	⊗ (п)		0,99747(2)	0,99747(2)	0,56568(1)	0,48742(3)
$\text{Gd}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$	⊗ (п)		0,98964(2)	0,98964(2)	0,56439(2)	0,47871(3)
$\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$		⊕ (м)	0,98263(9)	0,98263(9)	0,56368(6)	0,47135(8)
$\text{Dy}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$	⊗ (п)		0,97874(1)	0,97874(1)	0,56567(1)	0,46928(2)
$\text{Ho}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$	⊗ (п)		0,97135(1)	0,97135(1)	0,56647(1)	0,46287(2)
$\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$	⊗ (п)		0,97056(2)	0,97056(2)	0,56599(2)	0,46173(3)

⊗ (п) – метод порошку;

⊕ (м) – метод монокристала.

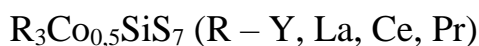
У структурі халькогенідів $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (R – PЗМ) атоми R та сульфуру формують тригональні призми [R 8S] з двома додатковими атомами, атоми Co та сульфуру формують октаедри [Co 6S], атоми Si та сульфуру формують тетраедри [Si 4S].

У призмах відстані між атомами ітрію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Y-S})_{\min} = 0,2719(3)$ нм до $\delta(\text{Y-S})_{\max} = 0,3118(5)$ нм, між атомами лантану та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{La-S})_{\min} = 0,28488(13)$ нм до $\delta(\text{La-S})_{\max} = 0,3123(2)$ нм, між атомами церію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Ce-}$

$S)_{\min} = 0,2793(9)$ нм до $\delta(\text{Ce-S})_{\max} = 0,305(3)$ нм, між атомами празеодиму та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Pr-S})_{\min} = 0,2819(11)$ нм до $\delta(\text{Pr-S})_{\max} = 0,317(2)$ нм, атомами неодиму та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Nd-S})_{\min} = 0,2785(5)$ нм до $\delta(\text{Nd-S})_{\max} = 0,3122(10)$ нм, між атомами самарію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Sm-S})_{\min} = 0,2764(6)$ нм до $\delta(\text{Sm-S})_{\max} = 0,3049(14)$ нм, між атомами гадолінію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Gd-S})_{\min} = 0,2733(5)$ нм до $\delta(\text{Gd-S})_{\max} = 0,3122(9)$ нм, між атомами тербію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Tb-S})_{\min} = 0,2728(2)$ нм до $\delta(\text{Tb-S})_{\max} = 0,3095(3)$ нм, між атомами диспрозію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Dy-S})_{\min} = 0,2696(5)$ нм до $\delta(\text{Dy-S})_{\max} = 0,3107(10)$ нм, між атомами гольмію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Ho-S})_{\min} = 0,2693(4)$ нм до $\delta(\text{Ho-S})_{\max} = 0,3079(6)$ нм, між атомами ербію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Er-S})_{\min} = 0,2720(6)$ нм до $\delta(\text{Er-S})_{\max} = 0,3171(4)$ нм.

Таблиця 3.2

Координати і теплові параметри атомів для сполук



	$\text{Y}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$	$\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$	$\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$	$\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$
R 6c (x, y, z)				
x	0,6432(1)	0,35645(3)	0,6442(2)	0,6422(3)
y	0,8707(1)	0,12323(3)	0,8762(2)	0,8758(3)
z	0,0176(5)	0,46247(12)	0,023(2)	0,015(2)
$B_{130} \times 10^2$ (нм ²)	0,60(3)		1,00(3)	0,99(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)		0,00757(10)		
Co 2a (0, 0, z)				
z	0,2900*	0,7213(8)	0,2900*	0,2900*
$B_{130} \times 10^2$ (нм ²)	0,9(2)		0,9(4)	0,9(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)		0,0065(4)		
Si 2b (x, y, z)				
x	1/3	2/3	1/3	1/3

	Y₃Co_{0,5}SiS₇	La₃Co_{0,5}SiS₇	Ce₃Co_{0,5}SiS₇	Pr₃Ni_{0,5}SiS₇
<i>y</i>	2/3	1/3	2/3	2/3
<i>z</i>	0,4298(10)	0,8785(5)	0,442(3)	0,442(3)
B_{i30}×10² (нм²)	0,9(2)		1,0(5)	0,9(6)
U_{екв}×10² (нм²)		0,0066(5)		
S1 6c (x, y, z)				
<i>x</i>	0,4809(5)	0,15860(14)	0,4822(13)	0,4761(15)
<i>y</i>	0,5850(4)	0,24090(14)	0,5940(10)	0,5904(12)
<i>z</i>	0,2838(7)	0,4748(3)	0,288(2)	0,292(2)
B_{i30}×10² (нм²)	0,59(9)		1,0(2)	1,0(3)
U_{екв}×10² (нм²)		0,0106(2)		
S2 6c (x, y, z)				
<i>x</i>	0,9084(4)	0,59012(16)	0,9165(9)	0,9183(11)
<i>y</i>	0,1589(3)	0,11478(15)	0,1614(9)	0,1593(11)
<i>z</i>	0,0461(7)	0,7404(2)	0,029(5)	0,039(3)
B_{i30}×10² (нм²)	0,34(8)		1,0(2)	1,0(2)
U_{екв}×10² (нм²)		0,0080(3)		
S3 2b (x, y, z)				
<i>x</i>	1/3	2/3	1/3	1/3
<i>y</i>	2/3	1/3	2/3	2/3
<i>z</i>	0,8132(11)	0,2434(4)	0,815(3)	0,784(4)
B_{i30}×10² (нм²)	1,1(2)		1,0(4)	1,0(5)
U_{екв}×10² (нм²)		0,0096(5)		

* - фіксоване значення

У структурах R₃Co_{0,5}SiS₇ (R – PЗМ) відстані між атомами кобальту та сульфору знаходяться в межах від $\delta(\text{Co-S})_{\min} = 0,2551$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\max} = 0,2589$ нм (для **Y₃Co_{0,5}SiS₇**), від $\delta(\text{Co-S})_{\min} = 0,2605(3)$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\max} = 0,2627(3)$ нм (для **La₃Co_{0,5}SiS₇**), від $\delta(\text{Co-S})_{\min} = 0,2575$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\max} =$

0,2642 нм (для $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Co-S})_{\min} = 0,2592$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\max} = 0,2598$ нм (для $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Co-S})_{\min} = 0,2597$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\max} = 0,2612$ нм (для $\text{Nd}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Co-S})_{\min} = 0,2552$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\max} = 0,2581$ нм (для $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Co-S})_{\min} = 0,2491$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\max} = 0,2678$ нм (для $\text{Gd}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Co-S})_{\min} = 0,2551(6)$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\max} = 0,2554(6)$ нм (для $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Co-S})_{\min} = 0,2529$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\max} = 0,2578$ нм (для $\text{Dy}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Co-S})_{\min} = 0,2910$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\max} = 0,2372$ нм (для $\text{Ho}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$) і від $\delta(\text{Co-S})_{\min} = 0,2517$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\max} = 0,2653$ нм (для $\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$).

Таблиця 3.3

Координати і теплові параметри атомів для сполук

$\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$ (R – Nd, Sm, Gd, Tb)

	$\text{Nd}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$	$\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$	$\text{Gd}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$	$\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$
R 6c (x, y, z)				
x	0,6434(1)	0,6435(2)	0,6430(2)	0,22843(4)
y	0,8756(1)	0,8733(1)	0,8723(2)	0,35671(4)
z	0,0157(8)	0,0344(10)	0,9822(9)	0,54393(17)
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)	0,49(2)	0,56(2)	0,64(3)	
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)				0,00860(13)
Co 2a (0, 0, z)				
z	0,2900*	0,2900*	0,2900*	0,2708(16)
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)	0,3(3)	1,00(4)	0,4(4)	
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)				0,0098(10)
Si 2b (x, y, z)				
x	1/3	1/3	1/3	2/3
y	2/3	1/3	2/3	1/3
z	0,4313(15)	0,462(2)	0,381(2)	0,1295(8)
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)	1,1(3)	0,99(4)	1,6(4)	

	Nd₃Co_{0,5}Si₇	Sm₃Co_{0,5}Si₇	Gd₃Co_{0,5}Si₇	Tb₃Co_{0,5}Si₇
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)				0,0065(9)
S1 6c (x, y, z)				
x	0,4771(7)	0,4744(8)	0,479(8)	0,2469(2)
y	0,5894(6)	0,5810(7)	0,5832(7)	0,0891(2)
z	0,2855(10)	0,3039(11)	0,2537(11)	0,5213(6)
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)	0,19(14)	0,88(4)	1,2(2)	
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)				0,0117(5)
S2 6c (x, y, z)				
x	0,9120(5)	0,9133(6)	0,9083(6)	0,4781(3)
y	0,1587(5)	0,1578(6)	0,1575(6)	0,5839(3)
z	0,038(2)	0,045(3)	0,0096(15)	0,2772(4)
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)	0,39(11)	0,89(4)	0,26(13)	
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)				0,0092(5)
S3 2b (x, y, z)				
x	1/3	1/3	1/3	2/3
y	2/3	2/3	2/3	1/3
z	0,815(2)	0,826(2)	0,769(2)	0,7589(8)
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)	1,2(3)	0,95(4)	0,7(3)	
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)				0,0079(8)

* - фіксоване значення

У структурах $R_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$ (R – PЗМ) відстані між атомами силіцію та сульфуру становлять від $\delta(\text{Si-S})_{\text{min}} = 0,2135(4)$ нм до $\delta(\text{Si-S})_{\text{max}} = 0,2163(8)$ нм (для **Y₃Co_{0,5}Si₇**), від $\delta(\text{Si-S})_{\text{min}} = 0,2096(3)$ нм до $\delta(\text{Si-S})_{\text{max}} = 0,21335(17)$ нм (для **La₃Co_{0,5}Si₇**), від $\delta(\text{Si-S})_{\text{min}} = 0,213(2)$ нм до $\delta(\text{Si-S})_{\text{max}} = 0,2168(13)$ нм (для **Ce₃Co_{0,5}Si₇**), від $\delta(\text{Si-S})_{\text{min}} = 0,196(3)$ нм до $\delta(\text{Si-S})_{\text{max}} = 0,2143(15)$ нм (для **Pr₃Co_{0,5}Si₇**), від $\delta(\text{Si-S})_{\text{min}} = 0,2126(6)$ нм до $\delta(\text{Si-S})_{\text{max}} = 0,2181(12)$ нм (для **Nd₃Co_{0,5}Si₇**), від $\delta(\text{Si-S})_{\text{min}} = 0,2062(14)$ нм до $\delta(\text{Si-S})_{\text{max}} = 0,2170(7)$ нм (для

$\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Si-S})_{\min} = 0,2104(7)$ нм до $\delta(\text{Si-S})_{\max} = 0,2186(14)$ нм (для $\text{Gd}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Si-S})_{\min} = 0,2089(6)$ нм до $\delta(\text{Si-S})_{\max} = 0,2130(3)$ нм (для $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Si-S})_{\min} = 0,2196(7)$ нм до $\delta(\text{Si-S})_{\max} = 0,2081(13)$ нм (для $\text{Dy}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Si-S})_{\min} = 0,2054(5)$ нм до $\delta(\text{Si-S})_{\max} = 0,2161(10)$ нм (для $\text{Ho}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$) і від $\delta(\text{Si-S})_{\min} = 0,2055(5)$ нм до $\delta(\text{Si-S})_{\max} = 0,2076(9)$ нм (для $\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$).

Таблиця 3.4

Координати і теплові параметри атомів для сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$ (R – Dy, Ho, Er)

	$\text{Dy}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$	$\text{Ho}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$	$\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$
R 6c (x, y, z)			
x	0,6426(1)	0,3579(1)	0,3592(1)
y	0,8695(1)	0,1331(1)	0,1333(1)
z	0,0088(9)	0,4723(6)	0,4643(9)
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)	0,34(2)	1,05(1)	0,40(3)
Co 2a (0, 0, z)			
z	0,2900*	0,2900*	0,2900*
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)	0,97(3)	0,72(2)	0,77(7)
Si 2b (x, y, z)			
x	1/3	2/3	2/3
y	2/3	1/3	1/3
z	0,434(2)	0,8590(12)	0,868(2)
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)	0,92(3)	1,24(2)	1,02(7)
S1 6c (x, y, z)			
x	0,4826(7)	0,1588(4)	0,1606(6)
y	0,5860(6)	0,2579(3)	0,2542(5)
z	0,2653(11)	0,4943(10)	0,502(1)
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)	0,75(3)	0,76(2)	0,35(6)
S2 6c (x, y, z)			

	Dy₃Co_{0,5}SiS₇	Ho₃Co_{0,5}SiS₇	Er₃Co_{0,5}SiS₇
<i>x</i>	0,9053(5)	0,5805(4)	0,5777(7)
<i>y</i>	0,1538(5)	0,1056(5)	0,1038(7)
<i>z</i>	0,032(2)	0,7374(8)	0,740(1)
$V_{\text{изо}} \times 10^2$ (нм ²)	0,81(3)	0,61(2)	0,45(6)
S3 2b (<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>)			
<i>x</i>	1/3	2/3	2/3
<i>y</i>	2/3	1/3	1/3
<i>z</i>	0,802(2)	0,2405(12)	0,231(2)
$V_{\text{изо}} \times 10^2$ (нм ²)	0,82(3)	0,46(2)	0,68(6)

* - фіксоване значення

Параметри елементарних комірок (рис. 3.10 і рис. 3.11) тетраарних сполук $R_3Co_{0,5}SiS_7$ (*R* – РЗМ), що розраховані на основі масивів монокристалів і порошкових даних, добре узгоджуються між собою.

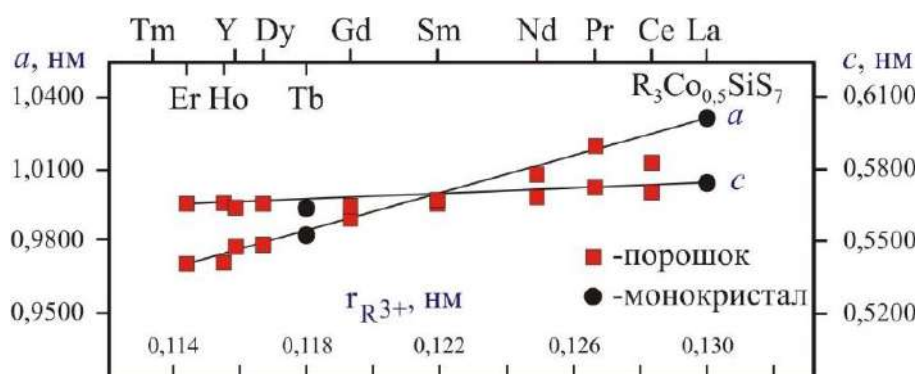


Рисунок 3.10. Параметри *a* і *c* елементарних комірок у структурі сполук

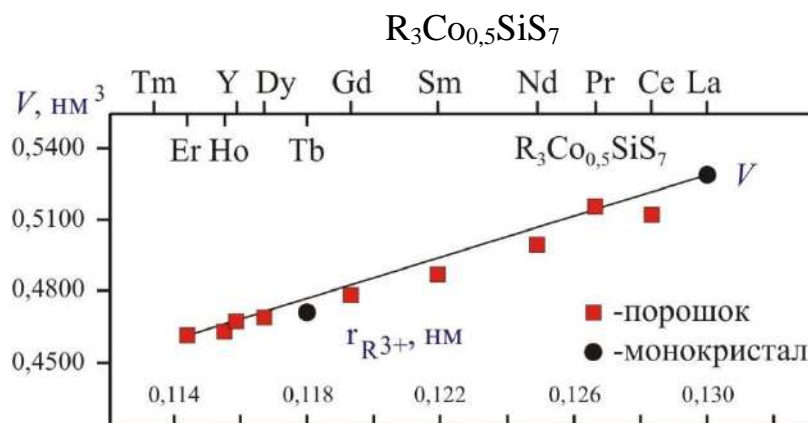


Рисунок 3.11. Об'єми елементарних комірок у структурі сполук $R_3Co_{0,5}SiS_7$

Для серії сполук $R_3Co_{0,5}SiS_7$ із збільшенням радіуса іона R^{3+} [176] параметр елементарної комірки a зростає від 0,97056(2) (для $Er_3Co_{0,5}SiS_7$) до 1,03121(8) нм (для $La_3Co_{0,5}SiS_7$); об'єм елементарної комірки зростає від 0,46173(3) (для $Er_3Co_{0,5}SiS_7$) до 0,57432(6) нм³ (для $La_3Co_{0,5}SiS_7$).

3.1.4. Кристалічна структура сполук $R_3Ni_{0,5}SiS_7$

Тетрарні сполуки $R_3Ni_{0,5}SiS_7$ (R – РЗМ) [173], [175], [177], [178] утворюються у квазіпотрійних системах $R_2S_3 - NiS - SiS_2$. Кристалічна структура тетрарних сульфідів $R_3Ni_{0,5}SiS_7$ (R – РЗМ) досліджувалась методом рентгенівської дифракції порошку (табл. 3.5). Теоретичні, експериментальні та різницеві профілі дифрактограм сполук $R_3Ni_{0,5}SiS_7$ та міжатомні відстані у їх структурі наведено у Додатку Д.

Таблиця 3.5

Параметри елементарних комірок тетрарних сульфідів

$R_3Ni_{0,5}SiS_7$ (R – Y, La, Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Ho і Er)

Сполука	Параметри комірки			
	a , нм	b , нм	c , нм	V , нм ³
$Y_3Ni_{0,5}SiS_7$	0,97643(4)	0,97643(4)	0,56377(4)	0,46549(8)
$La_3Ni_{0,5}SiS_7$	1,02830(6)	1,02830(6)	0,57412(4)	0,5257(1)
$Ce_3Ni_{0,5}SiS_7$	1,01860(5)	1,01860(5)	0,57151(4)	0,51353(8)
$Pr_3Ni_{0,5}SiS_7$	1,01146(3)	1,01146(3)	0,57004(3)	0,50505(6)
$Sm_3Ni_{0,5}SiS_7$	0,99599(8)	0,99599(8)	0,56583(5)	0,4861(1)
$Tb_3Ni_{0,5}SiS_7$	0,98056(5)	0,98056(5)	0,56476(5)	0,47026(9)
$Dy_3Ni_{0,5}SiS_7$	0,97696(1)	0,97696(1)	0,56950(1)	0,47074(3)
$Ho_3Ni_{0,5}SiS_7$	0,97293(1)	0,97293(1)	0,56740(1)	0,46514(2)
$Er_3Ni_{0,5}SiS_7$	0,96746(7)	0,96746(7)	0,56572(5)	0,4586(1)

Координати і теплові параметри атомів в структурі сполук $R_3Ni_{0,5}SiS_7$ ($R - Y, La, Ce$), $R_3Ni_{0,5}SiS_7$ ($R - Pr, Sm, Tb$) і $R_3Ni_{0,5}SiS_7$ ($R - Dy, Ho, Er$) наведені в табл. 3.6, табл. 3.7 і табл. 3.8, відповідно.

Таблиця 3.6

Координати і теплові параметри атомів для сполук $R_3Ni_{0,5}SiS_7$ ($R - Y, La, Ce$)

	$Y_3Ni_{0,5}SiS_7$	$La_3Ni_{0,5}SiS_7$	$Ce_3Ni_{0,5}SiS_7$
R 6c (x, y, z)			
x	0,6439(2)	0,6435(2)	0,6442(2)
y	0,8701(2)	0,8754(2)	0,8763(2)
z	0,0141(10)	0,0162(15)	0,0125(11)
$B_{i30} \times 10^2$ (нм ²)	1,00(4)	0,93(4)	1,00(3)
Ni 2a (0, 0, z)			
z	0,2900*	0,2900*	0,2900*
$B_{i30} \times 10^2$ (нм ²)	1,2(4)	0,8(5)	1,0(4)
Si 2b (x, y, z)			
x	1/3	1/3	1/3
y	2/3	2/3	2/3
z	0,427(2)	0,445(3)	0,433(3)
$B_{i30} \times 10^2$ (нм ²)	0,9(3)	1,1(5)	0,8(4)
S1 6c (x, y, z)			
x	0,4775(9)	0,4141(12)	0,4759(11)
y	0,5792(7)	0,8849(10)	0,5875(9)
z	0,2773(13)	0,291(2)	0,292(2)
$B_{i30} \times 10^2$ (нм ²)	0,94(15)	1,1(3)	0,9(2)
S2 6c (x, y, z)			
x	0,9087(7)	0,8444(9)	0,9184(8)
y	0,1523(7)	0,7595(9)	0,1598(8)
z	0,0402(14)	0,030(4)	0,042(2)

	Y₃Ni_{0,5}Si₇	La₃Ni_{0,5}Si₇	Ce₃Ni_{0,5}Si₇
B_{ізо}×10² (нм²)	1,04(13)	1,0(2)	1,0(2)
S3 2b (x, y, z)			
<i>x</i>	1/3	1/3	1/3
<i>y</i>	2/3	2/3	2/3
<i>z</i>	0,804(2)	0,782(3)	0,795(3)
B_{ізо}×10² (нм²)	1,1(3)	0,9(4)	1,1(3)

* - фіксоване значення

Таблиця 3.7

Координати і теплові параметри атомів для сполук R₃Ni_{0,5}Si₇ (R – Pr, Sm, Tb)

	Pr₃Ni_{0,5}Si₇	Sm₃Ni_{0,5}Si₇	Tb₃Ni_{0,5}Si₇
R 6c (x, y, z)			
<i>x</i>	0,6441(2)	0,6433(3)	0,6414(3)
<i>y</i>	0,8750(2)	0,8716(3)	0,8682(3)
<i>z</i>	0,0161(14)	0,012(2)	0,067(2)
B_{ізо}×10² (нм²)	0,99(3)	0,91(5)	0,72(6)
Ni 2a (0, 0, z)			
<i>z</i>	0,2900*	0,2900*	0,2900*
B_{ізо}×10² (нм²)	0,8(8)	1,1(7)	1,02(13)
Si 2b (x, y, z)			
<i>x</i>	1/3	1/3	1/3
<i>y</i>	2/3	2/3	2/3
<i>z</i>	0,430(3)	0,435(4)	0,464(4)
B_{ізо}×10² (нм²)	0,9(5)	0,8(7)	1,00(13)
S1 6c (x, y, z)			
<i>x</i>	0,4717(12)	0,478(2)	0,479(2)
<i>y</i>	0,5800(9)	0,5856(14)	0,585(2)
<i>z</i>	0,279(2)	0,282(3)	0,334(3)

	Pr₃Ni_{0,5}SiS₇	Sm₃Ni_{0,5}SiS₇	Tb₃Ni_{0,5}SiS₇
B_{ізо}×10² (нм²)	1,0(2)	0,8(3)	0,53(12)
S2 6c (x, y, z)			
<i>x</i>	0,9142(9)	0,9149(13)	0,9045(13)
<i>y</i>	0,1570(9)	0,1553(12)	0,1562(13)
<i>z</i>	0,036(3)	0,027(5)	0,088(4)
B_{ізо}×10² (нм²)	1,0(2)	1,0(2)	0,39(12)
S3 2b (x, y, z)			
<i>x</i>	1/3	1/3	1/3
<i>y</i>	2/3	2/3	2/3
<i>z</i>	0,795(3)	0,803(4)	0,831(4)
B_{ізо}×10² (нм²)	1,0(4)	1,3(6)	0,87(12)

* - фіксоване значення

Таблиця 3.8

Координати і теплові параметри атомів для сполук R₃Ni_{0,5}SiS₇ (R – Dy, Ho, Er)

	Dy₃Ni_{0,5}SiS₇	Ho₃Ni_{0,5}SiS₇	Er₃Ni_{0,5}SiS₇
R 6c (x, y, z)			
<i>x</i>	0,6415(1)	0,64154(9)	0,6422(2)
<i>y</i>	0,8676(1)	0,86681(9)	0,8662(2)
<i>z</i>	0,0036(8)	0,0715(6)	0,0110(11)
B_{ізо}×10² (нм²)	0,25(2)	1,10(1)	0,93(14)
Ni 2a (0, 0, z)			
<i>z</i>	0,2900*	0,2900*	0,2900*
B_{ізо}×10² (нм²)	1,10(3)	1,09(2)	0,8(5)
Si 2b (x, y, z)			
<i>x</i>	1/3	1/3	1/3
<i>y</i>	2/3	2/3	2/3
<i>z</i>	0,433(2)	0,4533(12)	0,406(3)

	Dy₃Ni_{0,5}SiS₇	Ho₃Ni_{0,5}SiS₇	Er₃Ni_{0,5}SiS₇
B_{i30}×10² (нм²)	0,99(3)	0,99(2)	0,9(5)
S1 6c (x, y, z)			
<i>x</i>	0,4777(8)	0,4762(5)	0,4817(13)
<i>y</i>	0,5800(7)	0,5849(4)	0,5812(10)
<i>z</i>	0,2843(11)	0,3333(8)	0,283(2)
B_{i30}×10² (нм²)	0,79(3)	0,46(2)	1,2(2)
S2 6c (x, y, z)			
<i>x</i>	0,9123(6)	0,9038(4)	0,9068(8)
<i>Y</i>	0,1631(6)	0,1583(3)	0,1544(8)
<i>z</i>	0,0361(14)	0,0942(10)	0,044(2)
B_{i30}×10² (нм²)	0,98(3)	0,81(2)	0,9(2)
S3 2b (x, y, z)			
<i>x</i>	1/3	1/3	1/3
<i>y</i>	2/3	2/3	2/3
<i>z</i>	0,780(2)	0,8392(13)	0,790(3)
B_{i30}×10² (нм²)	1,10(3)	0,92(2)	0,9(4)

* - фіксоване значення

У структурі халькогенідів R₃Ni_{0,5}SiS₇ (R – PЗМ) атоми R та сульфуру формують тригональні призми [R 8S] з двома додатковими атомами, атоми Ni та сульфуру формують октаедри [Ni 6S], атоми Si та сульфуру формують тетраедри [Si 4S]. У призмах відстані між атомами ітрію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Y-S)_{\min} = 0,2679(7)$ нм до $\delta(Y-S)_{\max} = 0,3119(10)$ нм, між атомами лантану та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(La-S)_{\min} = 0,2839(9)$ нм до $\delta(La-S)_{\max} = 0,313(2)$ нм, між атомами церію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Ce-S)_{\min} = 0,2800(8)$ нм до $\delta(Ce-S)_{\max} = 0,3192(12)$ нм, між атомами празеодиму та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Pr-S)_{\min} = 0,2792(12)$ нм до $\delta(Pr-S)_{\max} = 0,313(2)$ нм, між атомами самарію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Sm-S)_{\min} = 0,2742(13)$ нм до $\delta(Sm-S)_{\max} = 0,309(3)$ нм,

між атомами тербію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Tb-S})_{\min} = 0,2713(12)$ нм до $\delta(\text{Tb-S})_{\max} = 0,309(2)$ нм, між атомами диспрозію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Dy-S})_{\min} = 0,2688(6)$ нм до $\delta(\text{Dy-S})_{\max} = 0,3168(9)$ нм, між атомами гольмію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Ho-S})_{\min} = 0,2708(3)$ нм до $\delta(\text{Ho-S})_{\max} = 0,3096(7)$ нм, між атомами ербію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Er-S})_{\min} = 0,2689(8)$ нм до $\delta(\text{Er-S})_{\max} = 0,3158(12)$ нм.

Відстані між атомами нікелю та сульфуру у структурах $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$ (R – РЗМ) мають величину $\delta(\text{Ni-S})_{\min} \approx \delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2513$ нм (для $\text{Y}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$), знаходяться в межах від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2572$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2837$ нм (для $\text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$), $\delta(\text{Ni-S})_{\min} \approx \delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2590$ нм (для $\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$), знаходяться в межах від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2574$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2598$ нм (для $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2495$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2575$ нм (для $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2440$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2737$ нм (для $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2569$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2594$ нм (для $\text{Dy}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2434$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2770$ нм (для $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2515$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2541$ нм (для $\text{Er}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$).

Відстані між атомами силіцію та сульфуру у структурах $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$ (R – РЗМ) становлять від $\delta(\text{Si-S})_{\min} = 0,2123(15)$ нм до $\delta(\text{Si-S})_{\max} = 0,2150(9)$ нм (для $\text{Y}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Si-S})_{\min} = 0,193(2)$ нм до $\delta(\text{Si-S})_{\max} = 0,2157(12)$ нм (для $\text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Si-S})_{\min} = 0,2070(2)$ нм до $\delta(\text{Si-S})_{\max} = 0,2141(11)$ нм (для $\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Si-S})_{\min} = 0,2080(2)$ нм до $\delta(\text{Si-S})_{\max} = 0,2166(12)$ нм (для $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Si-S})_{\min} = 0,2080(3)$ нм до $\delta(\text{Si-S})_{\max} = 0,2150(2)$ нм (для $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Si-S})_{\min} = 0,207(3)$ нм до $\delta(\text{Si-S})_{\max} = 0,210(2)$ нм (для $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Si-S})_{\min} = 0,1979(14)$ нм до $\delta(\text{Si-S})_{\max} = 0,2149(9)$ нм (для $\text{Dy}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Si-S})_{\min} = 0,2034(5)$ нм до $\delta(\text{Si-S})_{\max} = 0,2190(10)$ нм (для $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$), від $\delta(\text{Si-S})_{\min} = 0,2100(11)$ нм до $\delta(\text{Si-S})_{\max} = 0,2170(2)$ нм (для $\text{Er}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$).

Параметри елементарних комірок у структурі тетрарних сполук $R_3Co_{0,5}SiS_7$ (R – РЗМ), що розраховані на основі масивів порошкових даних, представлено на (рис. 3.12) і (рис. 3.13).

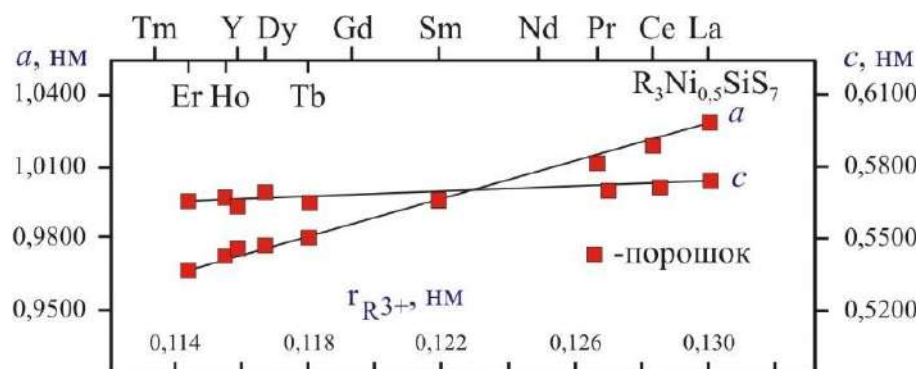


Рисунок 3.12. Параметри a і c елементарних комірок у структурі сполук

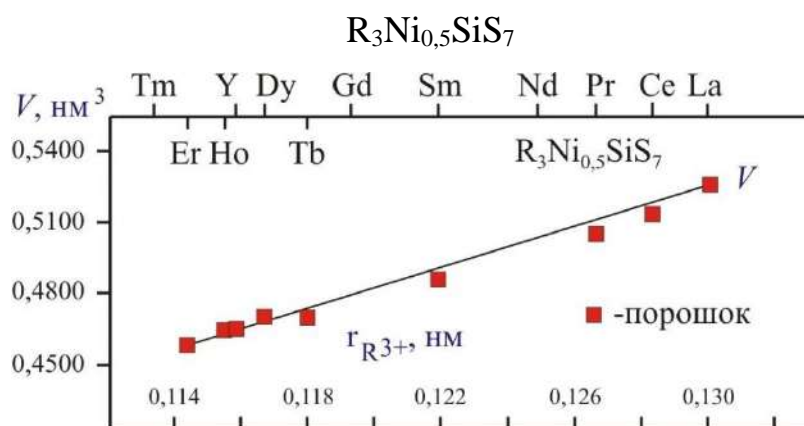


Рисунок 3.13. Об'єми елементарних комірок у структурі сполук $R_3Ni_{0,5}SiS_7$

Для серії сполук $R_3Ni_{0,5}SiS_7$ із збільшенням радіуса іона R^{3+} [18] параметр елементарної комірки a зростає від 0,96746(7) (для $Er_3Ni_{0,5}SiS_7$) до 1,02830(6) нм (для $La_3Ni_{0,5}SiS_7$); параметр c зростає від 0,56572(5) (для $Er_3Ni_{0,5}SiS_7$) до 0,57412(4) нм (для $La_3Ni_{0,5}SiS_7$); об'єм елементарної комірки зростає від 0,4586(1) (для $Er_3Ni_{0,5}SiS_7$) до 0,5257(1) нм³ (для $La_3Ni_{0,5}SiS_7$).

3.2. Системи $R_2S_3 - MeS - GeS_2$ ($Me - Mn, Fe, Co, Ni$)

Ізотермічні перерізи, що побудовані для квазіпотрійних систем $R_2S_3 - CoS - GeS_2$ ($R - Y, Pr, Ho, Er$) [179 - 182] та $R_2S_3 - NiS - GeS_2$ ($R - Y, La, Pr, Er$) [183 - 186] за температури 770 К, представляють собою один із можливих

перерізів концентраційних тетраедрів R – Me – Ge – S (Me – Mn, Fe, Co, Ni) (рис. 3.14). Системи R_2S_3 – MeS – GeS_2 (Me – Mn, Fe, Co, Ni) характеризуються утворенням тетрарних сполук $R_3Me_{0,5}GeS_7$ (Me – Mn, Fe, Co, Ni), кристалічна структура яких належить до структурного типу $La_3Mn_{0,5}SiS_7$.

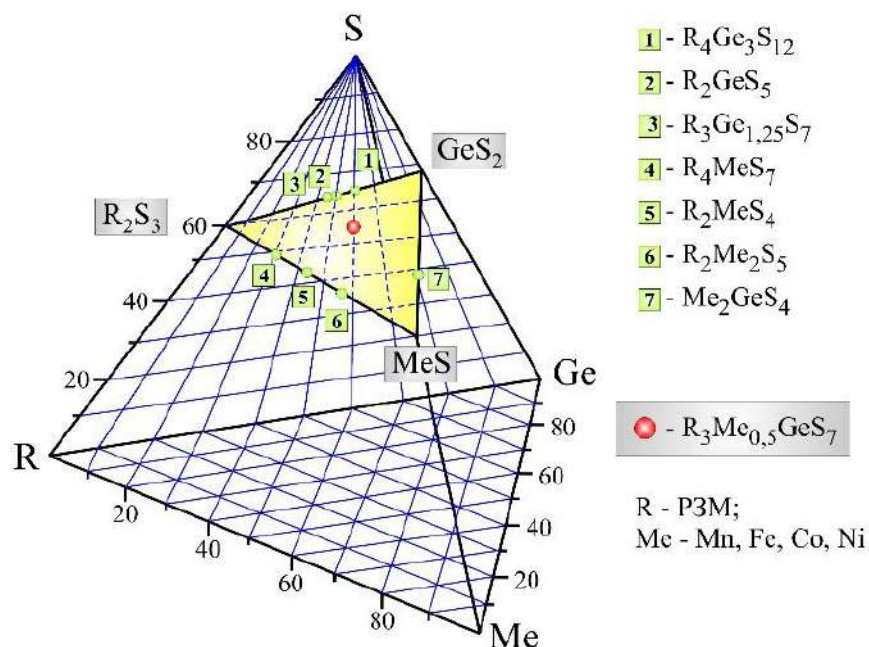


Рисунок. 3.14. Сульфіди у системах R – Me – Ge – S на перерізі R_2S_3 – MeS – GeS_2 (R – PЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni)

При переході від силіцій- до германійвмісних систем зменшується кількість тернарних сполук, що утворюються у квазібінарних системах. Це зменшення є причиною того, що у відповідних квазіпотрійних системах спостерігається зменшення кількості можливих варіантів фазових рівноваг.

3.2.1. Ізотермічні перерізи R_2S_3 – CoS – GeS_2 (R – Y, Pr, Ho, Er)

Ізотермічні перерізи діаграм стану систем R_2S_3 – CoS – GeS_2 (R – Y, Pr, Ho, Er) за температури 770 К представлено на рисунках 3.15 - 3.18.

Для ізотермічного перерізу Y_2S_3 – CoS – GeS_2 характерним є утворення чотирьох двофазних областей: $\{Y_2S_3$ (СП $mP30;11$) + $Y_3Co_{0,5}GeS_7$ (СП $hP23;173$)}, $\{CoS$ (СП $hP4;194$) + $Y_3Co_{0,5}GeS_7$ (СП $hP23;173$)}, $\{GeS_2$ (СП $mP48;14$) + $Y_3Co_{0,5}GeS_7$ (СП $hP23;173$)} і $\{Y_3Ge_{1,25}S_7$ (СП $hP23;173$) + $Y_3Co_{0,5}GeS_7$ (СП $hP23;173$)}.

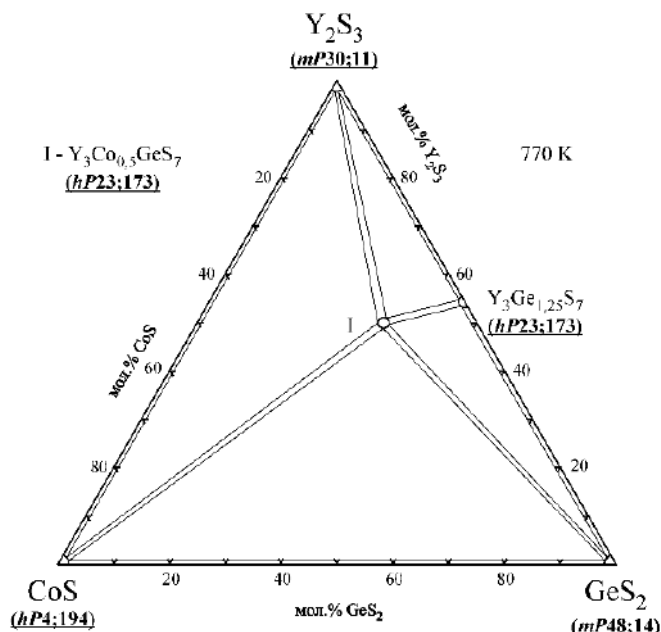


Рисунок 3.15. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Y_2S_3 - CoS - GeS_2$

Ізотермічний переріз $Pr_2S_3 - CoS - GeS_2$ характеризується тим, що тетрарна сполука $Pr_3Co_{0.5}GeS_7$ (СП *hP23;173*) перебуває у стані термодинамічної рівноваги із бінарними Pr_2S_3 (СП *oP20;62*), CoS (СП *hP4;194*), GeS_2 (СП *mP48;14*) та тернарними $Pr_4Ge_3S_{12}$ (СП *hR38;161*) і $Pr_3Ge_{1.25}S_7$ (СП *hP23;173*) сполуками відповідно.

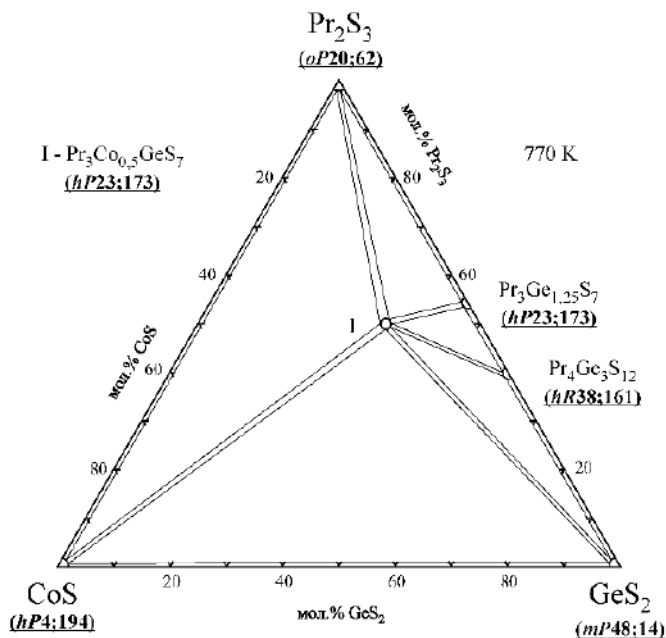


Рисунок 3.16. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Pr_2S_3 - CoS - GeS_2$

Для перерізу $Ho_2S_3 - CoS - GeS_2$ характерним є утворення двофазних областей: $\{Ho_2S_3$ (СП *mP30;11*) + $Ho_3Co_{0.5}GeS_7$ (СП *hP23;173*), $\{CoS$

(СП *hP4*;194) + $\text{Ho}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ (СП *hP23*;173)}, $\{\text{GeS}_2$ (СП *mP48*;14) + $\text{Ho}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ (СП *hP23*;173)} і $\{\text{Ho}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СП *hP23*;173) + $\text{Ho}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ (СП *hP23*;173)}.

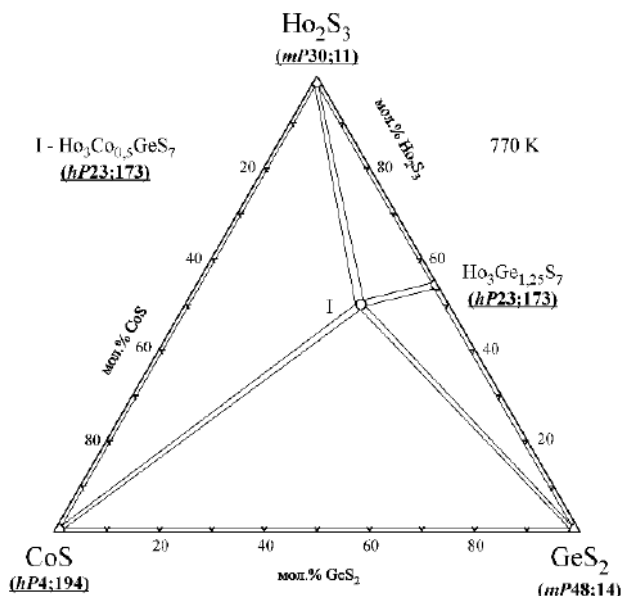


Рисунок 3.17. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Ho}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{GeS}_2$

У системі $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{GeS}_2$ тетрарна сполука $\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ із вихідними компонентами утворює три двофазні області: $\{\text{Er}_2\text{S}_3$ (СП *mP30*;11) + $\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ (СП *hP23*;173)}, $\{\text{CoS}$ (СП *hP4*;194) + $\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ (СП *hP23*;173)} і $\{\text{GeS}_2$ (СП *mP48*;14) + $\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ (СП *hP23*;173)}.

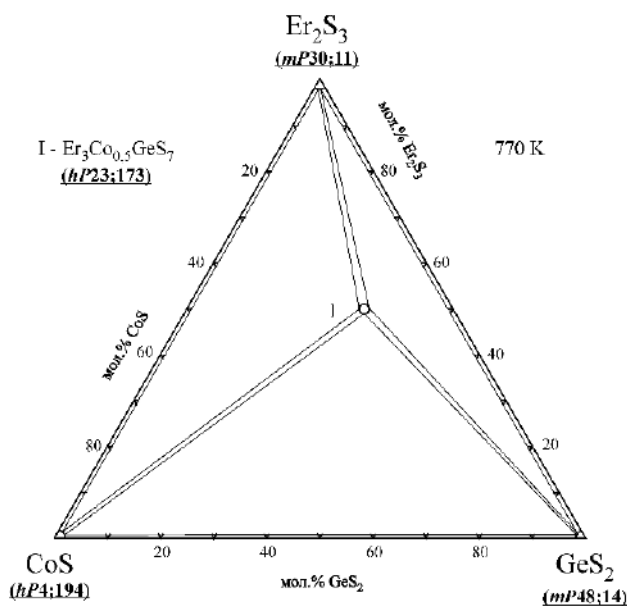


Рисунок 3.18. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{GeS}_2$

3.2.2. Ізотермічні перерізи $R_2S_3 - NiS - GeS_2$ ($R - Y, La, Pr, Er$)

Для систем $R - Ni - Ge - S$ за температури 770 К побудовано чотири ізотермічні перерізи $R_2S_3 - NiS - GeS_2$ ($R - Y, La, Pr, Er$), (рис. 3.19 - 3.22).

Ізотермічний переріз $Y_2S_3 - NiS - GeS_2$ характеризується утворення чотирьох двофазних областей: $\{Y_2S_3$ (СП *mP30*;11) + $Y_3Ni_{0,5}GeS_7$ (СП *hP23*;173)}, $\{NiS$ (СП *hP4*;194) + $Y_3Ni_{0,5}GeS_7$ (СП *hP23*;173)}, $\{GeS_2$ (СП *mP48*;14) + $Y_3Ni_{0,5}GeS_7$ (СП *hP23*;173)}, $\{Y_3Ge_{1,25}S_7$ (СП *hP23*;173) + $Y_3Ni_{0,5}GeS_7$ (СП *hP23*;173)}.

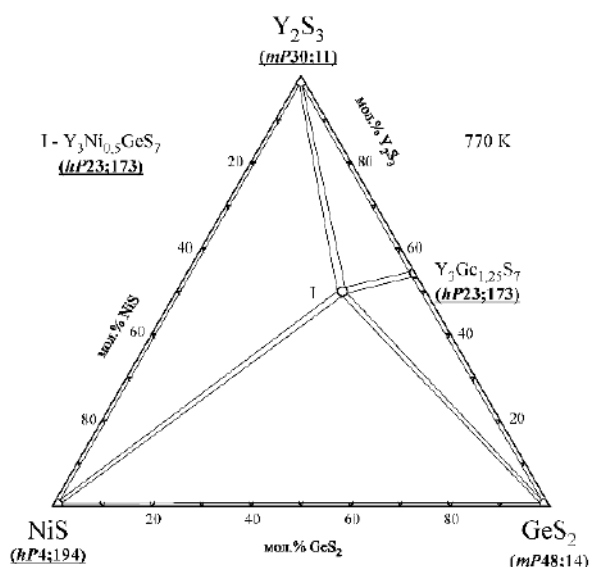


Рисунок 3.19. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Y_2S_3 - NiS - GeS_2$

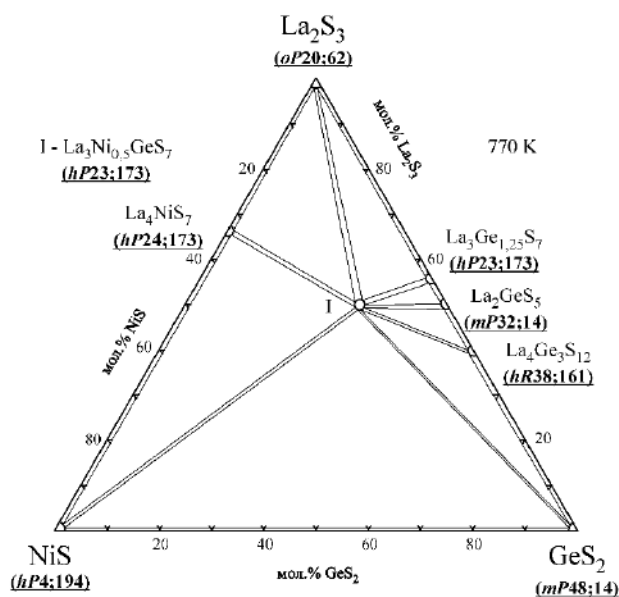


Рисунок 3.20. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $La_2S_3 - NiS - GeS_2$

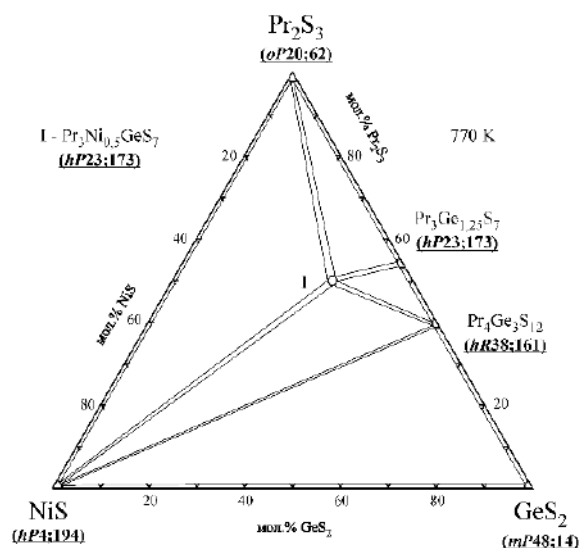


Рисунок 3.21. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{GeS}_2$

За температури відпалу сплавів (770 К) тетрарна сполука $\text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (СП $hP23;173$) перебуває в стані рівноваги із вихідними компонентами квазіпотрійної системи La_2S_3 (СП $oP20;62$) – NiS (СП $hP4;194$) – GeS_2 (СП $mP48;14$) та з тернарними сполуками: La_4NiS_7 (СП $hP24;173$), $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (СП $hR38;161$), La_2GeS_5 (СП $mP32;14$) і $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СП $hP23;173$).

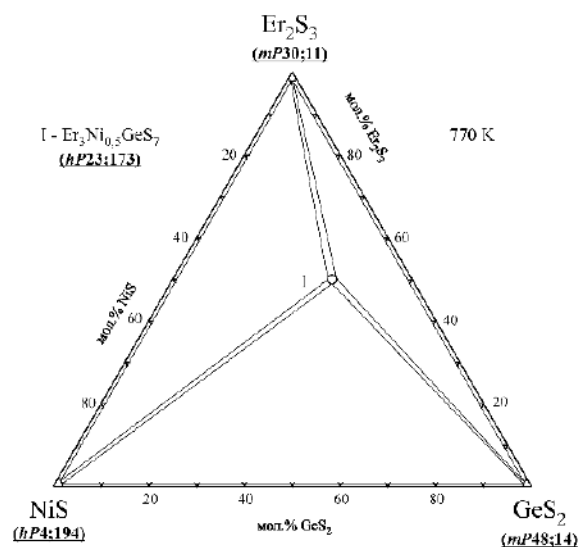


Рисунок 3.22. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{GeS}_2$

За температури відпалу сплавів (770 К) тетрарна сполука $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (СП $hP23;173$) перебуває в стані рівноваги із вихідними компонентами

квазіпотрійної системи Pr_2S_3 (СП *oP20*;62) – NiS (СП *hP4*;194) – GeS_2 (СП *mP48*;14) та з тернарними сполуками $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (СП *hR38*;161) і $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СП *hP23*;173).

Для перерізу Er_2S_3 – NiS – GeS_2 характерною є відсутність тернарних сполук та утворення двофазних областей: $\{\text{Er}_2\text{S}_3$ (СП *mP30*;11) + $\text{Er}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (СП *hP23*;173) $\}$, $\{\text{NiS}$ (СП *hP4*;194) + $\text{Er}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (СП *hP23*;173) $\}$ і $\{\text{GeS}_2$ (СП *mP48*;14) + $\text{Er}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (СП *hP23*;173) $\}$.

3.2.3. Кристалічна структура сполук $\text{R}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$

Кристалічна структура халькогенідів $\text{R}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – PЗМ) досліджувалась методом рентгенівської дифракції монокристала (таблиця 3.9) [187 - 189]. Деталі експерименту, параметри зміщення атомів, уточнені в анізотропному наближенні, та міжатомні відстані для кристалічних структур $\text{R}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$ (СТ $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$, СП *hP24*,173, ПГ *P6_3*) наведені у Додатку Д.

Таблиця 3.9

Параметри елементарних комірок тетрарних сульфідів $\text{R}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – PЗМ)

Сполука	Параметри комірки			
	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм ³
$\text{Y}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$	0,97960(8)	0,97960(8)	0,57484(7)	0,47772(8)
$\text{Ce}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$	1,02636(6)	1,02636(6)	0,57792(5)	0,52723(6)
$\text{Pr}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$	1,01884(6)	1,01884(6)	0,57628(5)	0,51806(6)
$\text{Nd}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$	1,01360(6)	1,01360(6)	0,57504(5)	0,51164(6)
$\text{Sm}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$	0,99766(7)	0,99766(7)	0,57886(5)	0,49896(7)
$\text{Gd}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$	0,99236(9)	0,99236(9)	0,57341(6)	0,48903(8)
$\text{Tb}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$	0,98761(8)	0,98761(8)	0,57168(7)	0,48290(8)
$\text{Dy}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$	0,98168(6)	0,98168(6)	0,57409(5)	0,47913(6)
$\text{Ho}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$	0,97541(7)	0,97541(7)	0,57574(5)	0,47439(6)
$\text{Er}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$	0,96950(7)	0,96950(7)	0,58033(5)	0,47239(6)

Координати і теплові параметри атомів в структурі сполук $R_3Mn_{0,5}GeS_7$ (R – Y, Ce, Pr, Nd), $R_3Mn_{0,5}GeS_7$ (R – Sm, Gd, Tb) і $R_3Mn_{0,5}GeS_7$ (R – Dy, Ho, Er) наведені в табл. 3.10, табл. 3.11 і табл. 3.12, відповідно.

Таблиця 3.10

Координати і теплові параметри атомів для сполук
 $R_3Mn_{0,5}GeS_7$ (R – Y, Ce, Pr, Nd)

	$Y_3Mn_{0,5}GeS_7$	$Ce_3Mn_{0,5}GeS_7$	$Pr_3Mn_{0,5}GeS_7$	$Nd_3Mn_{0,5}GeS_7$
R 6c (x, y, z)				
x	0,35887(6)	0,35708(2)	0,35717(2)	0,35743(2)
y	0,13511(6)	0,12596(2)	0,12677(2)	0,12746(2)
z	0,4599(1)	0,46258(9)	0,46256(9)	0,4625(1)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм^2)	0,0100(1)	0,00785(8)	0,00712(8)	0,00765(7)
Mn 2a ($0, 0, z$)				
z	0,7440(7)	0,7250(6)	0,7267(6)	0,7270(8)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм^2)	0,0125(7)	0,0111(3)	0,0103(4)	0,0104(5)
Ge 2b (x, y, z)				
x	2/3	2/3	2/3	2/3
y	1/3	1/3	1/3	1/3
z	0,8790(1)	0,8797(1)	0,8797(1)	0,8796(1)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм^2)	0,0083(3)	0,0077(1)	0,0069(1)	0,0067(1)
S1 6c (x, y, z)				
x	0,1554(1)	0,1604(1)	0,1603(1)	0,1599(1)
y	0,2533(1)	0,2475(1)	0,2486(1)	0,2491(1)
z	0,4991(3)	0,4770(2)	0,4788(2)	0,4804(3)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм^2)	0,0114(3)	0,0101(1)	0,0094(1)	0,0094(2)
S2 6c (x, y, z)				
x	0,5777(1)	0,5857(1)	0,5848(1)	0,5840(1)
y	0,0977(1)	0,1061(1)	0,1046(1)	0,1035(1)

	$\text{Y}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$	$\text{Ce}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$	$\text{Pr}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$	$\text{Nd}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$
z	0,7202(2)	0,7294(1)	0,7281(1)	0,7269(2)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$	0,0092(3)	0,0087(1)	0,0075(2)	0,0074(2)
S3 2b (x, y, z)				
x	2/3	2/3	2/3	2/3
y	1/3	1/3	1/3	1/3
z	0,2576(4)	0,2558(3)	0,2560(3)	0,2572(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$	0,0093(6)	0,0103(4)	0,0092(4)	0,0093(4)

Таблиця 3.11

Координати і теплові параметри атомів для сполук

 $\text{R}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – Sm, Gd, Tb)

	$\text{Sm}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$	$\text{Gd}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$	$\text{Tb}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$
R 6c (x, y, z)			
x	0,35712(4)	0,35766(4)	0,35808(5)
y	0,13130(4)	0,13117(4)	0,13205(5)
z	0,4607(1)	0,4617(1)	0,4613(2)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$	0,0146(1)	0,0093(1)	0,0072(1)
Mn 2a (0, 0, z)			
z	0,734(1)	0,737(1)	0,736(1)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$	0,024(1)	0,013(1)	0,009(1)
Ge 2b (x, y, z)			
x	2/3	2/3	2/3
y	1/3	1/3	1/3
z	0,8808(2)	0,8793(3)	0,8799(3)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$	0,0086(3)	0,0077(3)	0,0052(5)
S1 6c (x, y, z)			
x	0,1584(2)	0,1582(2)	0,1573(3)
y	0,2523(3)	0,2520(2)	0,2521(3)

	Sm₃Mn_{0,5}GeS₇	Gd₃Mn_{0,5}GeS₇	Tb₃Mn_{0,5}GeS₇
<i>z</i>	0,4894(4)	0,4883(4)	0,4921(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0169(5)	0,0117(4)	0,0087(6)
S2 6c (<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>)			
<i>x</i>	0,5804(2)	0,5804(3)	0,5798(3)
<i>y</i>	0,1006(2)	0,0999(2)	0,0986(3)
<i>z</i>	0,7254(4)	0,7233(4)	0,7209(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0107(4)	0,0082(4)	0,0068(6)
S3 2b (<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>)			
<i>x</i>	2/3	2/3	2/3
<i>y</i>	1/3	1/3	1/3
<i>z</i>	0,2561(6)	0,2581(6)	0,2586(9)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0115(8)	0,0089(7)	0,006(1)

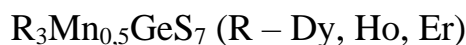
Атоми R та сульфуру у структурі халькогенідів R₃Mn_{0,5}GeS₇ (R – RЗМ) формують тригональні призми [R 8S] з двома додатковими атомами, атоми Mn та сульфуру формують октаедри [Mn 6S], атоми Ge та сульфуру формують тетраедри [Ge 4S].

У призмах відстані між атомами ітрію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Y-S})_{\text{min}} = 0,2722(1)$ нм до $\delta(\text{Y-S})_{\text{max}} = 0,3229(1)$ нм, між атомами церію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Ce-S})_{\text{min}} = 0,28557(9)$ нм до $\delta(\text{Ce-S})_{\text{max}} = 0,3132(1)$ нм, між атомами празеодиму та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Pr-S})_{\text{min}} = 0,28387(9)$ нм до $\delta(\text{Pr-S})_{\text{max}} = 0,3129(1)$ нм, між атомами неодиму та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Nd-S})_{\text{min}} = 0,2822(1)$ нм до $\delta(\text{Nd-S})_{\text{max}} = 0,3130(1)$ нм, між атомами самарію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Sm-S})_{\text{min}} = 0,2772(1)$ нм до $\delta(\text{Sm-S})_{\text{max}} = 0,3195(3)$ нм, між атомами гадолінію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Gd-S})_{\text{min}} = 0,2758(2)$ нм до $\delta(\text{Gd-S})_{\text{max}} = 0,3157(3)$ нм, між атомами тербію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Tb-S})_{\text{min}} = 0,2744(3)$ нм до $\delta(\text{Tb-S})_{\text{max}} = 0,3171(3)$ нм, між атомами диспрозію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Dy-S})_{\text{min}} = 0,2729(1)$ нм до $\delta(\text{Dy-S})_{\text{max}} =$

0,3206(1) нм, між атомами гольмію та знаходяться в межах від $\delta(\text{Ho-S})_{\min} = 0,2712(2)$ нм до $\delta(\text{Ho-S})_{\max} = 0,3252(2)$ нм, між атомами ербію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Er-S})_{\min} = 0,2697(1)$ нм до $\delta(\text{Er-S})_{\max} = 0,3329(1)$ нм.

Таблиця 3.12

Координати і теплові параметри атомів для сполук



	Dy₃Mn_{0,5}GeS₇	Ho₃Mn_{0,5}GeS₇	Er₃Mn_{0,5}GeS₇
R 6c (x, y, z)			
x	0,35852(2)	0,35904(4)	0,35987(3)
y	0,13414(2)	0,13666(4)	0,14030(3)
z	0,4604(1)	0,4592(1)	0,4582(1)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$	0,00748(9)	0,0072(1)	0,0080(1)
Mn 2a (0, 0, z)			
z	0,7423(6)	0,7467(9)	0,7546(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$	0,0085(6)	0,008(1)	0,0085(8)
Ge 2b (x, y, z)			
x	2/3	2/3	2/3
y	1/3	1/3	1/3
z	0,8795(1)	0,8794(3)	0,8801(1)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$	0,0057(2)	0,0056(3)	0,0057(3)
S1 6c (x, y, z)			
x	0,1563(1)	0,1544(3)	0,1518(1)
y	0,2530(1)	0,2534(3)	0,2542(1)
z	0,4962(2)	0,5018(3)	0,5106(2)
$U_{\text{екв}} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$	0,0087(3)	0,0089(4)	0,0085(3)
S2 6c (x, y, z)			
x	0,5780(1)	0,5765(3)	0,5737(1)

	Dy₃Mn_{0,5}GeS₇	Ho₃Mn_{0,5}GeS₇	Er₃Mn_{0,5}GeS₇
<i>y</i>	0,0975(1)	0,0967(3)	0,0952(2)
<i>z</i>	0,7206(2)	0,7194(4)	0,7198(3)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0068(3)	0,0065(4)	0,0067(3)
S3 2b (<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>)			
<i>x</i>	2/3	2/3	2/3
<i>y</i>	1/3	1/3	1/3
<i>z</i>	0,2582(4)	0,2567(6)	0,2566(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0076(5)	0,0075(7)	0,0069(6)

Відстані між атомами мангану та сульфуру у структурах $R_3Mn_{0,5}GeS_7$ (R – РЗМ) становлять від $\delta(Mn-S)_{\min} = 0,2585(3)$ нм до $\delta(Mn-S)_{\max} = 0,2617(3)$ нм (для **Y₃Mn_{0,5}GeS₇**), від $\delta(Mn-S)_{\min} = 0,2652(2)$ нм до $\delta(Mn-S)_{\max} = 0,2665(2)$ нм (для **Ce₃Mn_{0,5}GeS₇**), від $\delta(Mn-S)_{\min} = 0,2643(2)$ нм до $\delta(Mn-S)_{\max} = 0,2656(2)$ нм (для **Pr₃Mn_{0,5}GeS₇**), від $\delta(Mn-S)_{\min} = 0,2631(3)$ нм до $\delta(Mn-S)_{\max} = 0,2652(3)$ нм (для **Nd₃Mn_{0,5}GeS₇**), від $\delta(Mn-S)_{\min} = 0,2619(5)$ нм до $\delta(Mn-S)_{\max} = 0,2654(5)$ нм (для **Sm₃Mn_{0,5}GeS₇**), від $\delta(Mn-S)_{\min} = 0,2614(4)$ нм до $\delta(Mn-S)_{\max} = 0,2620(4)$ нм (для **Gd₃Mn_{0,5}GeS₇**), від $\delta(Mn-S)_{\min} = 0,2587(6)$ нм до $\delta(Mn-S)_{\max} = 0,2624(6)$ нм (для **Tb₃Mn_{0,5}GeS₇**), від $\delta(Mn-S)_{\min} = 0,2591(2)$ нм до $\delta(Mn-S)_{\max} = 0,2615(2)$ нм (для **Dy₃Mn_{0,5}GeS₇**), від $\delta(Mn-S)_{\min} = 0,2577(4)$ нм до $\delta(Mn-S)_{\max} = 0,2610(4)$ нм (для **Ho₃Mn_{0,5}GeS₇**), від $\delta(Mn-S)_{\min} = 0,2573(2)$ нм до $\delta(Mn-S)_{\max} = 0,2612(2)$ нм (для **Er₃Mn_{0,5}GeS₇**).

У структурах $R_3Mn_{0,5}GeS_7$ (R – РЗМ) в межах тетраєдрів [Ge 4S] відстані між атомами германію та сульфуру становлять від $\delta(Ge-S)_{\min} = 0,2176(3)$ нм до $\delta(Ge-S)_{\max} = 0,2176(3)$ нм (для **Y₃Mn_{0,5}GeS₇**), від $\delta(Ge-S)_{\min} = 0,2173(1)$ нм до $\delta(Ge-S)_{\max} = 0,2224(1)$ нм (для **Ce₃Mn_{0,5}GeS₇**), від $\delta(Ge-S)_{\min} = 0,2168(1)$ нм до $\delta(Ge-S)_{\max} = 0,2223(1)$ нм (для **Pr₃Mn_{0,5}GeS₇**), від $\delta(Ge-S)_{\min} = 0,2171(2)$ нм до $\delta(Ge-S)_{\max} = 0,2223(1)$ нм (для **Nd₃Mn_{0,5}GeS₇**), від $\delta(Ge-S)_{\min} = 0,2173(4)$ нм до $\delta(Ge-S)_{\max} = 0,2223(2)$ нм (для **Sm₃Mn_{0,5}GeS₇**), від $\delta(Ge-S)_{\min} = 0,2172(4)$ нм до

$\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2172(4)$ нм (для $\text{Gd}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,2165(5)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2224(3)$ нм (для $\text{Tb}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,2173(2)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2221(1)$ нм (для $\text{Dy}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,2172(4)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2218(2)$ нм (для $\text{Ho}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$). від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,2184(3)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2219(1)$ нм (для $\text{Er}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$).

Параметри елементарних комірок цих сполук, що розраховані на основі масивів монокристальних і порошкових даних, узгоджуються між собою.

Для серії сполук $\text{R}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$ (рис. 3.23 і рис. 3.24) із збільшенням радіуса іона R^{3+} [176] параметр елементарної комірки a зростає від 0,96950(7) (для $\text{Er}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$) до 1,02636(6) нм (для $\text{Ce}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$); параметр c зменшується від 0,58033(5) (для $\text{Er}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$) до 0,57792(5) нм (для $\text{Ce}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$); об'єм елементарної комірки зростає від 0,47239(6) (для $\text{Er}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$) до 0,52723(6) нм³ (для $\text{Ce}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$).

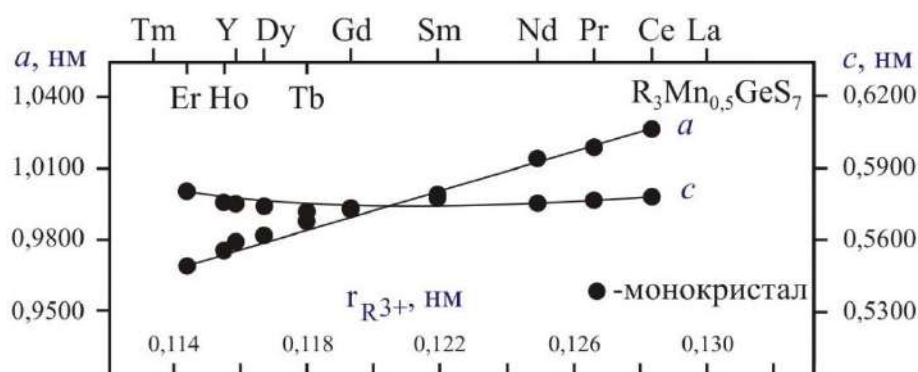


Рисунок 3.23. Параметри a і c елементарних комірок у структурі сполук $\text{R}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$

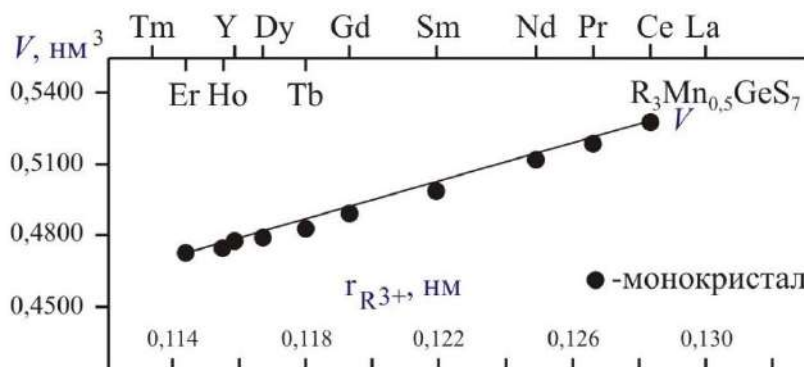


Рисунок 3.24. Об'єми елементарних комірок у структурі сполук $\text{R}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$

3.2.4. Кристалічна структура сполук $R_3Fe_{0,5}GeS_7$

Кристалічна структура тетрарних халькогенідів $R_3Fe_{0,5}GeS_7$ ($R - Pr, Nd$) досліджувалась методом рентгенівської дифракції порошку. Кристалічна структура тетрарних халькогенідів $R_3Fe_{0,5}GeS_7$ ($R - Y, La, Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ і Tm) досліджувалась методом рентгенівської дифракції монокристала (таблиця 3.13). Деталі експерименту, параметри зміщення атомів уточнені в анізотропному наближенні та міжатомні відстані для кристалічних структур $R_3Fe_{0,5}GeS_7$ (СТ $La_3Mn_{0,5}SiS_7$, СП $hP24,173$, ПГ $P6_3$) наведені у Додатку Д, [188], [190], [191].

Таблиця 3.13

Параметри елементарних комірок тетрарних сульфідів $R_3Fe_{0,5}GeS_7$ ($R - PЗМ$)

Сполука	Метод		Параметри комірки			
	⊗ (п)	⊕ (м)	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм ³
$Y_3Fe_{0,5}GeS_7$		⊕ (м)	0,97612(9)	0,97612(9)	0,57758(6)	0,47659(8)
$La_3Fe_{0,5}GeS_7$		⊕ (м)	1,03244(7)	1,03244(7)	0,58132(5)	0,53663(7)
$Ce_3Fe_{0,5}GeS_7$		⊕ (м)	1,02204(8)	1,02204(8)	0,57754(6)	0,52245(8)
$Pr_3Fe_{0,5}GeS_7$	⊗ (п)		1,01549(2)	1,01549(2)	0,57802(2)	0,51621(3)
$Nd_3Fe_{0,5}GeS_7$	⊗ (п)		1,00657(4)	1,00657(4)	0,57684(3)	0,50615(6)
$Sm_3Fe_{0,5}GeS_7$		⊕ (м)	0,9962(1)	0,9962(1)	0,57670(7)	0,49570(9)
$Gd_3Fe_{0,5}GeS_7$		⊕ (м)	0,99068(7)	0,99068(7)	0,57393(5)	0,48782(6)
$Tb_3Fe_{0,5}GeS_7$		⊕ (м)	0,98351(8)	0,98351(8)	0,57481(5)	0,48152(7)
$Dy_3Fe_{0,5}GeS_7$		⊕ (м)	0,97710(8)	0,97710(8)	0,57690(6)	0,47699(7)
$Ho_3Fe_{0,5}GeS_7$		⊕ (м)	0,96948(7)	0,96948(7)	0,57925(6)	0,47149(7)
$Er_3Fe_{0,5}GeS_7$		⊕ (м)	0,96428(6)	0,96428(6)	0,58394(6)	0,47022(6)
$Tm_3Fe_{0,5}GeS_7$		⊕ (м)	0,95653(8)	0,95653(8)	0,58752(7)	0,46553(8)

⊗ (п) – метод порошку; ⊕ (м) – метод монокристала.

Координати і теплові параметри атомів в структурі сполук $R_3Fe_{0,5}GeS_7$ ($R - Y, La, Ce, Pr$), $R_3Fe_{0,5}GeS_7$ ($R - Nd, Sm, Gd, Tb$) і $R_3Fe_{0,5}GeS_7$ ($R - Dy, Ho, Er, Tm$) наведені в табл. 3.14, табл. 3.15 і табл. 3.16, відповідно.

Таблиця 3.14

Координати і теплові параметри атомів для сполук

$R_3Fe_{0,5}GeS_7$ ($R - Y, La, Ce, Pr$)

	$Y_3Fe_{0,5}GeS_7$	$La_3Fe_{0,5}GeS_7$	$Ce_3Fe_{0,5}GeS_7$	$Pr_3Fe_{0,5}GeS_7$
R 6c (x, y, z)				
x	0,35803(5)	0,23023(3)	0,35619(3)	0,3570(2)
y	0,13674(5)	0,35632(3)	0,12676(3)	0,1283(1)
z	0,4585(1)	0,5372(1)	0,4623(1)	0,4601(7)
$U_{\text{крб}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0112(1)	0,0086(1)	0,0091(1)	
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)				0,5
Fe 2a ($0, 0, z$)				
z	0,7505(5)	0,2739(7)	0,725(1)	0,2900*
$U_{\text{крб}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0128(6)	0,0120(4)	0,0127(5)	
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)				0,5
Ge 2b (x, y, z)				
x	2/3	1/3	2/3	2/3
y	1/3	2/3	1/3	1/3
z	0,8797(1)	0,1190(1)	0,8803(1)	0,8836(8)
$U_{\text{крб}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0095(2)	0,0082(2)	0,0083(3)	0,5
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)				
S1 6c (x, y, z)				
x	0,1521(1)	0,2433(1)	0,1574(1)	0,1569(6)
y	0,2501(1)	0,0853(1)	0,2443(1)	0,2465(6)
z	0,5013(2)	0,5239(3)	0,4772(4)	0,474(2)
$U_{\text{крб}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0130(3)	0,0118(2)	0,0119(3)	

	Y₃Fe_{0,5}GeS₇	La₃Fe_{0,5}GeS₇	Ce₃Fe_{0,5}GeS₇	Pr₃Fe_{0,5}GeS₇
B_{i30}×10² (нм²)				0,5
S2 6c (x, y, z)				
<i>x</i>	0,5758(1)	0,4788(1)	0,5845(1)	0,5815(7)
<i>y</i>	0,0966(1)	0,5855(1)	0,1051(1)	0,0984(8)
<i>z</i>	0,7206(2)	0,2667(2)	0,7306(3)	0,726(1)
U_{екв}×10² (нм²)	0,0097(3)	0,0095(3)	0,0098(3)	
B_{i30}×10² (нм²)				0,5
S3 2b (x, y, z)				
<i>x</i>	2/3	1/3	2/3	2/3
<i>y</i>	1/3	2/3	1/3	1/3
<i>z</i>	0,2557(4)	0,7448(4)	0,2549(5)	0,248(2)
U_{екв}×10² (нм²)	0,0103(5)	0,0110(5)	0,0118(6)	
B_{i30}×10² (нм²)				0,5

* - фіксоване значення

Таблиця 3.15

Координати і теплові параметри атомів для сполук

R₃Fe_{0,5}GeS₇ (R – Nd, Sm, Gd, Tb)

	Nd₃Fe_{0,5}GeS₇	Sm₃Fe_{0,5}GeS₇	Gd₃Fe_{0,5}GeS₇	Tb₃Fe_{0,5}GeS₇
R 6c (x, y, z)				
<i>x</i>	0,2292(2)	0,22616(4)	0,35692(3)	0,35724(3)
<i>y</i>	0,3577(3)	0,35682(3)	0,13171(3)	0,13341(3)
<i>z</i>	0,5220(12)	0,5384(1)	0,4614(1)	0,4614(1)
U_{екв}×10² (нм²)		0,0132(1)	0,00830(9)	0,00806(9)
B_{i30}×10² (нм²)	0,5			
Fe 2a (0, 0, z)				
<i>z</i>	0,2900*	0,267(1)	0,7384(9)	0,7454(6)
U_{екв}×10² (нм²)		0,0234(9)	0,0116(8)	0,0091(7)

	Nd₃Fe_{0,5}GeS₇	Sm₃Fe_{0,5}GeS₇	Gd₃Fe_{0,5}GeS₇	Tb₃Fe_{0,5}GeS₇
B_{i30}×10² (HM²)	0,5			
Ge 2b (x, y, z)				
<i>x</i>	1/3	1/3	2/3	2/3
<i>y</i>	2/3	2/3	1/3	1/3
<i>z</i>	0,1082(13)	0,1196(2)	0,8799(1)	0,8810(1)
U_{екв}×10² (HM²)		0,0092(3)	0,0069(3)	0,0067(2)
B_{i30}×10² (HM²)	0,5			
S1 6c (x, y, z)				
<i>x</i>	0,2505(9)	0,2502(2)	0,1558(1)	0,1542(1)
<i>y</i>	0,0911(10)	0,0923(1)	0,2489(1)	0,2492(1)
<i>z</i>	0,513(3)	0,5134(4)	0,4893(3)	0,4948(3)
U_{екв}×10² (HM²)		0,0171(4)	0,0102(3)	0,0100(3)
B_{i30}×10² (HM²)	0,5			
S2 6c (x, y, z)				
<i>x</i>	0,491(2)	0,4802(2)	0,5796(2)	0,5780(1)
<i>y</i>	0,5884(12)	0,5808(2)	0,0990(2)	0,0980(1)
<i>z</i>	0,268(2)	0,2745(3)	0,7239(3)	0,7231(2)
U_{екв}×10² (HM²)		0,0113(4)	0,0083(3)	0,0076(3)
B_{i30}×10² (HM²)	0,5			
S3 2b (x, y, z)				
<i>x</i>	1/3	1/3	2/3	2/3
<i>y</i>	2/3	2/3	1/3	1/3
<i>z</i>	0,721(3)	0,7432(5)	0,2580(5)	0,2583(4)
U_{екв}×10² (HM²)		0,0104(6)	0,0084(6)	0,0087(5)
B_{i30}×10² (HM²)	0,5			

* - фіксоване значення

Таблиця 3.16

Координати і теплові параметри атомів для сполук

 $R_3Fe_{0,5}GeS_7$ (R – Dy, Ho, Er, Tm)

	Dy₃Fe_{0,5}GeS₇	Ho₃Fe_{0,5}GeS₇	Er₃Fe_{0,5}GeS₇	Tm₃Fe_{0,5}GeS₇
R 6c (x, y, z)				
x	0,22174(3)	0,35835(9)	0,35919(5)	0,36007(6)
y	0,35771(3)	0,1389(1)	0,14282(5)	0,14677(6)
z	0,5403(1)	0,4586(3)	0,4571(1)	0,4562(2)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,00876(9)	0,0085(3)	0,0091(1)	0,0116(1)
Fe 2a (0, 0, z)				
z	0,2497(7)	0,755(1)	0,7643(9)	0,770(1)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0127(9)	0,012(3)	0,011(1)	0,010(1)
Ge 2b (x, y, z)				
x	1/3	2/3	2/3	2/3
y	2/3	1/3	1/3	1/3
z	0,1199(1)	0,8803(6)	0,8799(3)	0,8813(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0063(3)	0,0072(8)	0,0067(5)	0,0084(6)
S1 6c (x, y, z)				
x	0,2499(1)	0,1523(7)	0,1482(4)	0,1444(4)
y	0,0970(1)	0,2515(7)	0,2510(4)	0,2504(4)
z	0,5004(3)	0,5058(8)	0,5154(4)	0,5234(6)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0103(4)	0,010(1)	0,0108(7)	0,0125(7)
S2 6c (x, y, z)				
x	0,4795(1)	0,5742(7)	0,5715(4)	0,5685(4)
y	0,5760(1)	0,0953(7)	0,0944(4)	0,0933(4)
z	0,2780(3)	0,7211(9)	0,7207(5)	0,7206(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0076(3)	0,008(1)	0,0070(6)	0,0090(7)
S3 2b (x, y, z)				

	Dy₃Fe_{0,5}GeS₇	Ho₃Fe_{0,5}GeS₇	Er₃Fe_{0,5}GeS₇	Tm₃Fe_{0,5}GeS₇
<i>x</i>	1/3	2/3	2/3	2/3
<i>y</i>	2/3	1/3	1/3	1/3
<i>z</i>	0,7426(5)	0,256(1)	0,2548(8)	0,2530(9)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0080(6)	0,008(1)	0,007(1)	0,008(1)

У структурі халькогенідів R₃Fe_{0,5}GeS₇ (R – PЗМ) атоми R та сульфуру формують тригональні призми [R 8S] з двома додатковими атомами, атоми Fe та сульфуру формують октаедри [Fe 6S], атоми Ge та сульфуру формують тетраедри [Ge 4S].

У призмах відстані між атомами ітрію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Y-S})_{\text{min}} = 0,2701(1)$ нм до $\delta(\text{Y-S})_{\text{max}} = 0,3267(1)$ нм, між атомами лантану та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{La-S})_{\text{min}} = 0,2857(1)$ нм до $\delta(\text{La-S})_{\text{max}} = 0,3155(1)$ нм, між атомами церію та знаходяться в межах від $\delta(\text{Ce-S})_{\text{min}} = 0,2831(1)$ нм до $\delta(\text{Ce-S})_{\text{max}} = 0,3138(2)$ нм, між атомами празеодиму та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Pr-S})_{\text{min}} = 0,2811(8)$ нм до $\delta(\text{Pr-S})_{\text{max}} = 0,3130(3)$ нм, між атомами неодиму та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Nd-S})_{\text{min}} = 0,2797(9)$ нм до $\delta(\text{Nd-S})_{\text{max}} = 0,3090(2)$ нм, між атомами самарію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Sm-S})_{\text{min}} = 0,2766(1)$ нм до $\delta(\text{Sm-S})_{\text{max}} = 0,3168(3)$ нм, між атомами гадолінію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Gd-S})_{\text{min}} = 0,2743(1)$ нм до $\delta(\text{Gd-S})_{\text{max}} = 0,3171(2)$ нм, між атомами тербію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Tb-S})_{\text{min}} = 0,2719(1)$ нм до $\delta(\text{Tb-S})_{\text{max}} = 0,3204(1)$ нм, між атомами диспрозію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Dy-S})_{\text{min}} = 0,2705(1)$ нм до $\delta(\text{Dy-S})_{\text{max}} = 0,3249(1)$ нм, між атомами гольмію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Ho-S})_{\text{min}} = 0,2695(6)$ нм до $\delta(\text{Ho-S})_{\text{max}} = 0,3297(5)$ нм, між атомами ербію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Er-S})_{\text{min}} = 0,2676(3)$ нм до $\delta(\text{Er-S})_{\text{max}} = 0,3386(3)$ нм, між атомами тулію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Tm-S})_{\text{min}} = 0,2656(4)$ нм до $\delta(\text{Tm-S})_{\text{max}} = 0,3456(4)$ нм.

У структурах R₃Fe_{0,5}GeS₇ (R – PЗМ) відстані між атомами феруму та сульфуру становлять від $\delta(\text{Fe-S})_{\text{min}} = 0,2572(2)$ нм до $\delta(\text{Fe-S})_{\text{max}} = 0,2576(2)$ нм

(для $\mathbf{Y}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Fe-S})_{\min} = 0,2643(3)$ нм до $\delta(\text{Fe-S})_{\max} = 0,2643(3)$ нм (для $\mathbf{La}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Fe-S})_{\min} = 0,2618(3)$ нм до $\delta(\text{Fe-S})_{\max} = 0,2632(3)$ нм (для $\mathbf{Ce}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Fe-S})_{\min} = 0,2584$ нм до $\delta(\text{Fe-S})_{\max} = 0,2673$ нм (для $\mathbf{Pr}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Fe-S})_{\min} = 0,2624$ нм до $\delta(\text{Fe-S})_{\max} = 0,2654$ нм (для $\mathbf{Nd}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Fe-S})_{\min} = 0,2602(5)$ нм до $\delta(\text{Fe-S})_{\max} = 0,2630(5)$ нм (для $\mathbf{Sm}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Fe-S})_{\min} = 0,2589(3)$ нм до $\delta(\text{Fe-S})_{\max} = 0,2595(3)$ нм (для $\mathbf{Gd}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Fe-S})_{\min} = 0,2578(3)$ нм до $\delta(\text{Fe-S})_{\max} = 0,2582(2)$ нм (для $\mathbf{Tb}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Fe-S})_{\min} = 0,2572(3)$ нм до $\delta(\text{Fe-S})_{\max} = 0,2577(3)$ нм (для $\mathbf{Dy}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Fe-S})_{\min} = 0,2572(8)$ нм до $\delta(\text{Fe-S})_{\max} = 0,2574(8)$ нм (для $\mathbf{Ho}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Fe-S})_{\min} = 0,2560(4)$ нм до $\delta(\text{Fe-S})_{\max} = 0,2568(4)$ нм (для $\mathbf{Er}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Fe-S})_{\min} = 0,2537(5)$ нм до $\delta(\text{Fe-S})_{\max} = 0,2559(5)$ нм (для $\mathbf{Tm}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$).

В межах тетрадрів $[\text{Ge } 4\text{S}]$ у структурах $\mathbf{R}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$ ($\mathbf{R} - \text{PЗМ}$) відстані між атомами германію та сульфуру становлять від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,2172(2)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2218(1)$ нм (для $\mathbf{Y}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,2176(2)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2226(1)$ нм (для $\mathbf{La}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,2163(3)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2221(1)$ нм (для $\mathbf{Ce}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,2106(3)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2282(12)$ нм (для $\mathbf{Pr}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,2240(2)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2289(13)$ нм (для $\mathbf{Nd}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,2171(3)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2218(2)$ нм (для $\mathbf{Sm}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,2169(3)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2220(1)$ нм (для $\mathbf{Gd}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,2169(3)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2218(1)$ нм (для $\mathbf{Tb}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,2176(3)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2219(1)$ нм (для $\mathbf{Dy}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,2178(8)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2216(6)$ нм (для $\mathbf{Ho}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,2189(5)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2213(3)$ нм (для $\mathbf{Er}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,2184(6)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2211(4)$ нм (для $\mathbf{Tm}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$).

Для серії сполук $\mathbf{R}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$ із збільшенням радіуса іона \mathbf{R}^{3+} (рис. 3.25 і рис. 3.26) параметр елементарної комірки a зростає від $0,95653(8)$ (для $\mathbf{Tm}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$) до $1,03244(7)$ нм (для $\mathbf{La}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$); параметр c зменшується від $0,58752(7)$ (для $\mathbf{Tm}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$) до $0,58132(5)$ нм (для $\mathbf{La}_3\mathbf{Fe}_{0,5}\mathbf{GeS}_7$); об'єм

елементарної комірки зростає від 0,46553(8) (для $\text{Tm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$) до 0,53663(7) нм^3 (для $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$).

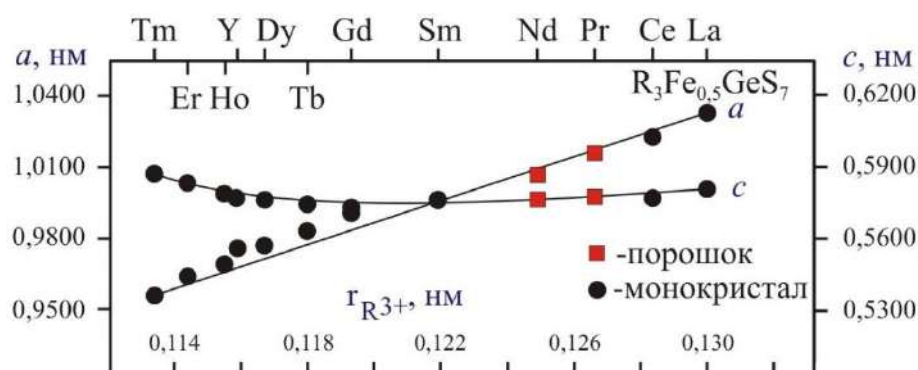


Рисунок 3.25. Параметри a і c елементарних комірок у структурі сполук

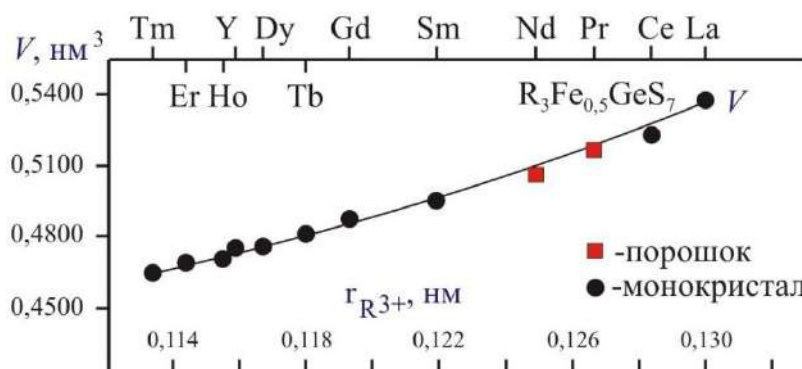


Рисунок 3.26. Об'єми елементарних комірок у структурі сполук $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$

3.2.5. Кристалічна структура сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$

Кристалічна структура тетрарних халькогенідів $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ ($R - Y, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) досліджувалась методом рентгенівської дифракції монокристала (таблиця 3.17) [188], [192] і [193]. Деталі експерименту, параметри зміщення атомів, уточнені в анізотропному наближенні, та міжатомні відстані для кристалічних структур $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ (СТ $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$, СП $hP24,173$, ПГ $P6_3$) наведені у Додатку Д.

Таблиця 3.17

Параметри елементарних комірок тетраєрних сульфідів

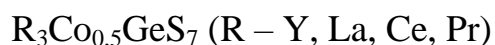


Сполука	Параметри комірки			
	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм ³
Y ₃ Co _{0,5} GeS ₇	0,9729(1)	0,9729(1)	0,57744(9)	0,4733(1)
La ₃ Co _{0,5} GeS ₇	1,03181(7)	1,03181(7)	0,58091(6)	0,53560(8)
Ce ₃ Co _{0,5} GeS ₇	1,02168(7)	1,02168(7)	0,57843(6)	0,52289(7)
Pr ₃ Co _{0,5} GeS ₇	1,01474(7)	1,01474(7)	0,57735(5)	0,51485(7)
Nd ₃ Co _{0,5} GeS ₇	1,00868(7)	1,00868(7)	0,57606(5)	0,50758(7)
Sm ₃ Co _{0,5} GeS ₇	0,99766(7)	0,99766(7)	0,57469(5)	0,49537(7)
Gd ₃ Co _{0,5} GeS ₇	0,98909(8)	0,98909(8)	0,57406(6)	0,48636(8)
Tb ₃ Co _{0,5} GeS ₇	0,98147(9)	0,98147(9)	0,57376(7)	0,47865(9)
Dy ₃ Co _{0,5} GeS ₇	0,97509(8)	0,97509(8)	0,57618(6)	0,47444(7)
Ho ₃ Co _{0,5} GeS ₇	0,96793(9)	0,96793(9)	0,58006(6)	0,47064(8)
Er ₃ Co _{0,5} GeS ₇	0,96084(9)	0,96084(9)	0,58432(8)	0,46718(9)
Tm ₃ Co _{0,5} GeS ₇	0,95621(6)	0,95621(6)	0,58838(5)	0,46590(6)

Координати і теплові параметри атомів в структурі сполук R₃Co_{0,5}GeS₇ (R – Y, La, Ce, Pr), R₃Co_{0,5}GeS₇ (R – Nd, Sm, Gd, Tb) і R₃Co_{0,5}GeS₇ (R – Dy, Ho, Er, Tm) наведені в табл. 3.18, табл. 3.19 і табл. 3.20, відповідно.

Таблиця 3.18

Координати і теплові параметри атомів для сполук



	Y ₃ Co _{0,5} GeS ₇	La ₃ Co _{0,5} GeS ₇	Ce ₃ Co _{0,5} GeS ₇	Pr ₃ Co _{0,5} GeS ₇
R бс (<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>)				
<i>x</i>	0,35800(8)	0,22972(2)	0,35597(2)	0,35599(3)
<i>y</i>	0,13771(8)	0,35603(2)	0,12696(2)	0,12781(3)
<i>z</i>	0,4580(1)	0,5375(1)	0,46257(9)	0,4624(1)

	Y₃Co_{0,5}GeS₇	La₃Co_{0,5}GeS₇	Ce₃Co_{0,5}GeS₇	Pr₃Co_{0,5}GeS₇
$U_{\text{eKB}} \times 10^2$ (HM ²)	0,0114(1)	0,00801(9)	0,00770(8)	0,00854(8)
Co 2a (0, 0, z)				
z	0,7517(7)	0,2754(7)	0,7265(5)	0,7279(8)
$U_{\text{eKB}} \times 10^2$ (HM ²)	0,0111(8)	0,0123(4)	0,0116(3)	0,0127(5)
Ge 2b (x, y, z)				
x	2/3	1/3	2/3	2/3
y	1/3	2/3	1/3	1/3
z	0,8793(2)	0,1192(1)	0,8809(1)	0,8803(1)
$U_{\text{eKB}} \times 10^2$ (HM ²)	0,0096(3)	0,0074(1)	0,0074(1)	0,0079(2)
S1 6c (x, y, z)				
x	0,1505(2)	0,2426(1)	0,1567(1)	0,1564(1)
y	0,2486(2)	0,0858(1)	0,2433(1)	0,2444(1)
z	0,5032(3)	0,5234(3)	0,4776(2)	0,4795(3)
$U_{\text{eKB}} \times 10^2$ (HM ²)	0,0137(4)	0,0120(2)	0,0115(1)	0,0120(3)
S2 6c (x, y, z)				
x	0,5750(2)	0,4786(1)	0,5841(1)	0,5832(1)
y	0,0962(2)	0,5852(1)	0,1047(1)	0,1035(1)
z	0,7208(3)	0,2664(2)	0,7312(1)	0,7299(2)
$U_{\text{eKB}} \times 10^2$ (HM ²)	0,0098(4)	0,0088(2)	0,0087(1)	0,0092(3)
S3 2b (x, y, z)				
x	2/3	1/3	2/3	2/3
y	1/3	2/3	1/3	1/3
z	0,2560(6)	0,7449(4)	0,2562(3)	0,2560(4)
$U_{\text{eKB}} \times 10^2$ (HM ²)	0,0111(7)	0,0102(4)	0,0096(3)	0,0099(5)

Таблиця 3.19

Координати і теплові параметри атомів для сполук

 $R_3Co_{0,5}GeS_7$ (R – Nd, Sm, Gd, Tb)

	$Nd_3Co_{0,5}GeS_7$	$Sm_3Co_{0,5}GeS_7$	$Gd_3Co_{0,5}GeS_7$	$Tb_3Co_{0,5}GeS_7$
R 6c (x, y, z)				
x	0,22766(3)	0,22638(3)	0,35668(3)	0,22311(4)
y	0,35617(2)	0,35635(2)	0,13203(3)	0,35713(3)
z	0,5374(1)	0,5380(1)	0,4612(1)	0,5396(1)
$U_{екв} \times 10^2$ (Å ²)	0,00876(8)	0,00822(9)	0,00783(9)	0,0084(1)
Co 2a (0, 0, z)				
z	0,2694(7)	0,2671(7)	0,7395(7)	0,2556(8)
$U_{екв} \times 10^2$ (Å ²)	0,0114(4)	0,0108(5)	0,0113(7)	0,0094(8)
Ge 2b (x, y, z)				
x	1/3	1/3	2/3	1/3
y	2/3	2/3	1/3	2/3
z	0,1195(1)	0,1196(1)	0,8801(1)	0,1197(2)
$U_{екв} \times 10^2$ (Å ²)	0,0085(2)	0,0075(2)	0,0067(3)	0,0072(3)
S1 6c (x, y, z)				
x	0,2448(1)	0,2463(1)	0,1546(1)	0,2480(2)
y	0,0887(1)	0,0907(1)	0,2476(1)	0,0948(2)
z	0,5192(3)	0,5147(3)	0,4899(3)	0,5054(4)
$U_{екв} \times 10^2$ (Å ²)	0,0122(2)	0,0110(3)	0,0104(3)	0,0115(4)
S2 6c (x, y, z)				
x	0,4800(1)	0,4805(1)	0,5790(1)	0,4802(2)
y	0,5824(1)	0,5807(1)	0,0984(1)	0,5775(2)
z	0,2712(2)	0,2738(2)	0,7244(3)	0,2772(3)
$U_{екв} \times 10^2$ (Å ²)	0,0093(2)	0,0083(3)	0,0082(3)	0,0082(4)
S3 2b (x, y, z)				

	Nd₃Co_{0,5}GeS₇	Sm₃Co_{0,5}GeS₇	Gd₃Co_{0,5}GeS₇	Tb₃Co_{0,5}GeS₇
<i>x</i>	1/3	1/3	2/3	1/3
<i>y</i>	2/3	2/3	1/3	2/3
<i>z</i>	0,7428(4)	0,7417(4)	0,2580(5)	0,7417(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0103(5)	0,0087(5)	0,0081(5)	0,0086(7)

У структурі халькогенідів $R_3Co_{0,5}GeS_7$ (R – РЗМ) атоми R та сульфуру формують тригональні призми $[R\ 8S]$ з двома додатковими атомами, атоми Co та сульфуру формують октаедри $[Co\ 6S]$, атоми Ge та сульфуру формують тетраедри $[Ge\ 4S]$. У призмах відстані між атомами ітрію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Y-S)_{\min} = 0,2689(1)$ нм до $\delta(Y-S)_{\max} = 0,3283(2)$ нм, між атомами лантану та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(La-S)_{\min} = 0,2853(1)$ нм до $\delta(La-S)_{\max} = 0,3158(1)$ нм, між атомами церію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Ce-S)_{\min} = 0,28260(9)$ нм до $\delta(Ce-S)_{\max} = 0,3145(1)$ нм, між атомами празеодиму та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Pr-S)_{\min} = 0,2807(1)$ нм до $\delta(Pr-S)_{\max} = 0,3147(2)$ нм, між атомами неодиму та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Nd-S)_{\min} = 0,2790(1)$ нм до $\delta(Nd-S)_{\max} = 0,3144(1)$ нм, між атомами самарію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Sm-S)_{\min} = 0,2758(1)$ нм до $\delta(Sm-S)_{\max} = 0,3158(1)$ нм, між атомами гадолінію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Gd-S)_{\min} = 0,2734(1)$ нм до $\delta(Gd-S)_{\max} = 0,3178(1)$ нм, між атомами тербію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Tb-S)_{\min} = 0,2712(1)$ нм до $\delta(Tb-S)_{\max} = 0,3206(2)$ нм, між атомами диспрозію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Dy-S)_{\min} = 0,2696(2)$ нм до $\delta(Dy-S)_{\max} = 0,3259(2)$ нм, між атомами гольмію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Ho-S)_{\min} = 0,20680(4)$ нм до $\delta(Ho-S)_{\max} = 0,3332(4)$ нм, між атомами ербію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Er-S)_{\min} = 0,2667(5)$ нм до $\delta(Er-S)_{\max} = 0,3396(5)$ нм, між атомами тулію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Tm-S)_{\min} = 0,2652(3)$ нм до $\delta(Tm-S)_{\max} = 0,3468(3)$ нм.

Таблиця 3.20

Координати і теплові параметри атомів для сполук

 $R_3Co_{0,5}GeS_7$ (R – Dy, Ho, Er, Tm)

	Dy₃Co_{0,5}GeS₇	Ho₃Co_{0,5}GeS₇	Er₃Co_{0,5}GeS₇	Tm₃Co_{0,5}GeS₇
R 6c (x, y, z)				
x	0,35766(4)	0,21800(8)	0,21486(9)	0,35976(5)
y	0,13665(4)	0,35855(8)	0,35905(9)	0,14732(5)
z	0,4594(1)	0,5420(2)	0,5431(3)	0,4548(1)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0092(1)	0,0090(2)	0,0117(3)	0,0101(1)
Co 2a (0, 0, z)				
z	0,7497(8)	0,242(1)	0,2350(1)	0,7699(8)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,010(1)	0,012(2)	0,012(2)	0,008(1)
Ge 2b (x, y, z)				
x	2/3	1/3	1/3	2/3
y	1/3	2/3	2/3	1/3
z	0,8803(2)	0,1196(5)	0,1189(6)	0,8809(3)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0079(3)	0,0073(7)	0,0099(9)	0,0076(5)
S1 6c (x, y, z)				
x	0,1513(2)	0,2486(6)	0,2496(7)	0,1436(4)
y	0,2482(2)	0,1000(5)	0,1028(6)	0,2498(4)
z	0,5012(4)	0,4905(7)	0,4836(9)	0,5233(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0117(5)	0,0110(9)	0,012(1)	0,0110(5)
S2 6c (x, y, z)				
x	0,5758(2)	0,4783(5)	0,4772(7)	0,5677(3)
y	0,0961(3)	0,5733(5)	0,5701(7)	0,0919(3)
z	0,7216(4)	0,2773(7)	0,2768(9)	0,7211(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0083(4)	0,0076(8)	0,011(1)	0,0085(5)
S3 2b (x, y, z)				

	Dy₃Co_{0,5}GeS₇	Ho₃Co_{0,5}GeS₇	Er₃Co_{0,5}GeS₇	Tm₃Co_{0,5}GeS₇
<i>x</i>	2/3	1/3	1/3	2/3
<i>y</i>	1/3	2/3	2/3	1/3
<i>z</i>	0,2571(6)	0,743(1)	0,744(1)	0,2544(7)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0092(7)	0,009(1)	0,010(1)	0,0071(9)

Відстані між атомами кобальту та сульфуру *У* структурах $R_3Co_{0,5}GeS_7$ (*R* – РЗМ) становлять від $\delta(\text{Co-S})_{\text{min}} = 0,2552(3)$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\text{max}} = 0,2562(3)$ нм (для **Y₃Co_{0,5}GeS₇**), від $\delta(\text{Co-S})_{\text{min}} = 0,2629(2)$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\text{max}} = 0,2642(2)$ нм (для **La₃Co_{0,5}GeS₇**), від $\delta(\text{Co-S})_{\text{min}} = 0,2615(1)$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\text{max}} = 0,2621(1)$ нм (для **Ce₃Co_{0,5}GeS₇**), від $\delta(\text{Co-S})_{\text{min}} = 0,2606(3)$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\text{max}} = 0,2616(3)$ нм (для **Pr₃Co_{0,5}GeS₇**), від $\delta(\text{Co-S})_{\text{min}} = 0,2600(2)$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\text{max}} = 0,2602(2)$ нм (для **Nd₃Co_{0,5}GeS₇**), від $\delta(\text{Co-S})_{\text{min}} = 0,2581(3)$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\text{max}} = 0,2596(3)$ нм (для **Sm₃Co_{0,5}GeS₇**), від $\delta(\text{Co-S})_{\text{min}} = 0,2578(3)$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\text{max}} = 0,2580(3)$ нм (для **Gd₃Co_{0,5}GeS₇**), від $\delta(\text{Co-S})_{\text{min}} = 0,2565(3)$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\text{max}} = 0,2566(3)$ нм (для **Tb₃Co_{0,5}GeS₇**), від $\delta(\text{Co-S})_{\text{min}} = 0,2552(3)$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\text{max}} = 0,2562(3)$ нм (для **Dy₃Co_{0,5}GeS₇**), від $\delta(\text{Co-S})_{\text{min}} = 0,20543(6)$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\text{max}} = 0,20556(6)$ нм (для **Ho₃Co_{0,5}GeS₇**), від $\delta(\text{Co-S})_{\text{min}} = 0,2541(7)$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\text{max}} = 0,2555(7)$ нм (для **Er₃Co_{0,5}GeS₇**), від $\delta(\text{Co-S})_{\text{min}} = 0,2533(4)$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\text{max}} = 0,2556(4)$ нм (для **Tm₃Co_{0,5}GeS₇**).

У структурах $R_3Co_{0,5}GeS_7$ (*R* – РЗМ) в межах тетраєдрів [Ge 4S] відстані між атомами германію та сульфуру становлять від $\delta(\text{Ge-S})_{\text{min}} = 0,2175(4)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\text{max}} = 0,2175(4)$ нм (для **Y₃Co_{0,5}GeS₇**), від $\delta(\text{Ge-S})_{\text{min}} = 0,2175(2)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\text{max}} = 0,2224(1)$ нм (для **La₃Co_{0,5}GeS₇**), від $\delta(\text{Ge-S})_{\text{min}} = 0,2170(1)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\text{max}} = 0,2223(1)$ нм (для **Ce₃Co_{0,5}GeS₇**), від $\delta(\text{Ge-S})_{\text{min}} = 0,2169(2)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\text{max}} = 0,2221(1)$ нм (для **Pr₃Co_{0,5}GeS₇**), від $\delta(\text{Ge-S})_{\text{min}} = 0,2171(2)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\text{max}} = 0,2221(1)$ нм (для **Nd₃Co_{0,5}GeS₇**), від $\delta(\text{Ge-S})_{\text{min}} = 0,2172(2)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\text{max}} = 0,2221(1)$ нм (для **Sm₃Co_{0,5}GeS₇**), від $\delta(\text{Ge-S})_{\text{min}} = 0,2169(3)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\text{max}} = 0,2221(1)$ нм (для **Gd₃Co_{0,5}GeS₇**), від $\delta(\text{Ge-S})_{\text{min}} = 0,2169(3)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\text{max}} = 0,2218(2)$ нм (для **Tb₃Co_{0,5}GeS₇**), від $\delta(\text{Ge-S})_{\text{min}} = 0,2171(4)$ нм до

$\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2218(2)$ нм. (для $\text{Dy}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,20182(7)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,20212(5)$ нм (для $\text{Ho}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,2191(8)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2215(6)$ нм (для $\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,2197(4)$ нм до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2219(3)$ нм (для $\text{Tm}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$).

Для серії сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ із збільшенням радіуса іона R^{3+} (рис. 3.27 і рис. 3.28) параметр елементарної комірки a зростає від $0,95621(6)$ (для $\text{Tm}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$) до $1,03181(7)$ нм (для $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$); параметр c зменшується від $0,58838(5)$ (для $\text{Tm}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$) до $0,58091(6)$ нм (для $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$); об'єм елементарної комірки зростає від $0,46590(6)$ (для $\text{Tm}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$) до $0,53560(8)$ нм³ (для $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$).

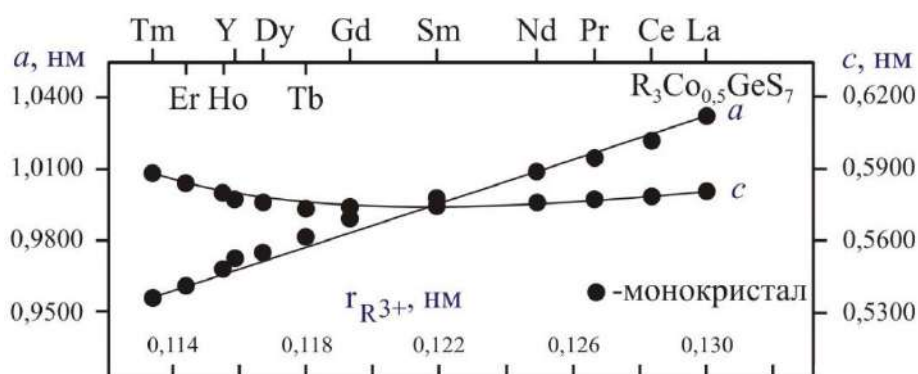


Рисунок 3.27. Параметри a і c елементарних комірок у структурі сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$

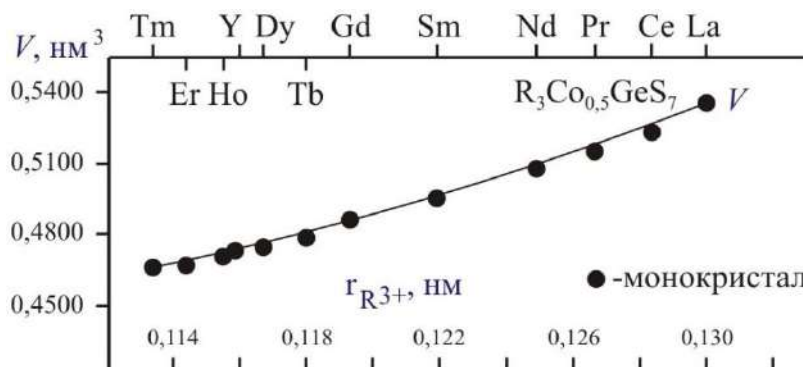


Рисунок 3.28. Об'єми елементарних комірок у структурі сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$

3.2.6. Кристалічна структура сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – PЗМ)

Кристалічна структура халькогенідів $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – Pr, Nd) досліджувалась методом рентгенівської дифракції порошку. Кристалічна

структура халькогенідів $R_3Ni_{0,5}GeS_7$ ($R - Y, Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ і Tm) досліджувалась методом рентгенівської дифракції монокристала (таблиця 3.21). Деталі експерименту, параметри зміщення атомів уточнені в анізотропному наближенні та міжатомні відстані для кристалічних структур $R_3Ni_{0,5}GeS_7$ (СТ $La_3Mn_{0,5}SiS_7$, СП $hP24,173$, ПГ $P6_3$) наведені у Додатку Д, [188], [193 - 195].

Таблиця 3.21

Параметри елементарних комірок тетрарних сульфідів

$R_3Ni_{0,5}GeS_7$ ($R - P3M$)

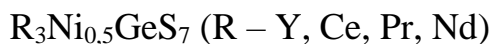
Сполука	Метод		Параметри комірки			
	⊗ (п)	⊕ (м)	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм ³
$Y_3Ni_{0,5}GeS_7$		⊕ (м)	0,97185(9)	0,97185(9)	0,57832(7)	0,47304(8)
$Ce_3Ni_{0,5}GeS_7$		⊕ (м)	1,01920(8)	1,01920(8)	0,57817(6)	0,52012(8)
$Pr_3Ni_{0,5}GeS_7$	⊗ (п)		1,01033(3)	1,01033(3)	0,57923(3)	0,51204(6)
$Nd_3Ni_{0,5}GeS_7$	⊗ (п)		1,00610(3)	1,00610(3)	0,57919(3)	0,50773(5)
$Sm_3Ni_{0,5}GeS_7$		⊕ (м)	0,99597(6)	0,99597(6)	0,57430(2)	0,49336(6)
$Gd_3Ni_{0,5}GeS_7$		⊕ (м)	0,9869(1)	0,9869(1)	0,57321(7)	0,48352(9)
$Tb_3Ni_{0,5}GeS_7$		⊕ (м)	0,98038(8)	0,98038(8)	0,57373(6)	0,47756(7)
$Dy_3Ni_{0,5}GeS_7$		⊕ (м)	0,97430(7)	0,97430(7)	0,57727(5)	0,47456(6)
$Ho_3Ni_{0,5}GeS_7$		⊕ (м)	0,96826(7)	0,96826(7)	0,58182(6)	0,47239(7)
$Er_3Ni_{0,5}GeS_7$		⊕ (м)	0,95896(7)	0,58569(6)	0,58569(6)	0,46644(7)
$Tm_3Ni_{0,5}GeS_7$		⊕ (м)	0,9532(1)	0,9532(1)	0,5886(1)	0,4631(1)

⊗ (п) – метод порошку; ⊕ (м) – метод монокристала.

Координати і теплові параметри атомів в структурі сполук $R_3Ni_{0,5}GeS_7$ ($R - Y, Ce, Pr, Nd$), $R_3Co_{0,5}NiS_7$ ($R - Sm, Gd, Tb, Dy$) і $R_3Ni_{0,5}GeS_7$ ($R - Ho, Er, Tm$) наведені в табл. 3.22, табл. 3.23 і табл. 3.24, відповідно.

Таблиця 3.22

Координати і теплові параметри атомів для сполук



	Y₃Ni_{0,5}GeS₇	Ce₃Ni_{0,5}GeS₇	Pr₃Ni_{0,5}GeS₇	Nd₃Ni_{0,5}GeS₇
R 6c (x, y, z)				
x	0,35748(7)	0,22843(3)	0,2288(2)	0,2279(2)
y	0,13742(7)	0,35564(3)	0,3568(2)	0,3581(2)
z	0,4579(1)	0,5377(1)	0,5296(9)	0,5251(9)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0101(1)	0,0087(1)		
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			0,71(4)	0,94(4)
Ni 2a (0, 0, z)				
z	0,7546(7)	0,2728(7)	0,2900*	0,2900*
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0105(8)	0,0128(4)		
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			1,5(6)	1,5(6)
Ge 2b (x, y, z)				
x	2/3	1/3	1/3	1/3
y	1/3	2/3	2/3	2/3
z	0,8791(2)	0,1191(1)	0,1070(11)	0,1094(10)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0082(3)	0,0084(2)		
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			0,6(2)	1,0(2)
S1 6c (x, y, z)				
x	0,1495(2)	0,2413(1)	0,2466(8)	0,2484(7)
y	0,2468(2)	0,0861(1)	0,0888(9)	0,0905(8)
z	0,5020(4)	0,5231(3)	0,500(2)	0,495(2)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0138(4)	0,0134(3)		
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			0,6(3)	0,7(2)
S2 6c (x, y, z)				
x	0,5751(2)	0,4788(1)	0,4831(14)	0,4828(13)

	Y₃Ni_{0,5}GeS₇	Ce₃Ni_{0,5}GeS₇	Pr₃Ni_{0,5}GeS₇	Nd₃Ni_{0,5}GeS₇
y	0,0955(2)	0,5834(1)	0,5829(10)	0,5826(10)
z	0,7215(4)	0,2682(2)	0,267(2)	0,268(2)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0094(4)	0,0103(3)		
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			1,0(0)	0,6(3)
S3 2b (x, y, z)				
x	2/3	1/3	1/3	1/3
y	1/3	2/3	2/3	2/3
z	0,2566(6)	0,7443(4)	0,746(3)	0,757(3)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0103(7)	0,0110(5)		
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			0,3(5)	0,6(5)

* - фіксоване значення

Таблиця 3.23

Координати і теплові параметри атомів для сполук

$R_3Ni_{0,5}GeS_7$ (R – Sm, Gd, Tb, Dy)

	Sm₃Ni_{0,5}GeS₇	Gd₃Ni_{0,5}GeS₇	Tb₃Ni_{0,5}GeS₇	Dy₃Ni_{0,5}GeS₇
R 6c (x, y, z)				
x	0,22593(3)	0,35627(4)	0,22279(4)	0,35719(7)
y	0,35586(3)	0,13202(4)	0,35672(4)	0,13668(7)
z	0,5380(1)	0,4613(1)	0,5398(1)	0,4588(3)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,00668(9)	0,0088(1)	0,0079(1)	0,0090(2)
Ni 2a (0, 0, z)				
z	0,2643(6)	0,740(1)	0,2527(7)	0,752(1)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0079(5)	0,010(1)	0,0085(9)	0,006(1)
Ge 2b (x, y, z)				
x	1/3	2/3	1/3	2/3
y	2/3	1/3	2/3	1/3
z	0,1193(1)	0,8798(3)	0,1197(2)	0,8813(5)

	Sm₃Ni_{0,5}GeS₇	Gd₃Ni_{0,5}GeS₇	Tb₃Ni_{0,5}GeS₇	Dy₃Ni_{0,5}GeS₇
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0055(2)	0,0079(4)	0,0063(3)	0,0059(6)
S1 6c (x, y, z)				
x	0,2441(1)	0,1535(3)	0,2456(2)	0,1501(5)
y	0,0898(1)	0,2457(3)	0,0938(2)	0,2460(5)
z	0,5155(3)	0,4884(5)	0,5053(4)	0,5004(8)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0100(3)	0,0131(5)	0,0113(5)	0,0120(9)
S2 6c (x, y, z)				
x	0,4805(1)	0,5788(3)	0,4800(2)	0,5753(5)
y	0,5807(1)	0,0984(3)	0,5776(3)	0,0951(5)
z	0,2730(2)	0,7253(4)	0,2764(3)	0,7230(7)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0069(3)	0,0091(5)	0,0075(4)	0,0074(7)
S3 2b (x, y, z)				
x	1/3	2/3	1/3	2/3
y	2/3	1/3	2/3	1/3
z	0,7423(4)	0,2580(7)	0,7420(6)	0,255(1)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0072(5)	0,0089(9)	0,0071(7)	0,007(1)

Таблиця 3.24

Координати і теплові параметри атомів для сполук

 $R_3Ni_{0,5}GeS_7$ (R – Ho, Er, Tm)

	Ho₃Ni_{0,5}GeS₇	Er₃Ni_{0,5}GeS₇	Tm₃Ni_{0,5}GeS₇
R 6c (x, y, z)			
x	0,21735(4)	0,21404(5)	0,35949(6)
y	0,35811(4)	0,35889(5)	0,14789(6)
z	0,5427(1)	0,5443(1)	0,4568(1)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0120(1)	0,0094(1)	0,0090(1)
Ni 2a (0, 0, z)			

	Ho₃Ni_{0,5}GeS₇	Er₃Ni_{0,5}GeS₇	Tm₃Ni_{0,5}GeS₇
<i>z</i>	0,2372(7)	0,2304(9)	0,775(1)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,016(1)	0,008(1)	0,009(1)
Ge 2b (<i>x, y, z</i>)			
<i>x</i>	1/3	1/3	2/3
<i>y</i>	2/3	2/3	1/3
<i>z</i>	0,1195(2)	0,1200(3)	0,8823(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0075(3)	0,0067(4)	0,0057(6)
S1 6c (<i>x, y, z</i>)			
<i>x</i>	0,2488(3)	0,2470(4)	0,1424(4)
<i>y</i>	0,1002(2)	0,1022(3)	0,2471(4)
<i>z</i>	0,4913(4)	0,4820(5)	0,5261(6)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0146(5)	0,0113(6)	0,0103(6)
S2 6c (<i>x, y, z</i>)			
<i>x</i>	0,4782(3)	0,4764(3)	0,5681(4)
<i>y</i>	0,5726(3)	0,5692(3)	0,0923(4)
<i>z</i>	0,2779(3)	0,2784(5)	0,7232(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0094(4)	0,0084(6)	0,0074(7)
S3 2b (<i>x, y, z</i>)			
<i>x</i>	1/3	1/3	2/3
<i>y</i>	2/3	2/3	1/3
<i>z</i>	0,7438(5)	0,7467(8)	0,2551(9)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0092(7)	0,0063(9)	0,005(1)

У структурі халькогенідів R₃Ni_{0,5}GeS₇ (R – PЗМ) атоми R та сульфуру формують також тригональні призми [R 8S] з двома додатковими атомами, атоми Ni та сульфуру формують октаедри [Ni 6S], атоми Ge та сульфуру формують тетраедри [Ge 4S].

У призмах відстані між атомами ітрію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Y-S})_{\min} = 0,26826(9)$ нм до $\delta(\text{Y-S})_{\max} = 0,3285(1)$ нм, між атомами церію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Ce-S})_{\min} = 0,2834(1)$ нм до $\delta(\text{Ce-S})_{\max} = 0,3178(1)$ нм, між атомами празеодиму та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Pr-S})_{\min} = 0,2567(8)$ нм до $\delta(\text{Pr-S})_{\max} = 0,3219(12)$ нм, між атомами неодиму та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Nd-S})_{\min} = 0,2807(8)$ нм до $\delta(\text{Nd-S})_{\max} = 0,3220(11)$ нм, між атомами самарію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Sm-S})_{\min} = 0,2747(1)$ нм до $\delta(\text{Sm-S})_{\max} = 0,3156(1)$ нм, між атомами гадолінію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Gd-S})_{\min} = 0,2723(2)$ нм до $\delta(\text{Gd-S})_{\max} = 0,3170(3)$ нм, між атомами тербію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Tb-S})_{\min} = 0,2704(2)$ нм до $\delta(\text{Tb-S})_{\max} = 0,3212(2)$ нм, між атомами диспрозію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Dy-S})_{\min} = 0,2689(4)$ нм до $\delta(\text{Dy-S})_{\max} = 0,3267(5)$ нм, між атомами гольмію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Ho-S})_{\min} = 0,2680(2)$ нм до $\delta(\text{Ho-S})_{\max} = 0,3339(2)$ нм, між атомами ербію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Er-S})_{\min} = 0,2659(3)$ нм до $\delta(\text{Er-S})_{\max} = 0,3424(3)$ нм, між атомами тулію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Tm-S})_{\min} = 0,2646(4)$ нм до $\delta(\text{Tm-S})_{\max} = 0,3479(3)$ нм.

У структурах $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – PЗМ) відстані між атомами нікелю та сульфуру становлять від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2540(1)$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2555(1)$ нм (для $\text{Y}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2578(3)$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2580(3)$ нм (для $\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2567$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2575$ нм (для $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2555$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2572$ нм (для $\text{Nd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2565(2)$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2572(2)$ нм (для $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2553(4)$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2568(4)$ нм (для $\text{Gd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2538(3)$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2555(3)$ нм (для $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2534(6)$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2550(6)$ нм (для $\text{Dy}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2540(3)$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2567(3)$ нм (для $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2523(4)$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2534(4)$ нм (для $\text{Er}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2521(5)$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2523(5)$ нм (для $\text{Tm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$).

У структурах $R_3Ni_{0,5}GeS_7$ ($R - R3M$) в межах тетраєдрів $[Ge\ 4S]$ відстані між атомами германію та сульфуру становлять від $\delta(Ge-S)_{min} = 0,2170(1)$ нм до $\delta(Ge-S)_{max} = 0,2223(1)$ нм (для $Y_3Ni_{0,5}GeS_7$), від $\delta(Ge-S)_{min} = 0,2169(3)$ нм до $\delta(Ge-S)_{max} = 0,2221(1)$ нм (для $Ce_3Ni_{0,5}GeS_7$), від $\delta(Ge-S)_{min} = 0,2158(2)$ нм до $\delta(Ge-S)_{max} = 0,2220(2)$ нм (для $Pr_3Ni_{0,5}GeS_7$), від $\delta(Ge-S)_{min} = 0,2160(2)$ нм до $\delta(Ge-S)_{max} = 0,2218(10)$ нм (для $Nd_3Ni_{0,5}GeS_7$), від $\delta(Ge-S)_{min} = 0,2165(2)$ нм до $\delta(Ge-S)_{max} = 0,2217(1)$ нм (для $Sm_3Ni_{0,5}GeS_7$), від $\delta(Ge-S)_{min} = 0,2168(4)$ нм до $\delta(Ge-S)_{max} = 0,2214(3)$ нм (для $Gd_3Ni_{0,5}GeS_7$), від $\delta(Ge-S)_{min} = 0,2167(3)$ нм до $\delta(Ge-S)_{max} = 0,2212(2)$ нм (для $Tb_3Ni_{0,5}GeS_7$), від $\delta(Ge-S)_{min} = 0,2161(7)$ нм до $\delta(Ge-S)_{max} = 0,2225(4)$ нм (для $Dy_3Ni_{0,5}GeS_7$), від $\delta(Ge-S)_{min} = 0,2186(3)$ нм до $\delta(Ge-S)_{max} = 0,2219(2)$ нм (для $Ho_3Ni_{0,5}GeS_7$), від $\delta(Ge-S)_{min} = 0,2186(5)$ нм до $\delta(Ge-S)_{max} = 0,2213(3)$ нм (для $Er_3Ni_{0,5}GeS_7$), від $\delta(Ge-S)_{min} = 0,2195(5)$ нм до $\delta(Ge-S)_{max} = 0,2209(4)$ нм (для $Tm_3Ni_{0,5}GeS_7$).

Для серії сполук $R_3Ni_{0,5}GeS_7$ із збільшенням радіуса іона R^{3+} (рис. 3.29 і рис. 3.30) параметр елементарної комірки a зростає від $0,9532(1)$ (для $Tm_3Ni_{0,5}GeS_7$) до $1,01920(8)$ нм (для $Ce_3Ni_{0,5}GeS_7$); параметр c зменшується від $0,5886(1)$ (для $Tm_3Ni_{0,5}GeS_7$) до $0,57817(6)$ нм (для $Ce_3Ni_{0,5}GeS_7$); об'єм елементарної комірки зростає від $0,4631(1)$ (для $Tm_3Ni_{0,5}GeS_7$) до $0,52012(8)$ нм³ (для $Ce_3Ni_{0,5}GeS_7$).

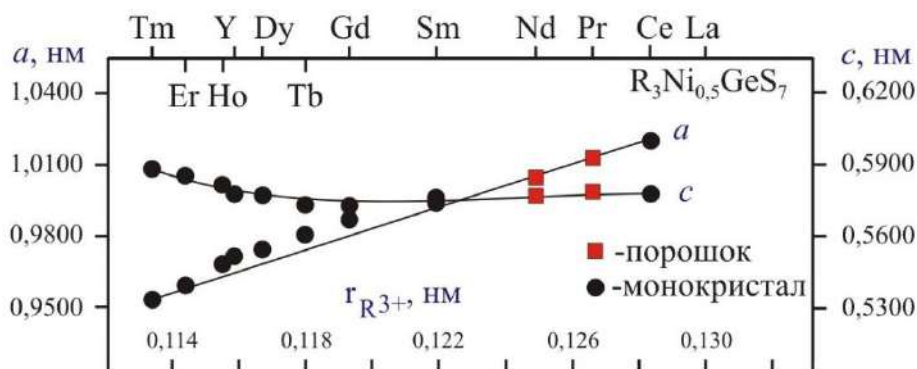


Рисунок 3.29. Параметри a і c елементарних комірок у структурі сполук $R_3Ni_{0,5}GeS_7$

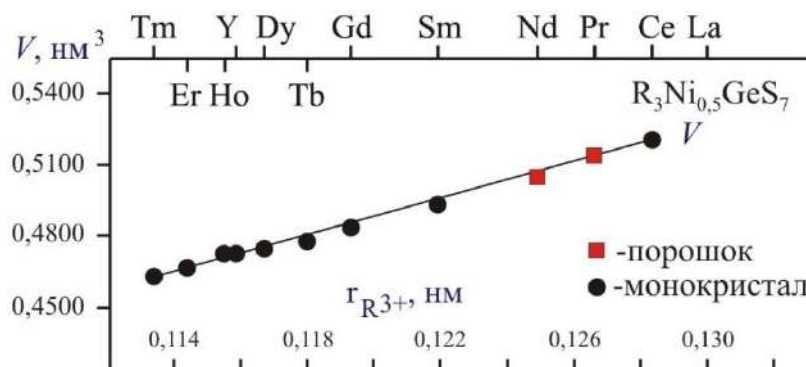


Рисунок 3.30. Об'єми елементарних комірок у структурі сполук $R_3Ni_{0,5}GeS_7$

3.2.7. Магнітні властивості сполук $R_3Mn_{0,5}GeS_7$ ($R - Y, Pr, Dy$)

Вимірювання магнітних властивостей для Mn-вмісних сполук проведені для трьох представників $Y_3Mn_{0,5}GeS_7$, $Pr_3Mn_{0,5}GeS_7$ і $Dy_3Mn_{0,5}GeS_7$ [189]. Із досліджених сполук для дослідження магнітних властивостей вибрано фазу із немагнітним рідкоземельним елементом (Y), та по одній фазі з ітрієвої (Dy), та церієвої (Pr) підгруп. Із рисунка 3.31 а можна зробити висновок про те, що обернена магнітна сприйнятливість $Y_3Mn_{0,5}GeS_7$ є лінійною функцією від температури в широкому діапазоні (приблизно від 5 до 400 К).

Для цієї фази, із застосуванням закону Кюрі-Вейса $\chi = C/(T - T_c)$, розраховано константу Кюрі ($C = 1,623 \text{ см}^3/\text{моль}$) та парамагнітну температуру Кюрі ($T_c = -6,2 \text{ К}$).

Оскільки єдиним компонентом з магнітними властивостями сполуки $Y_3Mn_{0,5}GeS_7$ є манган, то спостережуваний парамагнетизм можна віднести виключно до підґратки Mn. Враховуючи часткову зайнятість ПСТ 2(a) атомами Mn, отримане значення константи Кюрі відповідає ефективному магнітному моменту $\mu_{\text{eff}} = 5,09\mu_B/\text{атом}$, що досить близьке до значення 4,90, очікуваного для тривалентного іона мангану.

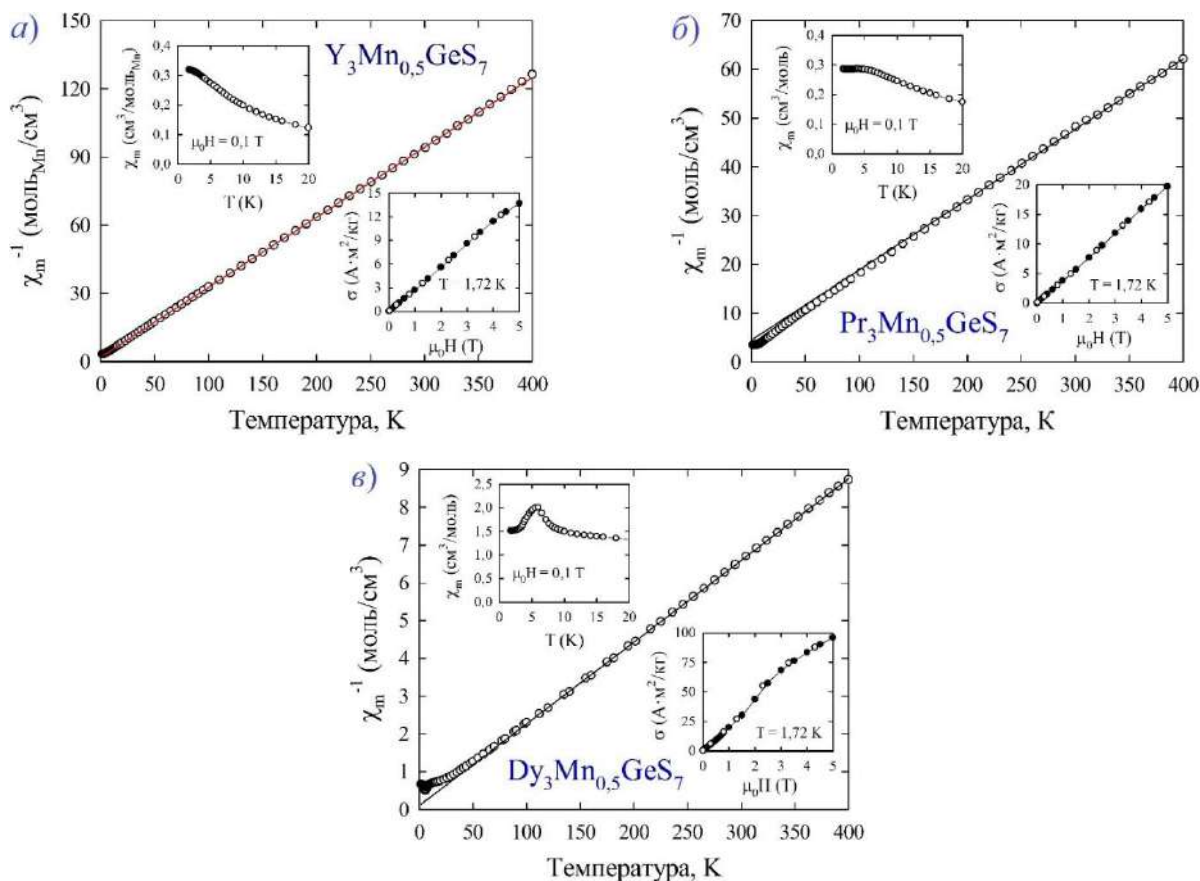


Рис. 3.31. Температурні залежності оберненої магнітної сприйнятливості від температури сполук: $Y_3Mn_{0.5}GeS_7$ (а), $Pr_3Mn_{0.5}GeS_7$ (б) і $Dy_3Mn_{0.5}GeS_7$ (в). **Верхні вставки:** залежності магнітної сприйнятливості від температури. **Нижні вставки:** залежності намагніченості від напруженості поля за температури 1,72 К. Збільшення та зменшення магнітного напруженості поля представлено зафарбованими та незафарбованими символами відповідно.

Негативне значення параметра T_c свідчить про наявність антиферомагнітних кореляцій, проте немає чіткого підґрунтя стверджувати про якийсь тривале магнітне впорядкування вище найнижчої температури, досяжної при проведенні вимірювань (1,72 К). Однак незначне ущільнення функції $\chi = \chi(T)$ нижче 2 К (верхня вставка рис. 3.31 а), а також злегка вигнутий характер залежності $\sigma = \sigma(T)$, взятий на рівні 1,72 К (нижня вставка рис. 3.31 а), вказують на можливе формування магнітного впорядкування при ще більш низьких температурах.

Магнітні властивості сполук $\text{Pr}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$ і $\text{Dy}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$ узагальнені на рис. 3.31 б і рис. 3.19 в, відповідно. Властивості описуються лінійною формою рівняння Кюрі-Вейса, а параметри, отримані методом найменших квадратів відповідно до цього закону, приймають значення: $C = 6,939 \text{ см}^3/\text{моль}$, $T_c = -31,1 \text{ K}$ (для $\text{Pr}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$); $C = 46,235 \text{ см}^3/\text{моль}$, $T_c = -4,8 \text{ K}$ (для $\text{Dy}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$).

Припускаючи, що магнетизм обох сполук спричинений як атомами рідкісноземельних атомів так і атомів Мангану, можна прогнозувати, що константу Кюрі можна обчислити за рівнянням $C = \frac{1}{8} \left(3\mu_R^2 + \frac{1}{8}\mu_{Mn}^2 \right)$, де μ_R і μ_{Mn} ефективні магнітні моменти рідкісноземельних атомів і атомів Мангану, відповідно.

Потім, припускаючи тривалентний стан іонам R та іонам Mn, можна знайти теоретичні значення константи Кюрі: $C = 6,307 \text{ см}^3/\text{моль}$ (для $\text{Pr}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$); $C = 44,034 \text{ см}^3/\text{моль}$ (для $\text{Dy}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$). Теоретичні значення константи Кюрі досить добре узгоджуються з експериментальними.

Значне негативне значення температури Кюрі для $\text{Pr}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$ можна пояснити значними антиферомагнітними взаємодіями. Однак для залежності $\chi = \chi(T)$ не спостерігається будь-якої явної аномалії, і єдиною особливістю, що спостерігається при низьких температурах, є незначний максимум за температури 4 K (рис. 3.31 б, (верхня вставка)).

У випадку сполуки $\text{Dy}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$ формування впорядкованого магнітного стану є більш очевидним. На кривій $\chi = \chi(T)$ є присутнім пік антиферомагнітного типу за температури 5,5 K. Дані про магнітну чутливість, отримані при охолодженні зразка в нульовому і кінцевому магнітному полі, не виявили ніякого роздвоєння, і на кривій намагніченості не спостерігається залишкового ефекту.

3.2.8. Магнітні властивості сполук $R_3Fe_{0,5}GeS_7$ (R – Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm)

Результати вимірювань магнітних властивостей, проведених на порошкоподібних зразках $R_3Fe_{0,5}GeS_7$ (R – Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Er і Tm) проілюстровані на рис. 3.32 і рис. 3.33.

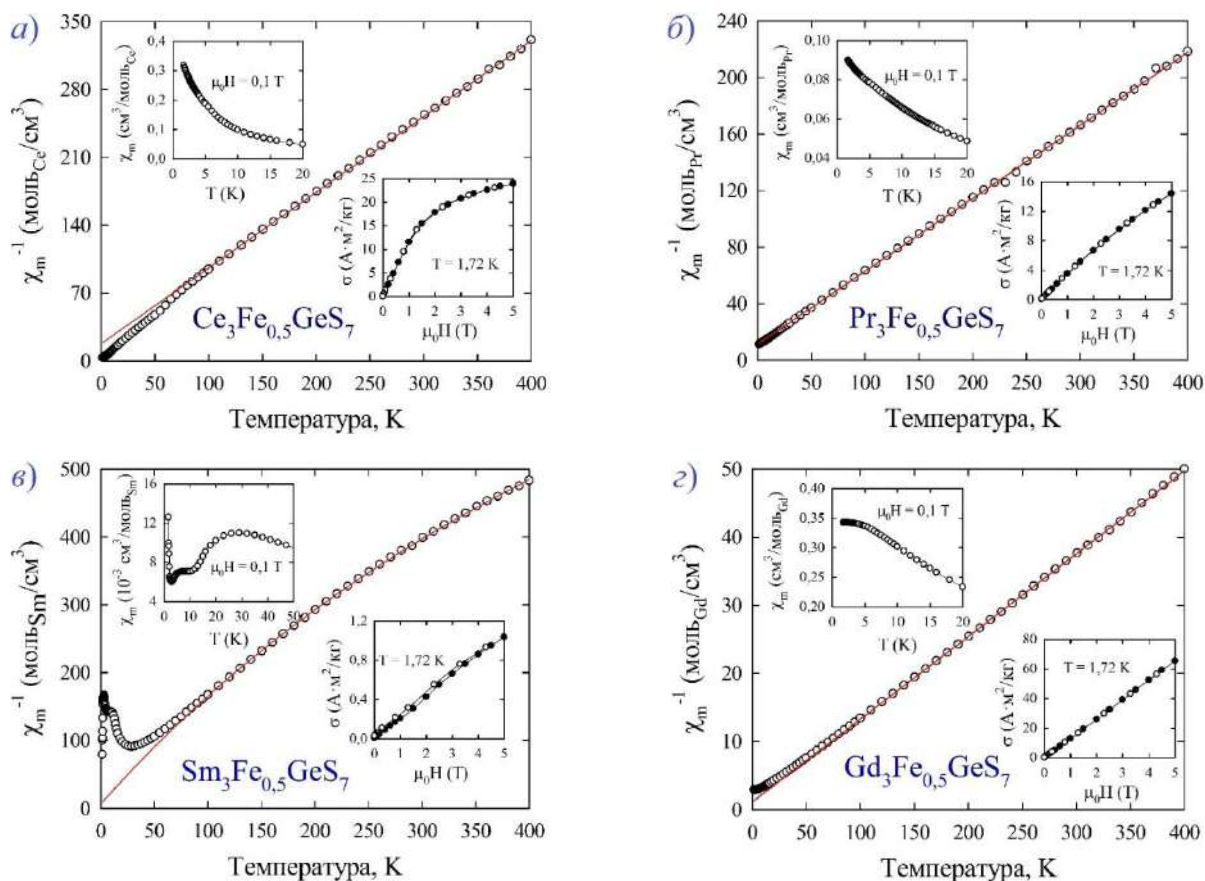


Рис. 3.32. Залежності оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сполук: $Ce_3Fe_{0,5}GeS_7$ (а), $Pr_3Fe_{0,5}GeS_7$ (б), $Sm_3Fe_{0,5}GeS_7$ (в) і $Gd_3Fe_{0,5}GeS_7$ (з). Суцільна лінія відображає закон Кюрі-Вейса.

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

У широкому діапазоні температур обернена магнітна сприйнятливість цих матеріалів, за виключенням $Sm_3Fe_{0,5}GeS_7$, має пряму лінійний характер [191]. При підвищенні температури обернена магнітна сприйнятливість цих

матеріалів (за виключенням $\text{Sm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$) демонструє лінійний характер. У таблиці 3.25 представлено результати розрахунку константи Кюрі C і парамагнітної температури Кюрі T_c для синтезованих зразків. Обернена магнітна сприйнятливість $\text{Sm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ є криволінійною в усьому вивченому діапазоні температур. Така поведінка є типовою для сполук самарію, для яких члени ${}^6\text{H}_{5/2}$ і ${}^6\text{H}_{7/2}$ основного мультиплету іона Sm^{3+} близькі за енергією [196].

Вище температури 100 К магнітну сприйнятливість цієї сполуки можна описати модифікованим законом Кюрі-Вейса. Для всіх сполук, крім $\text{Tm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$, значення парамагнітної температури Кюрі є негативним. Ця особливість вказує на те, що в цих матеріалах в магнітних обмінних взаємодіях між магнітними іонами домінують антиферомагнітні кореляції.

Припускаючи, що у сполуках $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm) магнетизм виникає за рахунок атомів R і Fe, можна отримати очікувані значення константи Кюрі за формулою $C = \frac{1}{8} \left(3\mu_R^2 + \frac{1}{8}\mu_{Fe}^2 \right)$, де μ_R і μ_{Fe} ефективні магнітні моменти атомів РЗМ і атомів феруму, відповідно.

Отримані значення C_{teo} , виходячи з того, що всі атоми R і Fe знаходяться в стабільному трьох- і двохвалентному стані, відповідно, представлені у таблиці 3.25. Із результатів дослідження можна зробити висновок про те, що для кожної сполуки $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ експериментальне значення C_{teo} дуже близьке до теоретичного, а отже, підтверджує зарядовий стан іонів R і Fe. За температур нижче 100 К магнітна сприйнятливість $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ трохи відрізняється від функції Кюрі-Вейса (ефект більш виражений для $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$, $\text{Sm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ і $\text{Tm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$). Для сполук $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ і $\text{Pr}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ не спостерігається чіткої сингулярності на кривих $\chi(T)$ до температури 1,72 К, а ізотерми намагнічування, виміряні за цієї температури, мають форму характерну для парамагнетиків. Для $\text{Gd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ спостерігається деяке “ущільнення” функції $\chi(T)$ нижче температури 4 К, що вказує на можливе утворення, за низьких температур, магнітно-впорядкованого стану.

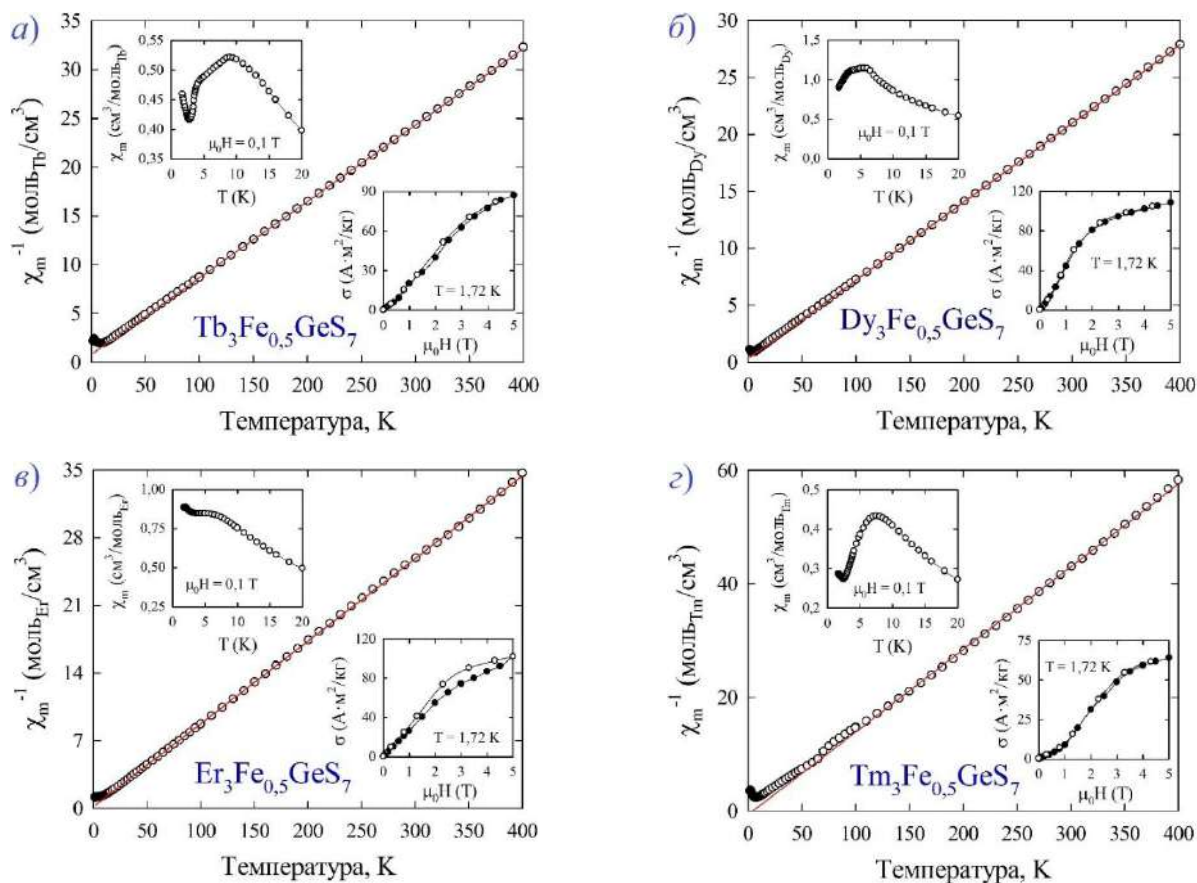


Рис. 3.33. Залежності оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сполук $\text{Tb}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Ge}_7$ (а), $\text{Dy}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Ge}_7$ (б), $\text{Er}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Ge}_7$ (в) і $\text{Tm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Ge}_7$ (г). Суцільна лінія відображає закон Кюрі-Вейса. **Верхні вставки:** залежності магнітної сприйнятливості від температури; **нижні вставки:** залежності намагніченості від напруженості поля за температури 1,72 К. Збільшення та зменшення напруженості магнітного поля представлено зафарбованими та незафарбованими символами відповідно.

Аналогічна картина, нижче температури 6 К, спостерігається для $\text{Er}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Ge}_7$. Низькотемпературна магнітна сприйнятливості інших сполук $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Ge}_7$ має досить складні температурні коливання з численними аномаліями. Магнітна сприйнятливості $\text{Sm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Ge}_7$ (рис. 3.32 в) при зниженні температури утворює спочатку широкий максимум за температури 26 К, потім менш виражений локальний максимум за температури 6 К, і в підсумку сприйнятливості різко підвищується нижче температури 2,5 К. Ізотерма $\sigma(H)$,

виміряна за температури 1,72 К, має сигмаподібний характер, що відповідає передбачуваному домінуванню антиферромагнітних кореляцій.

Намагніченість за температури 1,72 К для сполук $Tb_3Fe_{0,5}GeS_7$, $Dy_3Fe_{0,5}GeS_7$ і $Tm_3Fe_{0,5}GeS_7$, в залежності від напруженості магнітного поля має характер, що типовий для метамагнітів. На температурних залежностях їх магнітної сприйнятливості спостерігаються максимуми за температур 9, 5,6 та 7,5 К відповідно. Для сполук $Tb_3Fe_{0,5}GeS_7$ і $Dy_3Fe_{0,5}GeS_7$, на кривих залежності $\chi = \chi(T)$, спостерігаються чіткі зсуви за температури 4 та 3,3 К відповідно. Для $Tm_3Fe_{0,5}GeS_7$ відповідна аномалія поблизу 4 К є менш вираженою.

Магнітна сприйнятливість $Tb_3Fe_{0,5}GeS_7$ демонструє різкий підйом нижче температури 2,7 К. В $Tm_3Fe_{0,5}GeS_7$ відповідна аномалія виявлена поблизу температури 2,5 К, але менша за величиною. Складна магнітна поведінка сполук $R_3Fe_{0,5}GeS_7$ (R – Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Er і Tm) з каскадами фазових переходів при низьких температурах виникає, ймовірно, як комбінований ефект обмінних взаємодій, що передбачають як магнітні підґратки R^{3+} , так і Fe^{2+} . Для перевірки фактичного характеру впорядкованих станів та визначення магнітних структур у конкретних сполуках обов'язковими є експерименти з нейтронною дифракцією.

Таблиця 3.25

Магнітні характеристики сполук $R_3Fe_{0,5}GeS_7$
(R – Ce, Pr Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm)

Сполука	T_c , (К)	C , (см ³ /моль)	μ_R (μ_B)	C_{teo} , (см ³ /моль)
$Ce_3Fe_{0,5}GeS_7$	– 22,6(4)	3,84(2)	2,54	3,920
$Pr_3Fe_{0,5}GeS_7$	– 21,8(3)	5,81(1)	3,58	6,307
$Sm_3Fe_{0,5}GeS_7$ *	– 3,5(9)	1,66(4)	0,85	1,772
$Gd_3Fe_{0,5}GeS_7$	– 9,4(2)	24,71(1)	7,94	25,142
$Tb_3Fe_{0,5}GeS_7$	– 10,3(3)	38,27(3)	9,72	36,930
$Dy_3Fe_{0,5}GeS_7$	– 4,4(3)	43,56(2)	10,65	44,034
$Er_3Fe_{0,5}GeS_7$	– 2,4(2)	35,11(1)	9,58	35,917

Сполука	T_c , (К)	C , (см ³ /моль)	μ_R (μ_B)	C_{teo} , (см ³ /моль)
Tm ₃ Fe _{0,5} GeS ₇	4,6(6)	20,61(3)	7,56	22,933

* $-\chi = \frac{C}{T-T_c} + \chi_0$, $\chi_0 = 2,073(4) \times 10^{-3}$ см³/моль.

3.2.9. Магнітні властивості сполук R₃Co_{0,5}GeS₇ (R – Sm, Gd)

Вимірювання магнітних властивостей сполук Sm₃Co_{0,5}GeS₇ і Gd₃Co_{0,5}GeS₇ виконане на порошкоподібних зразках (рис. 3.34). Обернена магнітна сприйнятливість сполуки Sm₃Co_{0,5}GeS₇ є криволінійною функцією в усьому дослідженому інтервалі температур [193]. Такий характер температурної залежності оберненої магнітної сприйнятливості є типовим для сполук самарію [196]. Вище температури 100 К магнітну сприйнятливість сполуки Sm₃Co_{0,5}GeS₇ можна описати модифікованим законом Кюрі-Вейса: $\chi(T) = \frac{C}{T-T_c} + \chi_0$. Обернена магнітна сприйнятливість Gd₃Co_{0,5}GeS₇ описується рівнянням $-\chi(T) = \frac{C}{T-T_c}$, ($\chi_0 = 0$). Основні характеристики магнітної сприйнятливості сполук Sm₃Co_{0,5}GeS₇ і Gd₃Co_{0,5}GeS₇ представлені у таблиці 3.26.

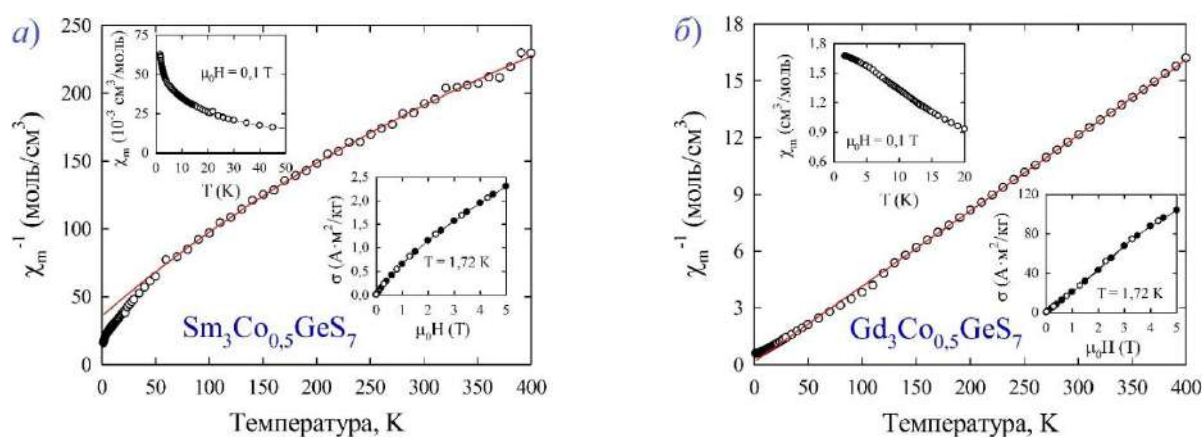


Рис. 3.34. Температурні залежності оберненої магнітної сприйнятливості для сполук Sm₃Co_{0,5}GeS₇ (а) і Gd₃Co_{0,5}GeS₇ (б). **Верхні вставки:** залежності магнітної сприйнятливості від температури; **нижні вставки:** залежності намагніченості від напруженості поля за температури 1,72 К. Збільшення та зменшення напруженості магнітного поля представлено зафарбованими та

незафарбованими символами відповідно.

Припускаючи, що крім атомів Sm і Gd, також атоми кобальту сприяють загальним магнітним властивостям сполук $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ і $\text{Gd}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$, константи Кюрі, що отримані із експериментальних даних, слід порівнювати з теоретичними значеннями, розрахованими за формулою $C_{teo} = \left(\frac{1}{8}\right) (3\mu_R^2 + \left(\frac{1}{2}\right)\mu_{Co}^2)$, де μ_R і μ_{Co} ефективні магнітні моменти рідкісноземельних атомів і атомів Кобальту, відповідно. Значення C_{teo} , отримані за припущення, що атоми Sm і Gd перебувають у стабільних тривалентних станах, тоді як атоми Co є двовалентними, наведені у таблиці 3.26.

Із отриманих результатів можна зробити висновок про те, що для кожної сполуки C_{teo} є досить близьким до експериментального значення C, а отже, підтверджує ймовірні заряди іонів R та Co.

Таблиця 3.26

Магнітні характеристики сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – Sm, Gd)

Сполука	T_c , (К)	C, (см ³ /моль)	μ_R (μ_B)	C_{teo} , (см ³ /моль)
$\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ **	- 49,4(8)	1,307(7)	0,85	1,207
$\text{Gd}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$	- 4,0(3)	25,087(6)	7,94	24,557

** – $\chi = \frac{C}{T-T_c} + \chi_0$, $\chi_0 = 1,49(7) \times 10^{-3}$ см³/моль.

3.2.10. Магнітні властивості сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – Gd, Dy, Er, Tm)

Низькотемпературні магнітні властивості сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – Gd, Dy, Er і Tm) представлено на рис. 3.35. Для всіх сполук обернена магнітна сприйнятливість має лінійний характер в інтервалі температур 100-400 К [193]. Основні параметри, що характеризують магнітні властивості сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – Gd, Dy, Er і Tm), обчислені за рівнянням $\chi(T) = \frac{C}{T-T_c}$, представлені у таблиці 3.27.

За температур нижче 100 К для сполук $\text{Dy}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$, $\text{Er}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ і $\text{Tm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ криві $\chi^{-1} = \chi^{-1}(T)$ не мають прямолінійності. Для цих сполук

яскраво виражені максимуми, що виникають поблизу 6 – 7 К, свідчать про появу магнітно впорядкованих станів.

Таблиця 3.27

Магнітні характеристики сполук $R_3Ni_{0,5}GeS_7$ (R – Gd, Dy, Er і Tm)

Сполука	T_c , (К)	C , (см ³ /моль)	μ_R (μ_B)	C_{teo} , (см ³ /моль)
Gd ₃ Ni _{0,5} GeS ₇	– 11,6(2)	24,875(4)	7,94	24,142
Dy ₃ Ni _{0,5} GeS ₇	– 0,7(2)	45,475(3)	10,65	43,034
Er ₃ Ni _{0,5} GeS ₇	9,8(3)	32,385(4)	9,58	34,917
Tm ₃ Ni _{0,5} GeS ₇	– 13,6(5)	21,729(3)	7,56	21,933

Що стосується сполук Er₃Ni_{0,5}GeS₇ і Tm₃Ni_{0,5}GeS₇, то максимуми магнітної сприйнятливості досить широкі, проте жодна інша аномалія не спостерігається. Ізотерми намагніченості цих сполук, виміряні за температури 1,72 К, мають форму, характерну для метамагнетиків з критичним полем силою $\mu_0 H = 0,5$ Т і $\mu_0 H = 1$ Т (див. Вставки на рис. 3.35 а і рис. 3.35 з).

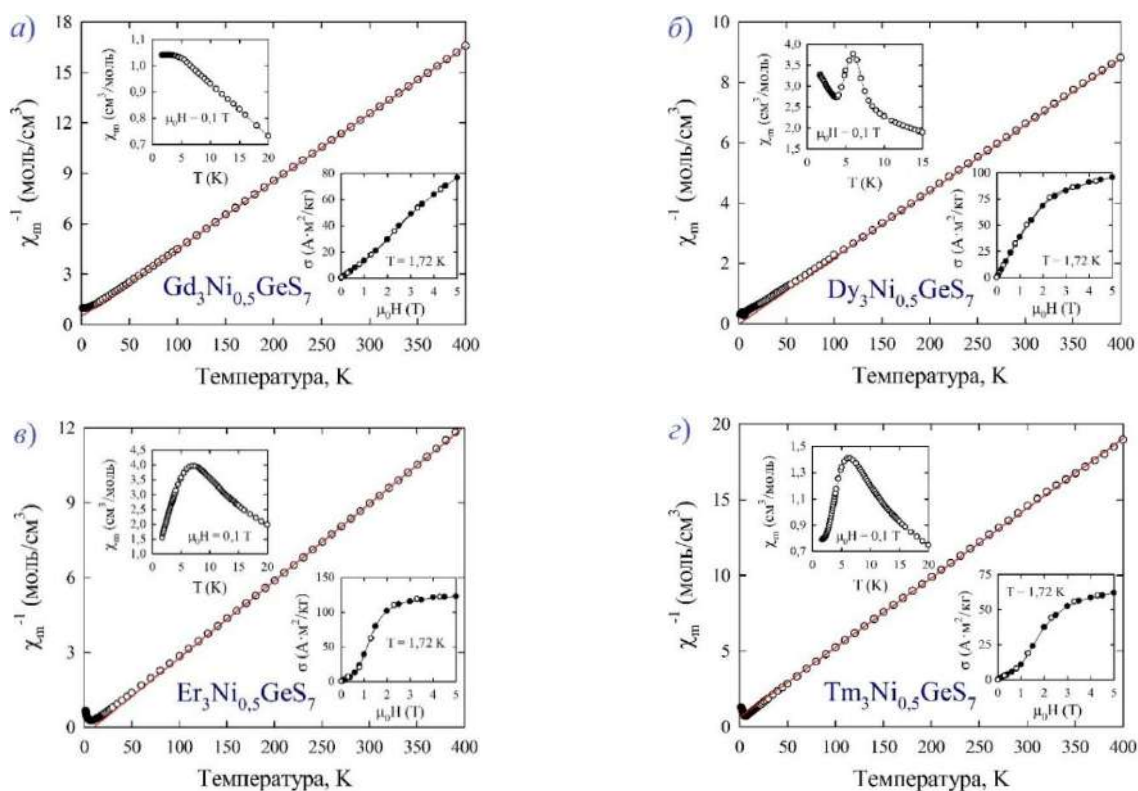


Рис. 3.35. Температурні залежності оберненої магнітної сприйнятливості для сполук Gd₃Ni_{0,5}GeS₇ (а), Dy₃Ni_{0,5}GeS₇ (б), Er₃Ni_{0,5}GeS₇ (в) і Tm₃Ni_{0,5}GeS₇ (г).

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

У сильніших магнітних полях намагніченість $\text{Er}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ майже насичується до значення $125 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{Г}$, що відповідає магнітному моменту $18,5\mu_B$ на формульну одиницю. Намагніченість сполуки $\text{Tm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ проявляє лише деяку тенденцію до насичення.

Магнітна поведінка сполуки $\text{Dy}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ помітно відрізняється від магнітної поведінки тетрарних сульфідів $\text{Er}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ і $\text{Tm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$. Максимум на кривій $\chi = \chi(T)$ набагато вужчий, і магнітна сприйнятливість змінює свою низькотемпературну поведінку, демонструючи різкий підйом за температури 3,8 К (див. Вставку на рис. 3.35 б). Остання особливість може свідчити про формування у сполуки $\text{Dy}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ антиферромагнітного впорядкування нижче 5,8 К. Схожа поведінка магнітної сприйнятливості за температури 5,5 К характерна для ізоструктурної сполуки $\text{Dy}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$ [189].

Залежність $\sigma = \sigma(H)$, виміряна для $\text{Dy}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ за температури 1,72 К, не має типового антиферромагнітного характеру, а отже, суттєво відрізняється від $\text{Er}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ та $\text{Tm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$.

3.3. Системи $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{MeS} - \text{SnS}_2$ (Me – Fe, Co, Ni)

Ізотермічні перерізи $\text{Y}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$, $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$, $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$, $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$, $\text{Tb}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$, $\text{Y}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$, $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$, $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$, $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$, $\text{Tb}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$ і $\text{Ho}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$, що побудовані для кобальт- та нікелевмісних квазіпотрійних систем за температури 770 К (рис. 3.36), представляють собою один із можливих перерізів у тетрадрах $\text{R} - \text{Me} - \text{Sn} - \text{S}$ (Me – Co, Ni). В обмежувачих системах $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, $\text{Tb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{CoS}$ і $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$ за температури 770 К підтверджено існування сполук R_2SnS_5 (R – La, Pr, Sm, Tb), La_4CoS_7 і La_4NiS_7 , відповідно. При переході від германій- до

станумумісних систем зменшується кількість тернарних сполук, що утворюються у квазібінарних системах. Це зменшення є причиною того, що у відповідних квазіпотрійних системах спостерігається зменшення кількості можливих варіантів фазових рівноваг.

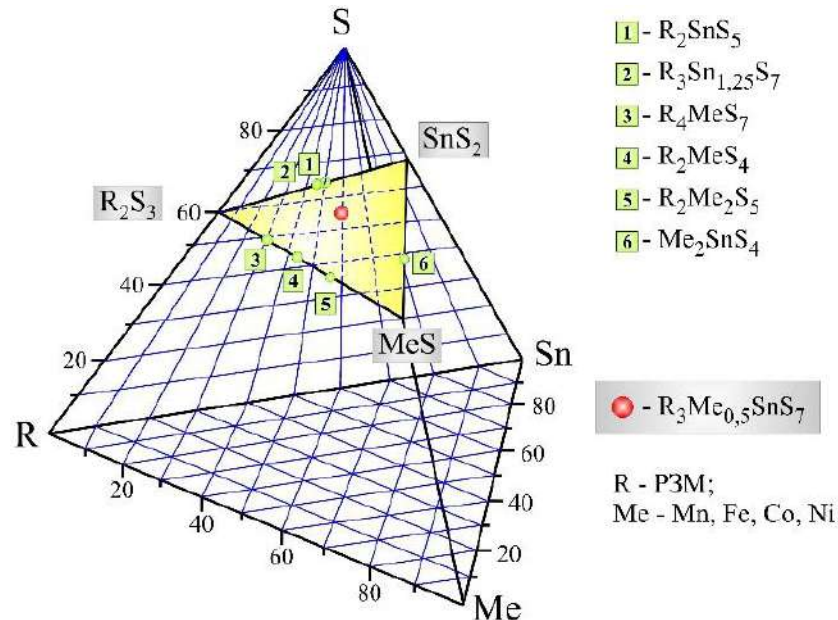


Рис. 3.36. Тернарні сульфідні системи $R - Me - Sn - S$ на перерізі $R_2S_3 - MeS - SnS_2$ ($R - PЗМ$; $Me - Mn, Fe, Co, Ni$)

3.3.1. Ізотермічні перерізи $R_2S_3 - CoS - SnS_2$ ($R - Y, La, Pr, Sm, Tb$)

Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $R_2S_3 - CoS - GeS_2$ за температури 770 К [197] представлено на рисунках 3.37 - 3.41.

За температури відпалу сплавів (770 К) тетрарна сполука $Y_3Co_{0,5}SnS_7$ (СП *hP23*;173) із компонентами квазіпотрійної системи $Y_2S_3 - CoS - SnS_2$ уворює три трифазні області: $\{Y_2S_3$ (СП *mP30*;11) + $Y_3Co_{0,5}SnS_7$ (СП *hP23*;173) + CoS (СП *hP4*;194)}, $\{CoS$ (СП *hP4*;194) + $Y_3Co_{0,5}SnS_7$ (СП *hP23*;173) + SnS_2 (СП *hP3*;164)} і $\{SnS_2$ (СП *hP3*;164) + $Y_3Co_{0,5}SnS_7$ (СП *hP23*;173) + Y_2S_3 (СП *mP30*;11)}.

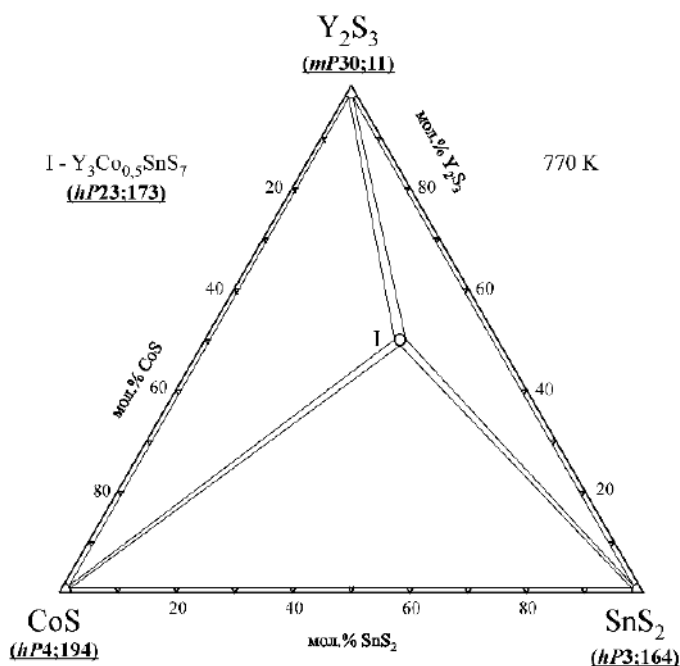


Рисунок 3.37. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Y_2S_3 - CoS - SnS_2$

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $La_2S_3 - CoS - SnS_2$ за температури 770 К є складнішим, оскільки бінарні квазібінарні системи $La_2S_3 - CoS$ і $La_2S_3 - SnS_2$ характеризуються утворенням тернарних сполук La_4CoS_7 і La_2SnS_5 , відповідно.

Переріз $La_2S_3 - CoS - SnS_2$ характеризується утворення двофазних областей $\{La_2S_3$ (СП *oP20;62*) + $La_3Co_{0,5}SnS_7$ (СП *hP23;173*), $\{CoS$ (СП *hP4;194*) + La_2SnS_5 (СП *oP16;55*), $\{CoS$ (СП *hP4;194*) + $La_3Co_{0,5}SnS_7$ (СП *hP23;173*), $\{La_4CoS_7$ (СП *hP24;173*) + $La_3Co_{0,5}SnS_7$ (СП *hP23;173*) і $\{La_2SnS_5$ (СП *oP16;55*) + $La_3Co_{0,5}SnS_7$ (СП *hP23;173*).

Для перерізу $Pr_2S_3 - CoS - SnS_2$ характерним є утворення двофазних областей $\{Pr_2S_3$ (СП *oP20;62*) + $Pr_3Co_{0,5}SnS_7$ (СП *hP23;173*), $\{CoS$ (СП *hP4;194*) + $Pr_3Co_{0,5}SnS_7$ (СП *hP23;173*), $\{CoS$ (СП *hP4;194*) + Pr_2SnS_5 (СП *oP16;55*) і $\{Pr_2SnS_5$ (СП *oP16;55*) + $Pr_3Co_{0,5}SnS_7$ (СП *hP23;173*).

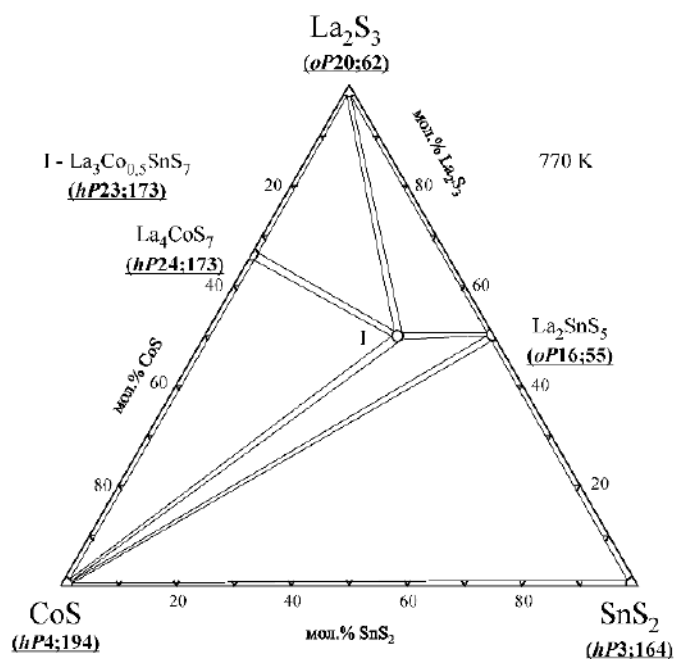


Рисунок 3.38. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$

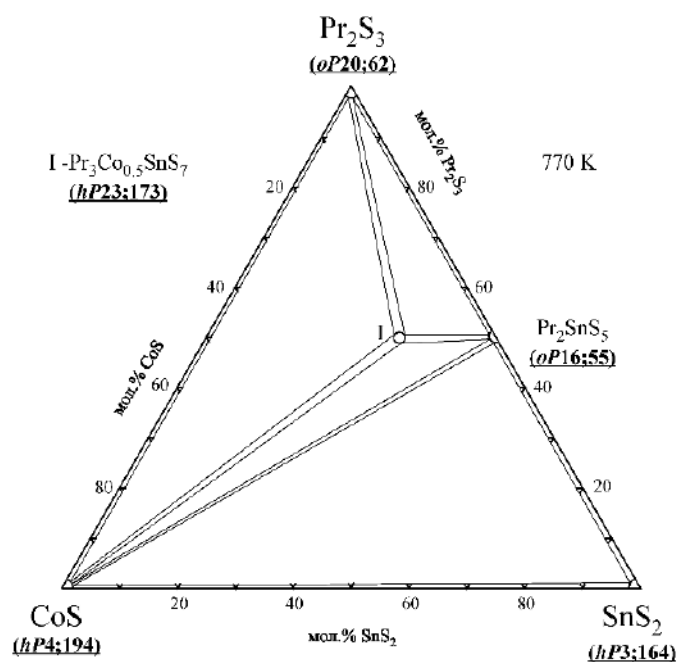


Рисунок 3.39. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$

Характер рівноваг на ізотермічному перерізі діаграми стану системи $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$ є аналогічним до празеодим вмісної системи.

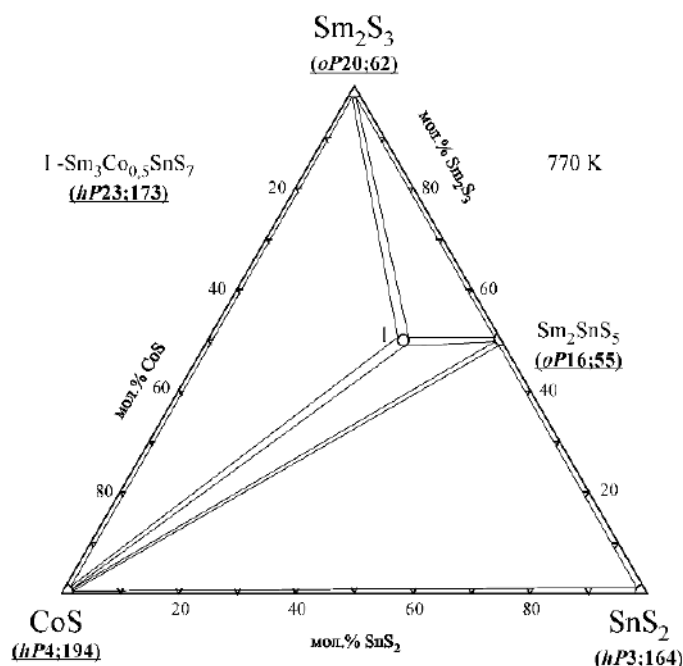


Рисунок 3.40. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$

Для перерізу $\text{Tb}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$ характерним є утворення двофазних областей $\{\text{Tb}_2\text{S}_3$ (СП $oP20;62$) + $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ (СП $hP23;173$), $\{\text{CoS}$ (СП $hP4;194$) + $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ (СП $hP23;173$), $\{\text{SnS}_2$ (СП $hP3;164$) + $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ (СП $hP23;173$) і $\{\text{Tb}_2\text{SnS}_5$ (СП $oP16;55$) + $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ (СП $hP23;173$).

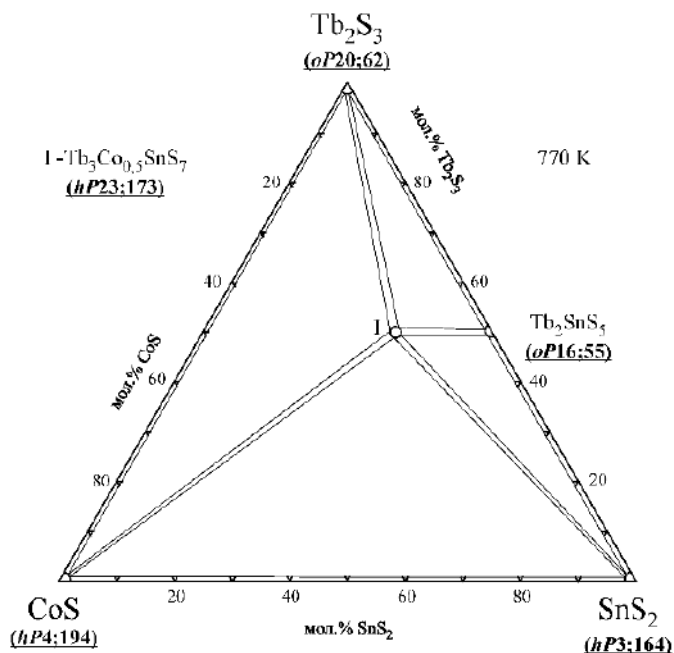


Рисунок 3.41. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Tb}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$

3.3.2. Ізотермічні перерізи $R_2S_3 - NiS - SnS_2$ ($R - Y, La, Pr, Sm, Tb, Ho$)

Ізотермічні перерізи $R_2S_3 - NiS - SnS_2$ за температури 770 К [198 - 202] представлено на рисунках 3.42 - 3.47.

Для перерізу $Y_2S_3 - NiS - SnS_2$ характерною є відсутність тернарних сполук та утворення двофазних областей $\{Y_2S_3$ (СП *mP30;11*) + $Y_3Ni_{0,5}SnS_7$ (СП *hP23;173*) $\}$, $\{NiS$ (СП *hP4;194*) + $Y_3Ni_{0,5}SnS_7$ (СП *hP23;173*) $\}$ і $\{SnS_2$ (СП *hP3;164*) + $Y_3Ni_{0,5}SnS_7$ (СП *hP23;173*) $\}$.

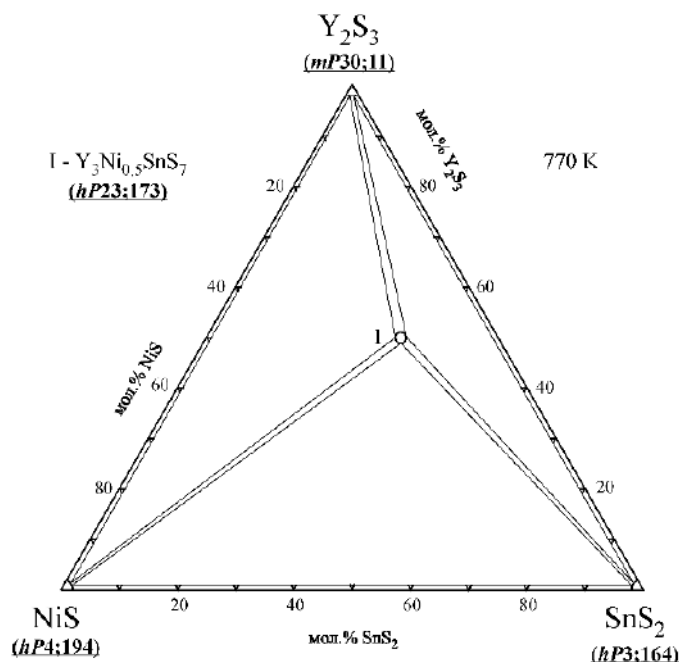


Рисунок 3.42. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Y_2S_3 - NiS - SnS_2$

За температури відпалу сплавів (770 К) тетрарна сполука $La_3Ni_{0,5}SnS_7$ (СП *hP23;173*) із компонентами квазіпотрійної системи $La_2S_3 - NiS - SnS_2$ уворює п'ять трифазних областей: $\{La_2S_3$ (СП *oP20;62*) + La_4NiS_7 (СП *hP24;173*) + $La_3Ni_{0,5}SnS_7$ (СП *hP23;173*) $\}$, $\{NiS$ (СП *hP4;194*) + La_4NiS_7 (СП *hP24;173*) + $La_3Ni_{0,5}SnS_7$ (СП *hP23;173*) $\}$, $\{La_2S_3$ (СП *oP20;62*) + La_2SnS_5 (СП *oP16;55*) + $La_3Ni_{0,5}SnS_7$ (СП *hP23;173*) $\}$, $\{NiS$ (СП *hP4;194*) + SnS_2 (СП *hP3;164*) + $La_3Ni_{0,5}SnS_7$ (СП *hP23;173*) $\}$ і $\{NiS$ (СП *hP4;194*) + La_2SnS_5 (СП *oP16;55*) + $La_3Ni_{0,5}SnS_7$ (СП *hP23;173*) $\}$.

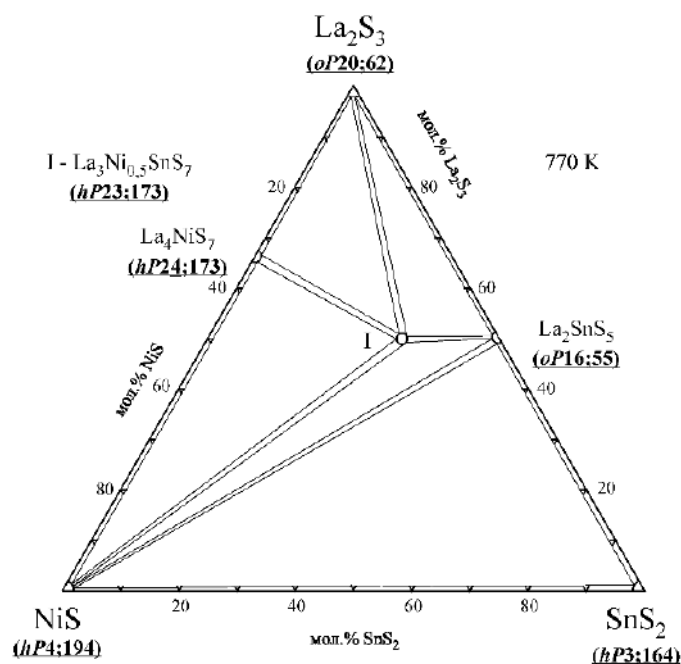


Рисунок 3.43. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$

Для перерізу $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$ характерним є утворення двофазних областей $\{\text{Pr}_2\text{S}_3$ (СП $oP20;62$) + $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$ (СП $hP23;173$), $\{\text{NiS}$ (СП $hP4;194$) + $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$ (СП $hP23;173$), $\{\text{NiS}$ (СП $hP4;194$) + Pr_2SnS_5 (СП $oP16;55$) і $\{\text{Pr}_2\text{SnS}_5$ (СП $oP16;55$) + $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SnS}_7$ (СП $hP23;173$).

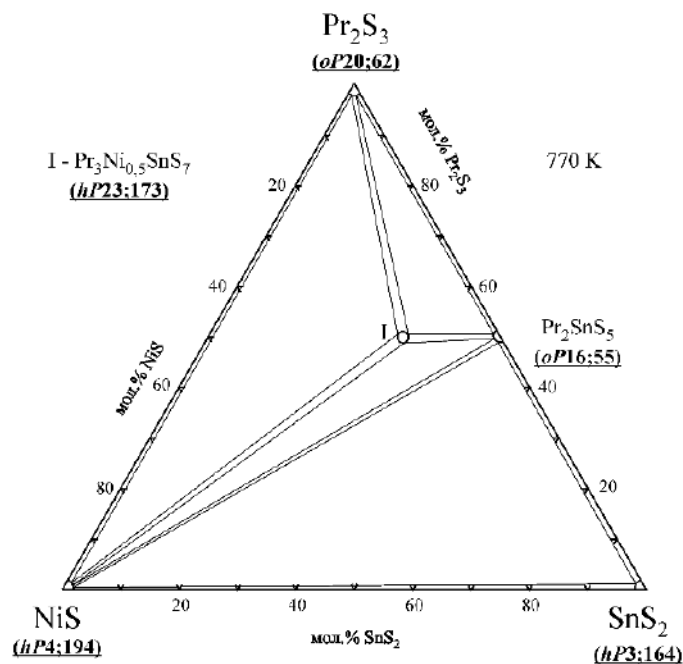


Рисунок 3.44. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$

Ізотермічний перерізу діаграми стану системи $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$ характеризується утворенням двофазних областей $\{\text{Sm}_2\text{S}_3$ (СП *oP20;62*) + $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (СП *hP23;173*), $\{\text{NiS}$ (СП *hP4;194*) + $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (СП *hP23;173*), $\{\text{NiS}$ (СП *hP4;194*) + Sm_2SnS_5 (СП *oP16;55*) і $\{\text{Sm}_2\text{SnS}_5$ (СП *oP16;55*) + $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (СП *hP23;173*).

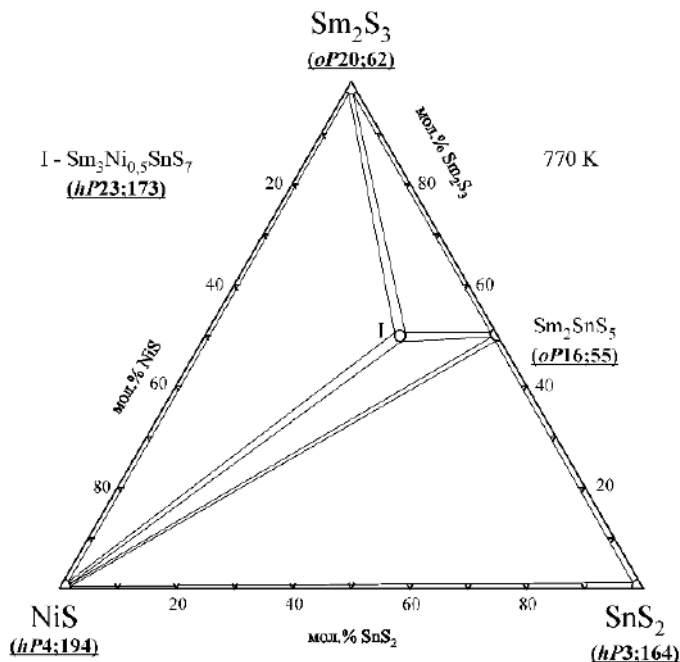


Рисунок 3.45. Ізотермічний перерізу діаграми стану системи $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$

За температури відпалу сплавів (770 К) тетрарні сполуки $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ і $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (СП *hP23;173*) із компонентами квазіпотрійних систем $\text{Tb}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$ і $\text{Ho}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$ уворюють чотири: $\{\text{Tb}_2\text{S}_3$ (СП *oP20;62*) + NiS (СП *hP4;194*) + $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (СП *hP23;173*), $\{\text{NiS}$ (СП *hP4;194*) + SnS_2 (СП *hP3;164*) + $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (СП *hP23;173*), $\{\text{SnS}_2$ (СП *hP3;164*) + Tb_2SnS_5 (СП *oP16;55*) + $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (СП *hP23;173*) і $\{\text{Tb}_2\text{S}_3$ (СП *oP20;62*) + Tb_2SnS_5 (СП *oP16;55*) + $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (СП *hP23;173*) та три: $\{\text{Ho}_2\text{S}_3$ (СП *mP30;11*) + NiS (СП *hP4;194*) + $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (СП *hP23;173*), $\{\text{NiS}$ (СП *hP4;194*) + SnS_2 (СП *hP3;164*) + $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (СП *hP23;173*) і $\{\text{SnS}_2$ (СП *hP3;164*) + Ho_2S_3 (СП *mP30;11*) + $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (СП *hP23;173*) трифазні області, відповідно.

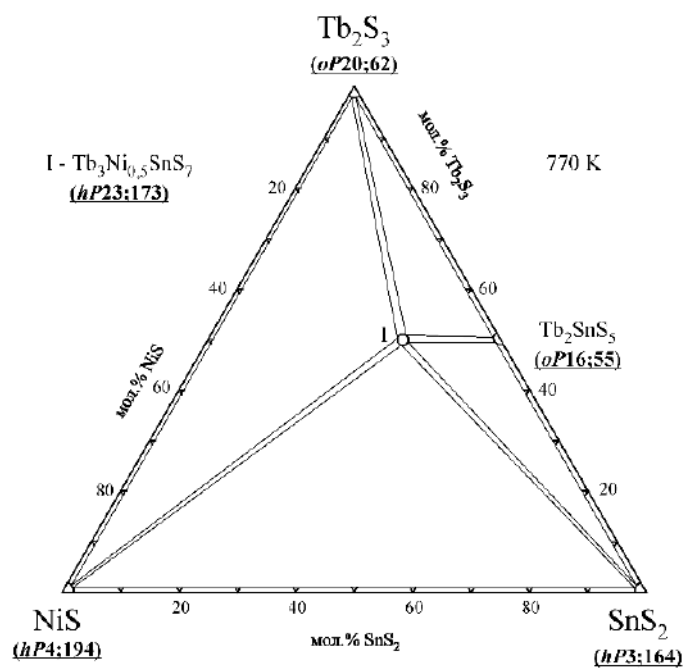


Рисунок 3.46. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Tb}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$

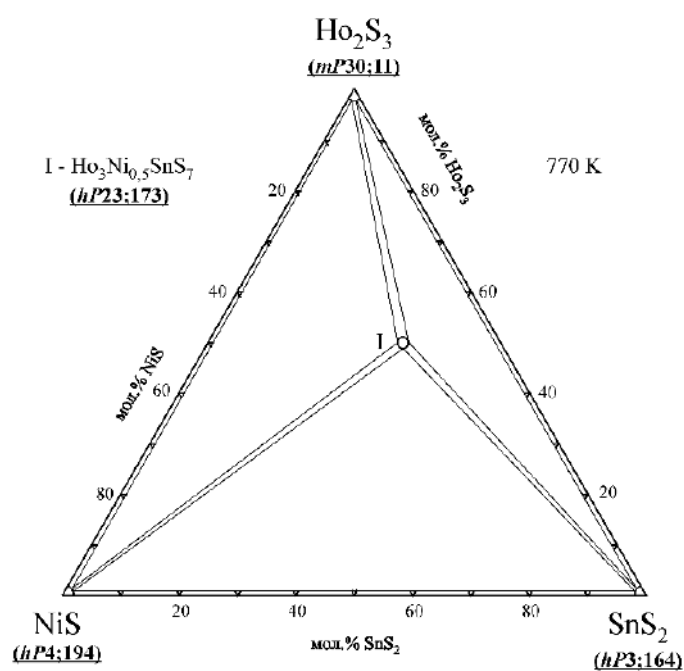


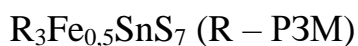
Рисунок 3.47. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Ho}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$

3.3.3. Кристалічна структура сполук $R_3Fe_{0,5}SnS_7$

Кристалічна структура халькогенідів $R_3Fe_{0,5}SnS_7$ (R – Gd, Ho) досліджувалась методом рентгенівської дифракції порошку (табл. 3.28), кристалічна структура халькогенідів $R_3Fe_{0,5}SnS_7$ (R – Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb і Dy) – методом рентгенівської дифракції монокристала [203 - 209]. Деталі експерименту, параметри зміщення атомів, уточнені в анізотропному наближенні, та міжатомні відстані для кристалічних структур $R_3Fe_{0,5}SnS_7$ (СТ $La_3Mn_{0,5}SiS_7$, СП $hP24,173$, ПГ $P6_3$) наведені у Додатку Д.

Таблиця 3.28

Параметри елементарних комірок тетрарних сульфідів



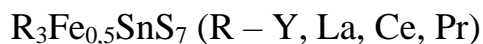
Сполука	Метод		Параметри комірки, нм			
	⊗ (п)	⊕ (м)	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм ³
$Y_3Fe_{0,5}SnS_7$		⊕ (м)	0,95948(10)	0,95948(10)	0,61888(8)	0,49341(10)
$La_3Fe_{0,5}SnS_7$		⊕ (м)	1,029119(19)	1,029119(19)	0,600220(12)	0,55052(2)
$Ce_3Fe_{0,5}SnS_7$		⊕ (м)	1,017333(12)	1,017333(12)	0,601116(8)	0,538784(15)
$Pr_3Fe_{0,5}SnS_7$		⊕ (м)	1,00943(2)	1,00943(2)	0,600764(13)	0,53013(2)
$Nd_3Fe_{0,5}SnS_7$		⊕ (м)	0,999378(19)	0,999378(19)	0,605675(12)	0,52388(2)
$Sm_3Fe_{0,5}SnS_7$		⊕ (м)	0,98215(9)	0,98215(9)	0,61301(6)	0,51210(8)
$Gd_3Fe_{0,5}SnS_7$	⊗ (п)		0,97220(2)	0,97220(2)	0,61762(2)	0,50555(4)
$Tb_3Fe_{0,5}SnS_7$		⊕ (м)	0,96651(8)	0,96651(8)	0,61674(6)	0,49894(8)
$Dy_3Fe_{0,5}SnS_7$		⊕ (м)	0,96093(9)	0,96093(9)	0,61815(6)	0,49432(8)
$Ho_3Fe_{0,5}SnS_7$	⊗ (п)		0,95799(2)	0,95799(2)	0,61870(2)	0,49174(3)

⊗ (п) – метод порошку; ⊕ (м) – метод монокристала.

Координати і теплові параметри атомів в структурі сполук $R_3Fe_{0,5}SnS_7$ (R – Y, La, Ce, Pr), $R_3Fe_{0,5}SnS_7$ (R – Nd, Sm, Gd) і $R_3Fe_{0,5}SnS_7$ (R – Tb, Dy, Ho) наведені в табл. 3.29, табл. 3.30 і табл. 3.31, відповідно.

Таблиця 3.29

Координати і теплові параметри атомів для сполук



	Y₃Fe_{0,5}SnS₇	La₃Fe_{0,5}SnS₇	Ce₃Fe_{0,5}SnS₇	Pr₃Fe_{0,5}SnS₇
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)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (Å ²)	0,0159(3)	0,01105(9)	0,01164(6)	0,01070(9)
Fe 2a (0, 0, z)				
z	0,7751(10)	0,2659(5)	0,2602(5)	0,7408(6)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (Å ²)	0,0102(13)	0,0123(4)	0,0116(4)	0,0118(7)
Sn 2b (x, y, z)				
x	2/3	1/3	1/3	1/3
y	1/3	2/3	2/3	2/3
z	0,88591(18)	0,11573(8)	0,11534(8)	0,88338(13)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (Å 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)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (Å 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)
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)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (Å ²)	0,0140(8)	0,0111(2)	0,01109(18)	0,0105(3)
S3 2b (x, y, z)				

	Y₃Fe_{0,5}SnS₇	La₃Fe_{0,5}SnS₇	Ce₃Fe_{0,5}SnS₇	Pr₃Fe_{0,5}SnS₇
<i>x</i>	2/3	1/3	1/3	1/3
<i>y</i>	1/3	2/3	2/3	2/3
<i>z</i>	0,2659(8)	0,7263(3)	0,7264(3)	0,2725(4)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0119(11)	0,0110(4)	0,0101(3)	0,0099(5)

Таблиця 3.30

Координати і теплові параметри атомів для сполук

R₃Fe_{0,5}SnS₇ (R – Nd, Sm, Gd)

	Nd₃Fe_{0,5}SnS₇	Sm₃Fe_{0,5}SnS₇	Gd₃Fe_{0,5}SnS₇
R 6c (<i>x, y, z</i>)			
<i>x</i>	0,21653(6)	0,21038(6)	0,6398(1)
<i>y</i>	0,35937(6)	0,36033(6)	0,8421(2)
<i>z</i>	0,54442(17)	0,54610(14)	0,9558(5)
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			1,30(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,01281(16)	0,01484(14)	
Fe 2a (0, 0, <i>z</i>)			
<i>z</i>	0,2498(9)	0,2354(8)	0,2900*
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			0,5(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0102(12)	0,0097(12)	
Sn 2b (<i>x, y, z</i>)			
<i>x</i>	1/3	1/3	1/3
<i>y</i>	2/3	2/3	2/3
<i>z</i>	0,11582(18)	0,11351(18)	0,3928(5)
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			1,14(12)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0111(3)	0,0130(3)	
S1 6c (<i>x, y, z</i>)			
<i>x</i>	0,2461(4)	0,2475(4)	0,4832(7)

	Nd₃Fe_{0,5}SnS₇	Sm₃Fe_{0,5}SnS₇	Gd₃Fe_{0,5}SnS₇
<i>y</i>	0,1005(3)	0,1062(3)	0,5546(9)
<i>z</i>	0,4955(5)	0,4802(5)	0,2128(11)
B_{ізо}×10² (нм²)			1,4(2)
U_{екв}×10² (нм²)	0,0162(7)	0,0172(7)	
S2 6c (x, y, z)			
<i>x</i>	0,4824(3)	0,4799(4)	0,8902(9)
<i>y</i>	0,5678(3)	0,5626(4)	0,1407(10)
<i>z</i>	0,2828(5)	0,2843(4)	0,0331(10)
B_{ізо}×10² (нм²)			0,4(2)
U_{екв}×10² (нм²)	0,0114(6)	0,0139(6)	
S3 2b (x, y, z)			
<i>x</i>	1/3	1/3	1/3
<i>y</i>	2/3	2/3	2/3
<i>z</i>	0,7297(7)	0,7319(7)	0,783(2)
B_{ізо}×10² (нм²)			0,2(4)
U_{екв}×10² (нм²)	0,0101(9)	0,0114(10)	

* - фіксоване значення

Таблиця 3.31

Координати і теплові параметри атомів для сполук

R₃Fe_{0,5}SnS₇ (R – Tb, Dy, Ho)

	Tb₃Fe_{0,5}SnS₇	Dy₃Fe_{0,5}SnS₇	Ho₃Fe_{0,5}SnS₇
R 6c (x, y, z)			
<i>x</i>	0,20289(6)	0,20117(7)	0,6388(2)
<i>y</i>	0,36086(6)	0,36112(7)	0,8388(2)
<i>z</i>	0,54993(10)	0,55009(14)	0,9572(4)
B_{ізо}×10² (нм²)			0,81(3)

	Tb₃Fe_{0,5}SnS₇	Dy₃Fe_{0,5}SnS₇	Ho₃Fe_{0,5}SnS₇
$U_{\text{сKB}} \times 10^2$ (нм ²)	0,01387(13)	0,01428(15)	
Fe 2a (0, 0, z)			
z	0,2261(8)	0,2240(10)	0,2900*
$B_{\text{i30}} \times 10^2$ (нм ²)			0,7(5)
$U_{\text{сKB}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0118(11)	0,0116(13)	
Sn 2b (x, y, z)			
x	1/3	1/3	1/3
y	2/3	2/3	2/3
z	0,11300(15)	0,11299(18)	0,3901(4)
$B_{\text{i30}} \times 10^2$ (нм ²)			0,34(8)
$U_{\text{сKB}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0118(3)	0,0115(4)	
S1 6c (x, y, z)			
x	0,2486(3)	0,2492(4)	0,4746(10)
y	0,1126(3)	0,1143(4)	0,5514(9)
z	0,4689(5)	0,4665(6)	0,2185(9)
$B_{\text{i30}} \times 10^2$ (нм ²)			0,1(2)
$U_{\text{сKB}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0142(5)	0,0148(7)	
S2 6c (x, y, z)			
x	0,4753(4)	0,4753(5)	0,8853(9)
y	0,5560(4)	0,5555(4)	0,1350(9)
z	0,2880(3)	0,2886(5)	0,0468(9)
$B_{\text{i30}} \times 10^2$ (нм ²)			0,50(13)
$U_{\text{сKB}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0131(6)	0,0132(8)	
S3 2b (x, y, z)			
x	1/3	1/3	1/3
y	2/3	2/3	2/3
z	0,7324(5)	0,7313(7)	0,7607(15)

	Tb₃Fe_{0,5}SnS₇	Dy₃Fe_{0,5}SnS₇	Ho₃Fe_{0,5}SnS₇
$V_{\text{изо}} \times 10^2$ (нм ²)			0,3(3)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0090(9)	0,0086(11)	

* - фіксоване значення

У структурі халькогенідів $R_3Fe_{0,5}SnS_7$ (R – PЗМ) на відміну від структур $R_3Me_{0,5}SiS_7$ (Me – Co, Ni) і $R_3Me_{0,5}GeS_7$ (Me – Mn, Fe, Co, Ni) атоми R та сульфуру формують тригональні призми [R 7S] з одним додатковим атомом. У цих призмах відстані між атомами ітрію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Y-S)_{\text{min}} = 0,2677(4)$ нм до $\delta(Y-S)_{\text{max}} = 0,3147(4)$ нм, між атомами лантану та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(La-S)_{\text{min}} = 0,28369(10)$ нм до $\delta(La-S)_{\text{max}} = 0,30881(11)$ нм, між атомами церію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Ce-S)_{\text{min}} = 0,28071(11)$ нм до $\delta(Ce-S)_{\text{max}} = 0,30707(11)$ нм, між атомами празеодиму та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Pr-S)_{\text{min}} = 0,27814(18)$ нм до $\delta(Pr-S)_{\text{max}} = 0,3066(2)$ нм, між атомами неодиму та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Nd-S)_{\text{min}} = 0,2763(3)$ нм до $\delta(Nd-S)_{\text{max}} = 0,3078(3)$ нм, між атомами самарію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Sm-S)_{\text{min}} = 0,2727(3)$ нм до $\delta(Sm-S)_{\text{max}} = 0,3107(3)$ нм, між атомами гадолінію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Gd-S)_{\text{min}} = 0,2741(8)$ нм до $\delta(Gd-S)_{\text{max}} = 0,3123(8)$ нм, між атомами тербію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Tb-S)_{\text{min}} = 0,2694(3)$ нм до $\delta(Tb-S)_{\text{max}} = 0,3159(3)$ нм, між атомами диспрозію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Dy-S)_{\text{min}} = 0,2683(4)$ нм до $\delta(Dy-S)_{\text{max}} = 0,3161(4)$ нм, між атомами гольмію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Ho-S)_{\text{min}} = 0,2690(8)$ нм до $\delta(Ho-S)_{\text{max}} = 0,3160(8)$ нм.

У структурах $R_3Fe_{0,5}SnS_7$ (R – PЗМ) в межах октаєдрів [Fe 6S] відстані між атомами феруму та сульфуру становлять від $\delta(Fe-S)_{\text{min}} = 0,2559(5)$ нм до $\delta(Fe-S)_{\text{max}} = 0,2611(5)$ нм (для **Y₃Fe_{0,5}SnS₇**), від $\delta(Fe-S)_{\text{min}} = 0,26587(19)$ нм до $\delta(Fe-S)_{\text{max}} = 0,26638(19)$ нм (для **La₃Fe_{0,5}SnS₇**), від $\delta(Fe-S)_{\text{min}} = 0,33576(14)$ нм до $\delta(Fe-S)_{\text{max}} = 0,26341(19)$ нм (для **Ce₃Fe_{0,5}SnS₇**), від $\delta(Fe-S)_{\text{min}} = 0,2631(3)$ нм до

$\delta(\text{Fe-S})_{\text{max}} = 0,2641(3)$ нм (для $\text{Pr}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Fe-S})_{\text{min}} = 0,2608(4)$ нм до $\delta(\text{Fe-S})_{\text{max}} = 0,2638(5)$ нм (для $\text{Nd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Fe-S})_{\text{min}} = 0,2591(4)$ нм до $\delta(\text{Fe-S})_{\text{max}} = 0,2628(4)$ нм (для $\text{Sm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Fe-S})_{\text{min}} = 0,2593$ нм до $\delta(\text{Fe-S})_{\text{max}} = 0,2644$ нм (для $\text{Gd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Fe-S})_{\text{min}} = 0,2566(4)$ нм до $\delta(\text{Fe-S})_{\text{max}} = 0,2618(4)$ нм (для $\text{Tb}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Fe-S})_{\text{min}} = 0,2561(5)$ нм до $\delta(\text{Fe-S})_{\text{max}} = 0,2616(5)$ нм (для $\text{Dy}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Fe-S})_{\text{min}} = 0,2562$ нм до $\delta(\text{Fe-S})_{\text{max}} = 0,2612$ нм (для $\text{Ho}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$).

Відстані між атомами стануму та сульфуру в межах тетраєдрів $[\text{Sn } 4\text{S}]$ у структурах $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$) становлять від $\delta(\text{Sn-S})_{\text{min}} = 0,2352(5)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\text{max}} = 0,2379(3)$ нм (для $\text{Y}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Sn-S})_{\text{min}} = 0,23373(19)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\text{max}} = 0,23925(11)$ нм (для $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Sn-S})_{\text{min}} = 0,26458(19)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\text{max}} = 0,23377(19)$ нм (для $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Sn-S})_{\text{min}} = 0,2338(3)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\text{max}} = 0,2391(2)$ нм (для $\text{Pr}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Sn-S})_{\text{min}} = 0,2338(4)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\text{max}} = 0,2386(3)$ нм (для $\text{Nd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Sn-S})_{\text{min}} = 0,2339(4)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\text{max}} = 0,2385(3)$ нм (для $\text{Sm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Sn-S})_{\text{min}} = 0,2408(10)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\text{max}} = 0,2476(7)$ нм (для $\text{Gd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Sn-S})_{\text{min}} = 0,2347(3)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\text{max}} = 0,2379(3)$ нм (для $\text{Tb}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Sn-S})_{\text{min}} = 0,2360(4)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\text{max}} = 0,2375(3)$ нм (для $\text{Dy}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Sn-S})_{\text{min}} = 0,2293(9)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\text{max}} = 0,2382(7)$ нм (для $\text{Ho}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$).

Для серії сполук $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ із збільшенням радіуса іона R^{3+} (рис. 3.48 і рис. 3.49) параметр елементарної комірки a зростає від $0,95799(2)$ (для $\text{Ho}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$) до $1,029119(19)$ нм (для $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$); параметр c зменшується від $0,61870(2)$ (для $\text{Ho}_3\text{Fe}_{0,5}\text{NiS}_7$) 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 $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$).

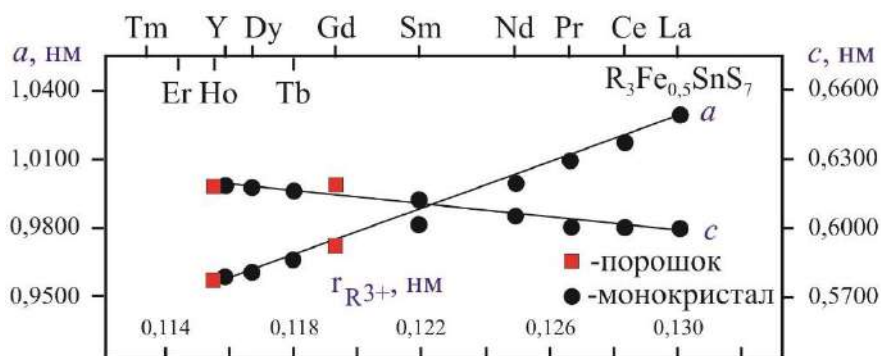


Рисунок 3.48. Параметри a і c елементарних комірок у структурі сполук $R_3Fe_{0,5}SnS_7$

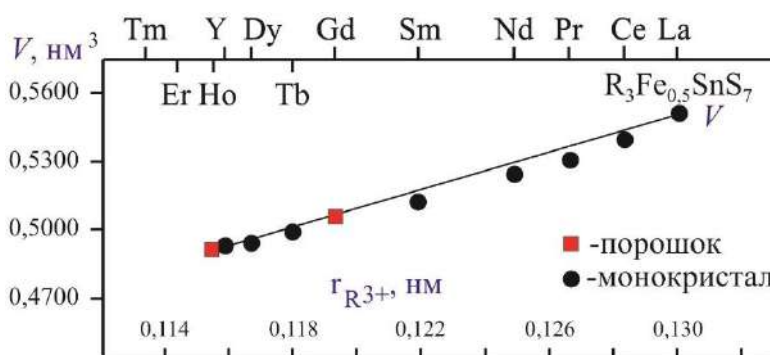


Рисунок 3.49. Об'єми елементарних комірок у структурі сполук $R_3Fe_{0,5}SnS_7$

3.3.4. Кристалічна структура сполук $R_3Co_{0,5}SnS_7$

Кристалічна структура халькогенідів $R_3Co_{0,5}SnS_7$ ($R - Y, La, Ce, Pr, Nd$ і Sm) досліджувалась методом рентгенівської дифракції монокристала [209 - 215]. Кристалічна структура тетраарних халькогенідів $Gd_3Co_{0,5}SnS_7$, $Tb_3Co_{0,5}SnS_7$, $Dy_3Co_{0,5}SnS_7$ і $Ho_3Co_{0,5}SnS_7$ досліджувалась методом рентгенівської дифракції порошку. Для цих халькогенідів визначались лише параметри елементарної комірки (таблиця 3.32).

Деталі експерименту, параметри зміщення атомів, уточнені в анізотропному наближенні, та міжатомні відстані для кристалічних структур $R_3Co_{0,5}SnS_7$ (СТ $La_3Mn_{0,5}SiS_7$, СП $hP24,173$, ПГ $P6_3$) наведені у Додатку Д.

Таблиця 3.32

Параметри елементарних комірок тетраєрних сульфідів



Сполука	Метод		Параметри комірки			
	⊗ (п)	⊕ (м)	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм ³
Y ₃ Co _{0,5} SnS ₇		⊕ (м)	0,960675(13)	0,960675(13)	0,618970(11)	0,494713(16)
La ₃ Co _{0,5} SnS ₇		⊕ (м)	1,02733(11)	1,02733(11)	0,59980(7)	0,54822(10)
Ce ₃ Co _{0,5} SnS ₇		⊕ (м)	1,01708(8)	1,01708(8)	0,59837(6)	0,53606(8)
Pr ₃ Co _{0,5} SnS ₇		⊕ (м)	1,00819(3)	1,00819(3)	0,60107(2)	0,52910(3)
Nd ₃ Co _{0,5} SnS ₇		⊕ (м)	0,99518(8)	0,99518(8)	0,60986(6)	0,52307(8)
Sm ₃ Co _{0,5} SnS ₇		⊕ (м)	0,98209(7)	0,98209(7)	0,61258(7)	0,51168(8)
Gd ₃ Co _{0,5} SnS ₇	⊗ (п)		0,9722(1)	0,9722(1)	0,6182(8)	0,50603(4)
Tb ₃ Co _{0,5} SnS ₇	⊗ (п)		0,9663(2)	0,9663(2)	0,6179(2)	0,49933(2)
Dy ₃ Co _{0,5} SnS ₇	⊗ (п)		0,9616(2)	0,9616(2)	0,6189(1)	0,49555(2)
Ho ₃ Co _{0,5} SnS ₇	⊗ (п)		0,9576(1)	0,9576(1)	0,6191(8)	0,49162(3)

⊗ (п) – метод порошку; ⊕ (м) – метод монокристала.

Координати і теплові параметри атомів в структурі сполук R₃Co_{0,5}SnS₇ (R – Y, La, Ce) і R₃Co_{0,5}SnS₇ (R – Pr, Nd, Sm) наведені в табл. 3.33 і табл. 3.34, відповідно.

Таблиця 3.33

Координати і теплові параметри атомів для сполук R₃Co_{0,5}SnS₇ (R – Y, La, Ce)

	Y ₃ Co _{0,5} SnS ₇	La ₃ Co _{0,5} SnS ₇	Ce ₃ Co _{0,5} SnS ₇
R бс (<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>)			
<i>x</i>	0,3601(2)	0,22187(5)	0,35649(5)
<i>y</i>	0,1599(2)	0,35648(5)	0,13565(5)
<i>z</i>	0,4507(4)	0,54099(13)	0,45718(14)
<i>U</i> _{екв} × 10 ² (нм ²)	0,0124(5)	0,01140(12)	0,01177(15)

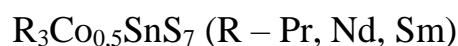
	Y₃Co_{0,5}SnS₇	La₃Co_{0,5}SnS₇	Ce₃Co_{0,5}SnS₇
Co 2a (0, 0, z)			
z	0,7785(15)	0,2694(10)	0,7364(9)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0109(18)	0,0175(9)	0,0129(10)
Sn 2b (x, y, z)			
x	2/3	1/3	2/3
y	1/3	2/3	1/3
z	0,8897(3)	0,11659(14)	0,88326(17)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0105(5)	0,0113(2)	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 (x, y, z)			
x	2/3	1/3	2/3
y	1/3	2/3	1/3
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)

У структурі халькогенідів $R_3Co_{0,5}SnS_7$ (R – PЗМ) відстані між атомами ітрію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Y-S)_{\min} = 0,2685(7)$ нм до $\delta(Y-S)_{\max} = 0,3164(6)$ нм, між атомами лантану та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(La-S)_{\min} = 0,2827(2)$ нм до $\delta(La-S)_{\max} = 0,3093(2)$ нм, між атомами церію та

сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Ce-S})_{\min} = 0,2798(2)$ нм до $\delta(\text{Ce-S})_{\max} = 0,3068(2)$ нм, між атомами празеодиму та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Pr-S})_{\min} = 0,2772(3)$ нм до $\delta(\text{Pr-S})_{\max} = 0,3076(4)$ нм, між атомами неодиму та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Nd-S})_{\min} = 0,2751(2)$ нм до $\delta(\text{Nd-S})_{\max} = 0,3105(2)$ нм, між атомами самарію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Sm-S})_{\min} = 0,2721(2)$ нм до $\delta(\text{Sm-S})_{\max} = 0,3123(2)$ нм.

Таблиця 3.34

Координати і теплові параметри атомів для сполук



	Pr₃Co_{0,5}SnS₇	Nd₃Co_{0,5}SnS₇	Sm₃Co_{0,5}SnS₇
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)			
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 (x, y, z)			
x	1/3	1/3	2/3
y	2/3	2/3	1/3
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)			

	Pr₃Co_{0,5}SnS₇	Nd₃Co_{0,5}SnS₇	Sm₃Co_{0,5}SnS₇
<i>x</i>	0,5705(4)	0,4810(3)	0,5608(3)
<i>y</i>	0,0873(4)	0,5660(3)	0,0821(3)
<i>z</i>	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 (<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>)			
<i>x</i>	1/3	1/3	2/3
<i>y</i>	2/3	2/3	1/3
<i>z</i>	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)

Відстані між атомами кобальту та сульфуру у структурах $R_3Co_{0,5}SnS_7$ (R – PЗМ) становлять від $\delta(\text{Co-S})_{\text{min}} = 0,2553(7)$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\text{max}} = 0,2616(8)$ нм (для **Y₃Co_{0,5}SnS₇**), від $\delta(\text{Co-S})_{\text{min}} = 0,2642(4)$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\text{max}} = 0,2667(4)$ нм (для **La₃Co_{0,5}SnS₇**), від $\delta(\text{Co-S})_{\text{min}} = 0,2638(4)$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\text{max}} = 0,2638(4)$ нм (для **Ce₃Co_{0,5}SnS₇**), від $\delta(\text{Co-S})_{\text{min}} = 0,2624(5)$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\text{max}} = 0,2639(5)$ нм (для **Pr₃Co_{0,5}SnS₇**), від $\delta(\text{Co-S})_{\text{min}} = 0,2608(3)$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\text{max}} = 0,2646(3)$ нм (для **Nd₃Co_{0,5}SnS₇**), від $\delta(\text{Co-S})_{\text{min}} = 0,2582(3)$ нм до $\delta(\text{Co-S})_{\text{max}} = 0,2622(3)$ нм (для **Sm₃Co_{0,5}SnS₇**).

У структурах $R_3Co_{0,5}SnS_7$ (R – PЗМ) в межах тетраєдрів [Sn 4S] відстані між атомами стануму та сульфуру становлять від $\delta(\text{Sn-S})_{\text{min}} = 0,2359(7)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\text{max}} = 0,2385(5)$ нм (для **Y₃Co_{0,5}SnS₇**), від $\delta(\text{Sn-S})_{\text{min}} = 0,2334(4)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\text{max}} = 0,2386(2)$ нм (для **La₃Co_{0,5}SnS₇**), від $\delta(\text{Sn-S})_{\text{min}} = 0,2332(4)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\text{max}} = 0,2390(3)$ нм (для **Ce₃Co_{0,5}SnS₇**), від $\delta(\text{Sn-S})_{\text{min}} = 0,2341(5)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\text{max}} = 0,2386(4)$ нм (для **Pr₃Co_{0,5}SnS₇**), від $\delta(\text{Sn-S})_{\text{min}} = 0,2349(3)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\text{max}} = 0,2385(2)$ нм (для **Nd₃Co_{0,5}SnS₇**), від $\delta(\text{Sn-S})_{\text{min}} = 0,2347(3)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\text{max}} = 0,2386(2)$ нм (для **Sm₃Co_{0,5}SnS₇**).

Для серії сполук $R_3Co_{0,5}SnS_7$ із збільшенням радіуса іона R^{3+} (рис. 3.50 і рис. 3.51) 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 $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$).

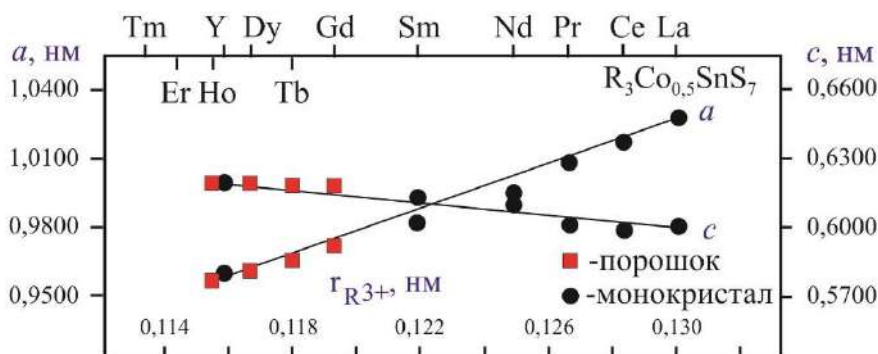


Рисунок 3.50. Параметри a і c елементарних комірок у структурі сполук

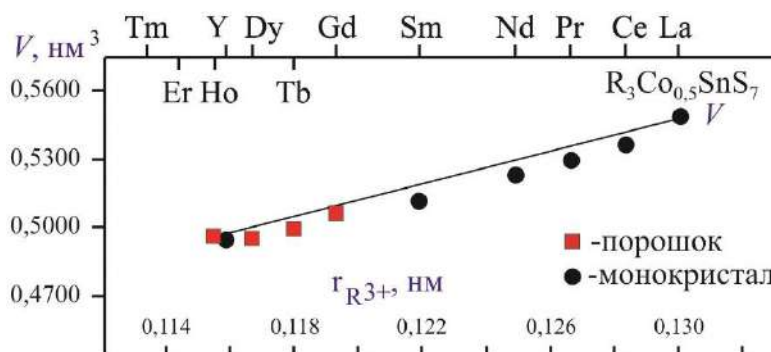
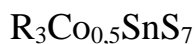


Рисунок 3.51. Об'єми елементарних комірок у структурі сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$

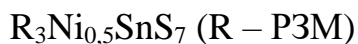
3.3.5. Кристалічна структура сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$

Кристалічна структура халькогенідів $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ ($R - Y, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ і Sm) досліджувалась методом рентгенівської дифракції монокристала [209], [210], [216], [217]. Кристалічна структура халькогенідів $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ ($R - \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ і Ho) досліджувалась методом рентгенівської дифракції порошку (таблиця 3.35).

Деталі експерименту, параметри зміщення атомів уточнені, в анізотропному наближенні, та міжатомні відстані для кристалічних структур $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (СТ $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$, СП $hP24,173$, ПГ $P6_3$) наведені у Додатку Д.

Таблиця 3.35

Параметри елементарних комірок тетраєрних сульфідів



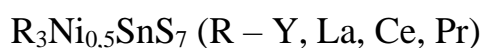
Сполука	Метод		Параметри комірки			
	⊗ (п)	⊕ (м)	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм ³
$Y_3Ni_{0,5}SnS_7$		⊕ (м)	0,959589(17)	0,959589(17)	0,619632(11)	0,49412(2)
$La_3Ni_{0,5}SnS_7$		⊕ (м)	1,024869(19)	1,024869(19)	0,604474(11)	0,54985(2)
$Ce_3Ni_{0,5}SnS_7$		⊕ (м)	1,01362(3)	1,01362(3)	0,603855(16)	0,53730(4)
$Pr_3Ni_{0,5}SnS_7$		⊕ (м)	1,00136(3)	1,00136(3)	0,60921(2)	0,52903(3)
$Nd_3Ni_{0,5}SnS_7$		⊕ (м)	0,99532(2)	0,99532(2)	0,610245(16)	0,52355(3)
$Sm_3Ni_{0,5}SnS_7$		⊕ (м)	0,97901(8)	0,97901(8)	0,61460(6)	0,51015(8)
$Gd_3Ni_{0,5}SnS_7$	⊗ (п)		0,97014(2)	0,97014(2)	0,61777(2)	0,50354(4)
$Tb_3Ni_{0,5}SnS_7$	⊗ (п)		0,96432(2)	0,96432(2)	0,61867(2)	0,49823(4)
$Dy_3Ni_{0,5}SnS_7$	⊗ (п)		0,95914(2)	0,95914(2)	0,61922(2)	0,49334(4)
$Ho_3Ni_{0,5}SnS_7$	⊗ (п)		0,95412(2)	0,95412(2)	0,61841(2)	0,48754(3)

⊗ (п) – метод порошку; ⊕ (м) – метод монокристала.

Координати і теплові параметри атомів в структурі сполук $R_3Ni_{0,5}SnS_7$ (R – Y, La, Ce, Pr), $R_3Ni_{0,5}SnS_7$ (R – Nd, Sm, Gd) і $R_3Ni_{0,5}SnS_7$ (R – Tb, Dy, Ho) наведені в табл. 3.36, табл. 3.37 і табл. 3.38, відповідно.

Таблиця 3.36

Координати і теплові параметри атомів для сполук

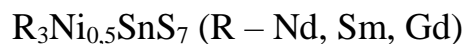


	$Y_3Ni_{0,5}SnS_7$	$La_3Ni_{0,5}SnS_7$	$Ce_3Ni_{0,5}SnS_7$	$Pr_3Ni_{0,5}SnS_7$
R бс (<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>)				
<i>x</i>	0,19942(18)	0,35693(2)	0,21844(7)	0,35815(6)
<i>y</i>	0,35982(18)	0,13717(2)	0,35716(7)	0,14419(6)
<i>z</i>	0,5528(3)	0,45594(6)	0,54335(16)	0,45524(13)

	Y₃Ni_{0,5}SnS₇	La₃Ni_{0,5}SnS₇	Ce₃Ni_{0,5}SnS₇	Pr₃Ni_{0,5}SnS₇
$U_{\text{eKB}} \times 10^2 \text{ (HM}^2\text{)}$	0,0140(4)	0,01318(7)	0,01432(17)	0,01600(14)
Ni 2a (0, 0, z)				
z	0,2182(11)	0,7367(4)	0,2568(10)	0,7569(7)
$U_{\text{eKB}} \times 10^2 \text{ (HM}^2\text{)}$	0,0138(14)	0,0163(4)	0,0201(13)	0,0134(8)
Sn 2b (x, y, z)				
x	1/3	2/3	1/3	1/3
y	2/3	1/3	2/3	2/3
z	0,1135(2)	0,88226(7)	0,1159(2)	0,88499(17)
$U_{\text{eKB}} \times 10^2 \text{ (HM}^2\text{)}$	0,0107(4)	0,01111(11)	0,0121(3)	0,0122(2)
S1 6c (x, y, z)				
x	0,2462(5)	0,14837(12)	0,2424(4)	0,1437(3)
y	0,1126(5)	0,24336(13)	0,0955(3)	0,2439(4)
z	0,4655(7)	0,4885(2)	0,5055(6)	0,5071(5)
$U_{\text{eKB}} \times 10^2 \text{ (HM}^2\text{)}$	0,0169(8)	0,0220(3)	0,0235(8)	0,0250(7)
S2 6c (x, y, z)				
x	0,4748(6)	0,57248(13)	0,4832(4)	0,5668(3)
y	0,5533(5)	0,08958(12)	0,5714(4)	0,0851(3)
z	0,2893(6)	0,71910(17)	0,2810(5)	0,7184(4)
$U_{\text{eKB}} \times 10^2 \text{ (HM}^2\text{)}$	0,0135(9)	0,0129(2)	0,0140(7)	0,0146(5)
S3 2b (x, y, z)				
x	1/3	2/3	1/3	1/3
y	2/3	1/3	2/3	2/3
z	0,7329(9)	0,2694(3)	0,7280(7)	0,2696(6)
$U_{\text{eKB}} \times 10^2 \text{ (HM}^2\text{)}$	0,0091(12)	0,0115(4)	0,0118(10)	0,0109(7)

Таблиця 3.37

Координати і теплові параметри атомів для сполук



	Nd₃Ni_{0,5}SnS₇	Sm₃Ni_{0,5}SnS₇	Gd₃Ni_{0,5}SnS₇
R 6c (x, y, z)			
x	0,35860(7)	0,35933(6)	0,6396(2)
y	0,14643(7)	0,15244(6)	0,8410(2)
z	0,45267(16)	0,45113(12)	0,9829(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,01600(18)	0,01817(14)	
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			0,72(4)
Ni 2a (0, 0, z)			
z	0,7608(10)	0,7701(7)	0,2900*
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0207(14)	0,0112(10)	
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			2,4(4)
Sn 2b (x, y, z)			
x	2/3	2/3	1/3
y	1/3	1/3	2/3
z	0,88410(19)	0,88565(15)	0,4199(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0122(3)	0,0138(3)	
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			0,71(10)
S1 6c (x, y, z)			
x	0,1423(4)	0,1375(4)	0,4765(12)
y	0,2447(4)	0,2448(3)	0,5586(10)
z	0,5090(6)	0,5210(5)	0,5586(10)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0249(9)	0,0234(7)	
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			0,8(2)
S2 6c (x, y, z)			
x	0,5652(4)	0,5597(3)	0,8885(10)

	Nd₃Ni_{0,5}SnS₇	Sm₃Ni_{0,5}SnS₇	Gd₃Ni_{0,5}SnS₇
<i>y</i>	0,0843(4)	0,0816(3)	0,1352(11)
<i>z</i>	0,7164(5)	0,7166(4)	0,0609(10)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0146(7)	0,0158(6)	
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			0,7(2)
S3 2b (<i>x, y, z</i>)			
<i>x</i>	2/3	2/3	1/3
<i>y</i>	1/3	1/3	2/3
<i>z</i>	0,2682(7)	0,2684(6)	0,813(2)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0103(9)	0,0110(9)	
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			1,2(3)

* - фіксоване значення

Таблиця 3.38

Координати і теплові параметри атомів для сполук

$R_3Ni_{0,5}SnS_7$ (R – Tb, Dy, Ho)

	Tb₃Ni_{0,5}SnS₇	Dy₃Ni_{0,5}SnS₇	Ho₃Ni_{0,5}SnS₇
R 6c (<i>x, y, z</i>)			
<i>x</i>	0,6385(2)	0,6384(2)	0,6384(2)
<i>y</i>	0,8390(2)	0,8374(2)	0,8399(2)
<i>z</i>	0,9589(4)	0,9421(5)	0,9719(4)
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)	0,18(2)	0,48(4)	0,98(3)
Ni 2a (0, 0, <i>z</i>)			
<i>z</i>	0,2900*	0,2900*	0,2900**
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)	0,98(3)	0,3(5)	1,2(4)
Sn 2b (<i>x, y, z</i>)			
<i>x</i>	1/3	1/3	1/3
<i>y</i>	2/3	2/3	2/3

	Tb₃Ni_{0,5}SnS₇	Dy₃Ni_{0,5}SnS₇	Ho₃Ni_{0,5}SnS₇
<i>z</i>	0,3968(5)	0,3804(5)	0,4094(4)
V_{ізо}×10² (нм²)	0,43(3)	0,14(11)	0,56(12)
S1 6c (x, y, z)			
<i>x</i>	0,4762(11)	0,4767(14)	0,4697(10)
<i>y</i>	0,5575(10)	0,5573(12)	0,5527(9)
<i>z</i>	0,2238(10)	0,2064(12)	0,2323(10)
V_{ізо}×10² (нм²)	0,91(3)	0,1(3)	1,1(2)
S2 6c (x, y, z)			
<i>x</i>	0,8861(10)	0,8847(12)	0,8892(8)
<i>y</i>	0,1325(11)	0,1335(12)	0,1405(9)
<i>z</i>	0,0417(10)	0,0165(12)	0,0600(9)
V_{ізо}×10² (нм²)	0,74(3)	0,4(2)	0,64(14)
S3 2b (x, y, z)			
<i>x</i>	1/3	1/3	1/3
<i>y</i>	2/3	2/3	2/3
<i>z</i>	0,771(2)	0,768(2)	0,7665(14)
V_{ізо}×10² (нм²)	0,94(3)	1,6(4)	0,3(3)

* - фіксоване значення

Для структури халькогенідів R₃Ni_{0,5}SnS₇ (R – PЗМ) характерним є утворення тригональних призм [R 7S] з двома додатковими атомами, октаєдрів [Ni 6S] та тетраєдрів [Sn 4S].

У призмах відстані між атомами ітрію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Y-S)_{\min} = 0,2680(5)$ нм до $\delta(Y-S)_{\max} = 0,3164(5)$ нм, між атомами лантану та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(La-S)_{\min} = 0,28202(10)$ нм до $\delta(La-S)_{\max} = 0,31071(11)$ нм, між атомами церію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Ce-S)_{\min} = 0,2791(3)$ нм до $\delta(Ce-S)_{\max} = 0,3089(4)$ нм, між атомами празеодиму та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(Pr-S)_{\min} = 0,2763(3)$ нм до $\delta(Pr-S)_{\max} =$

0,3106(3) нм, між атомами неодиму та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Nd-S})_{\min} = 0,2748(3)$ нм до $\delta(\text{Nd-S})_{\max} = 0,3109(3)$ нм, між атомами самарію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Sm-S})_{\min} = 0,2706(3)$ нм до $\delta(\text{Sm-S})_{\max} = 0,3126(3)$ нм, між атомами гадолінію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Gd-S})_{\min} = 0,2705(9)$ нм до $\delta(\text{Gd-S})_{\max} = 0,3193(10)$ нм, між атомами тербію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Tb-S})_{\min} = 0,2686(9)$ нм до $\delta(\text{Tb-S})_{\max} = 0,3163(9)$ нм, між атомами тербію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Dy-S})_{\min} = 0,2674(11)$ нм до $\delta(\text{Dy-S})_{\max} = 0,3161(11)$ нм, між атомами тербію та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(\text{Ho-S})_{\min} = 0,2706(6)$ нм до $\delta(\text{Ho-S})_{\max} = 0,3184(8)$ нм.

Відстані між атомами нікелю та сульфуру в межах октаєдрів $[\text{Ni } 6\text{S}]$ становлять від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2558(6)$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2578(6)$ нм (для $\text{Y}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,26439(18)$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,26566(17)$ нм (для $\text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2617(5)$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2626(5)$ нм (для $\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2615(4)$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2616(4)$ нм (для $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2604(5)$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2617(5)$ нм (для $\text{Nd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2583(4)$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2589(4)$ нм (для $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2513$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2667$ нм (для $\text{Gd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2569$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2582$ нм (для $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2508$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2673$ нм (для $\text{Dy}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Ni-S})_{\min} = 0,2521$ нм до $\delta(\text{Ni-S})_{\max} = 0,2668$ нм (для $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$).

Відстані між атомами стануму та сульфуру в межах тетраєдрів $[\text{Sn } 4\text{S}]$ становлять від $\delta(\text{Sn-S})_{\min} = 0,2358(5)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\max} = 0,2385(4)$ нм (для $\text{Y}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Sn-S})_{\min} = 0,23402(17)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\max} = 0,23946(11)$ нм (для $\text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Sn-S})_{\min} = 0,2342(4)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\max} = 0,2388(3)$ нм (для $\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Sn-S})_{\min} = 0,2343(4)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\max} = 0,2392(3)$ нм (для $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Sn-S})_{\min} = 0,2344(4)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\max} = 0,2389(3)$ нм (для $\text{Nd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Sn-S})_{\min} = 0,2352(4)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\max} = 0,2381(3)$ нм (для $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Sn-S})_{\min} = 0,2395(11)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\max} = 0,2428(11)$ нм (для

$\text{Gd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Sn-S})_{\min} = 0,2314(11)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\max} = 0,2367(10)$ нм (для $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Sn-S})_{\min} = 0,2365(6)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\max} = 0,2400(12)$ нм (для $\text{Dy}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$), від $\delta(\text{Sn-S})_{\min} = 0,2208(9)$ нм до $\delta(\text{Sn-S})_{\max} = 0,2343(9)$ нм (для $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$).

Для серії сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ із збільшенням радіуса іона R^{3+} (рис. 3.52 і рис. 3.53) параметр елементарної комірки a зростає від $0,95412(2)$ (для $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$) до $1,024869(19)$ нм (для $\text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$); параметр c зменшується від $0,61841(2)$ (для $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$) до $0,604474(11)$ нм (для $\text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$); об'єм елементарної комірки зростає від $0,48754(3)$ (для $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$) до $0,54985(2)$ нм³ (для $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$).

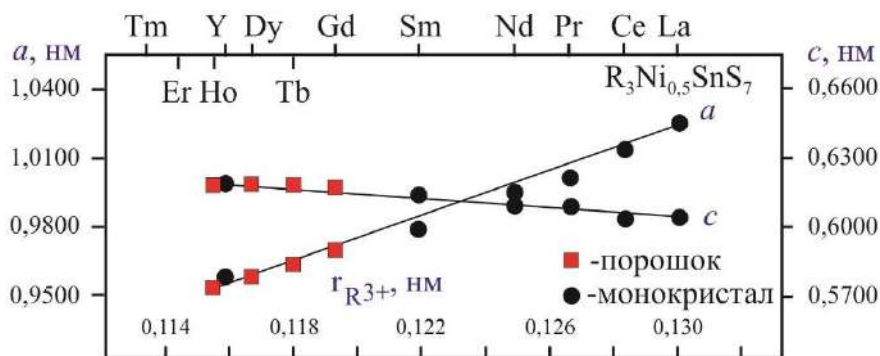


Рисунок 3.52. Параметри a і c елементарних комірок у структурі сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$

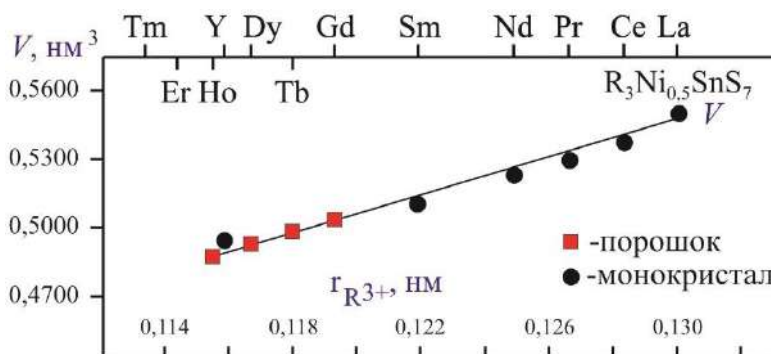


Рисунок 3.53. Об'єми елементарних комірок у структурі сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$

3.4. Висновки до Розділу 3

1. На основі аналізу літературних даних та результатів РФА понад 450 синтезованих та відпалених за температури 770 К сплавів, вперше вивчено фазові рівноваги у двадцяти семи квазіпотрійних системах: R_2S_3 –

CoS – SiS₂ (R – Y, La, Sm, Tb, Ho, Er), R₂S₃ – NiS – SiS₂ (R – Tb, Ho), R₂S₃ – CoS – GeS₂ (R – Y, Pr, Ho, Er), R₂S₃ – NiS – GeS₂ (R – Y, La, Pr, Er), R₂S₃ – CoS – SnS₂ (R – Y, La, Pr, Sm, Tb) і R₂S₃ – NiS – SnS₂ (R – Y, La, Pr, Sm, Tb, Ho) та побудовано діаграми стану цих систем у вигляді ізотермічних перерізів.

2. Встановлено, що у зазначених у п.1. та споріднених системах при співвідношенні вихідних компонентів 3 : 1 : 2 утворюються тетрарні сполуки R₃Me_{0,5}SiS₇ (Me – Co, Ni), R₃Me_{0,5}GeS₇ (Me – Mn, Fe, Co, Ni), R₃Me_{0,5}SnS₇ (Me – Fe, Co, Ni).
3. Синтезовано 92 тетрарні сполуки та рентгенівськими методами монокристала та порошку вивчено їх кристалічну структуру. Комплекс проведених розрахунків (координат атомів, міжатомних віддалей та ізотропних параметрів) дає підстави стверджувати, що кристалічна структура синтезованих тетрарних сульфідів належить до структурного типу La₃Mn_{0,5}SiS₇ (СП *hP24*, ПГ *P6₃*).
4. Встановлено, що для серій сполук R₃Me_{0,5}SiS₇ (Me – Co, Ni), R₃Me_{0,5}GeS₇ (Me – Mn, Fe, Co, Ni) і R₃Me_{0,5}SnS₇ (Me – Fe, Co, Ni) зі збільшенням радіуса іона R³⁺ спостерігається значне зростання параметрів *a* і *V* елементарних комірок, при цьому параметр *c* монотонно зменшується.
5. Встановлено, що сполуки R₃Mn_{0,5}GeS₇ (R – Y, Pr, Dy), R₃Fe_{0,5}GeS₇ (R – Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm), R₃Co_{0,5}GeS₇ (R – Sm і Gd) і R₃Ni_{0,5}GeS₇ (R – Gd, Dy, Er, Tm) є парамагнетиками Кюрі-Вейса завдяки магнітним моментам на тривалентних іонах *f*-елементів і двовалентних іонах *d*-елементів. Аналіз температурних залежностей магнітної сприйнятливості і намагніченості вказує на антиферромагнітне впорядкування в сполуках Dy₃Mn_{0,5}GeS₇, Tb₃Fe_{0,5}GeS₇, Dy₃Fe_{0,5}GeS₇, Tm₃Fe_{0,5}GeS₇, Gd₃Co_{0,5}GeS₇, Gd₃Ni_{0,5}GeS₇, Dy₃Ni_{0,5}GeS₇, Er₃Ni_{0,5}GeS₇ і Tm₃Ni_{0,5}GeS₇.

РОЗДІЛ 4

Системи на основі халькогенідів R_2X_3 , PbX і $D^{IV}X_2$ (R – PЗМ; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se)4.1. Системи $R_2X_3 - PbX - Si(Ge)X_2$ (X – S, Se)

Системи $R_2X_3 - PbX - SiX_2$ і $R_2X_3 - PbX - GeX_2$ представляють собою один із можливих перерізів у тетрадрах R – Pb – Si – X і R – Pb – Ge – X (рис. 4.1 - 4.4).

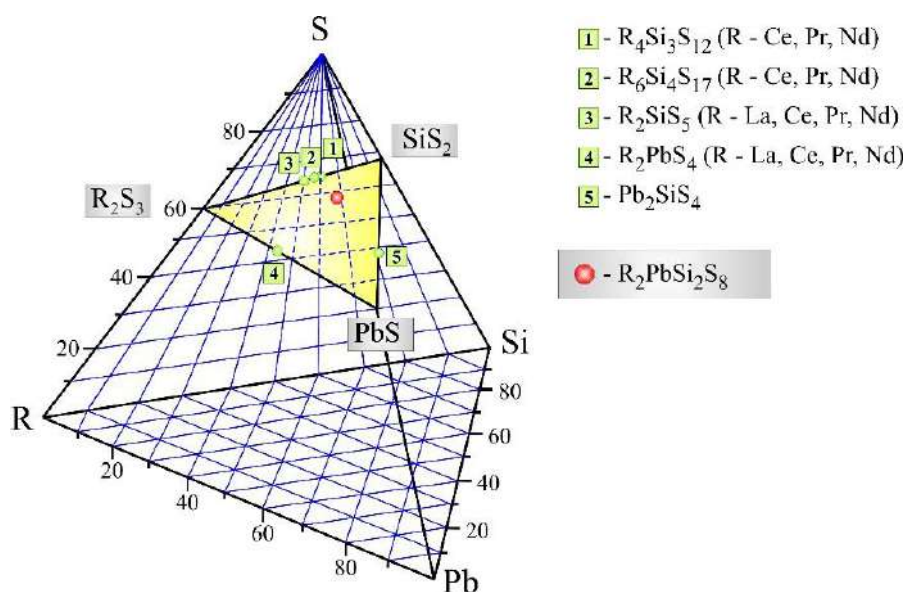


Рисунок 4.1. Сульфіди у системах R – Pb – Si – S на перерізах

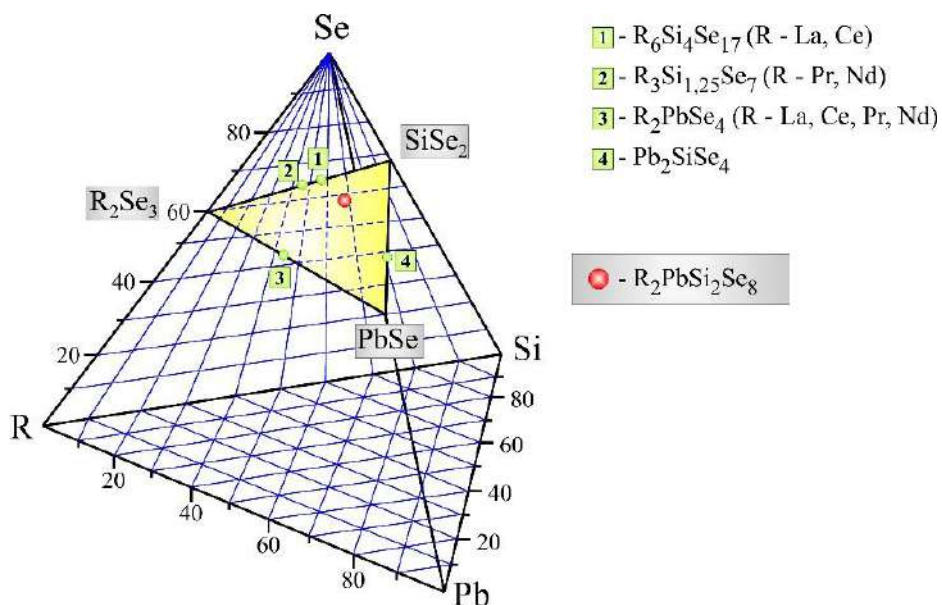
 $R_2S_3 - PbS - SiS_2$ 

Рисунок 4.2. Селеніди у системах R – Pb – Si – S на перерізах

 $R_2S_3 - PbS - SiS_2$

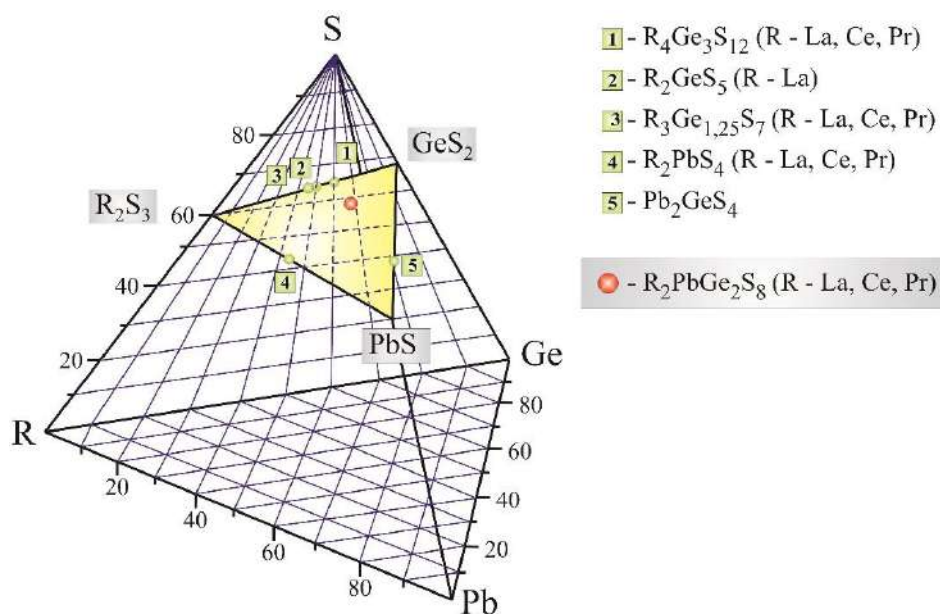


Рисунок 4.3. Сульфіди у системах R – Pb – Ge – S на перерізах
 $R_2S_3 - PbS - GeS_2$

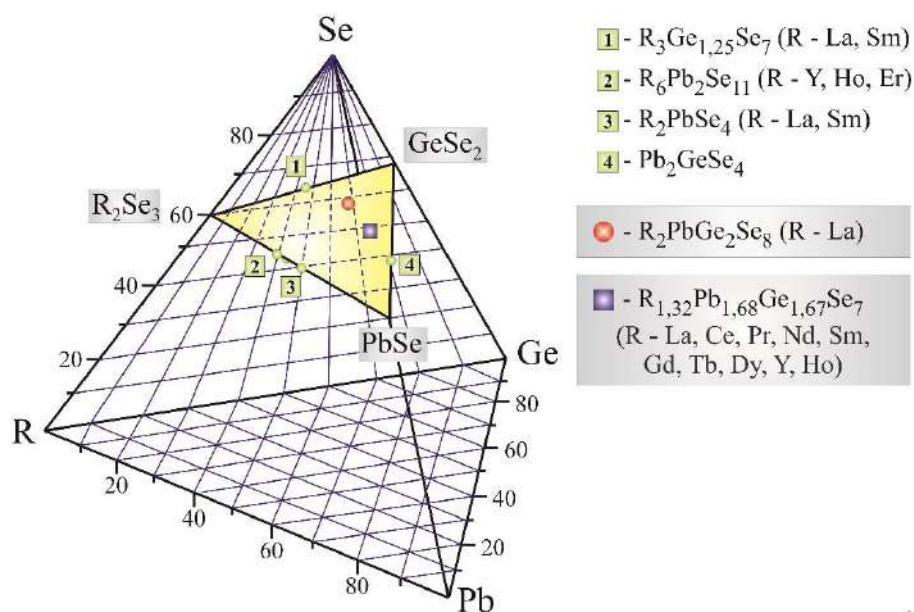


Рисунок 4.4. Селеніди у системах R – Pb – Ge – Se на перерізах
 $R_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$

4.1.1. Ізотермічні перерізи $R_2X_3 - PbX - SiX_2$ (R – Y, La, Er)

Для сульфурвмісних систем за температури 770 К побудовано три ізотермічні перерізи: $Y_2S_3 - PbS - SiS_2$ [218 - 220], $La_2S_3 - PbS - SiS_2$ [221 - 223] та $Er_2S_3 - PbS - SiS_2$ [224].

Переріз $Y_2S_3 - PbS - SiS_2$ (рис. 4.5) характеризується утворенням двофазних областей: $\{Y_2S_3$ (СП *mP30;11*) + Y_2PbS_4 (СП *oS112;36*), $\{PbS$ (СП *cF8;225*) + Y_2PbS_4 (СП *oS112;36*), $\{PbS$ (СП *cF8;225*) + Pb_2SiS_4 (СП *mP28;14*), $\{SiS_2$ (СП *oI12;72*) + Pb_2SiS_4 (СП *mP28;14*), $\{SiS_2$ (СП *oI12;72*) + $Y_3Si_{1,25}S_7$ (СП *hP23;173*), $\{Y_2S_3$ (СП *mP30;11*) + $Y_3Si_{1,25}S_7$ (СП *hP23;173*), $\{Y_2S_3$ (СП *mP30;11*) + $Y_2PbSi_2S_8$ (СП *hR26;167*), $\{SiS_2$ (СП *oI12;72*) + $Y_2PbSi_2S_8$ (СП *hR26;167*), $\{Y_3Si_{1,25}S_7$ (СП *hP23;173*) + $Y_2PbSi_2S_8$ (СП *hR26;167*), $\{Pb_2SiS_4$ (СП *mP28;14*) + $Y_2PbSi_2S_8$ (СП *hR26;167*) та $\{PbS$ (СП *cF8;225*) + Pb_2SiS_4 (СП *mP28;14*) і $\{Pb_2SiS_4$ (СП *mP28;14*) + Y_2PbS_4 (СП *oS112;36*). У зазначеній системі бінарні, тернарні та тетрарна сполуки утворюють шість трифазних полів, а саме: $\{Y_2S_3$ (СП *mP30;11*) + Y_2PbS_4 (СП *oS112;36*) + Pb_2SiS_4 (СП *mP28;14*), $\{Y_2S_3$ (СП *mP30;11*) + Pb_2SiS_4 (СП *mP28;14*) + $Y_2PbSi_2S_8$ (СП *hR26;167*), $\{Y_2S_3$ (СП *mP30;11*) + $Y_3Si_{1,25}S_7$ (СП *hP23;173*) + $Y_2PbSi_2S_8$ (СП *hR26;167*), $\{PbS$ (СП *cF8;225*) + Y_2PbS_4 (СП *oS112;36*) + Pb_2SiS_4 (СП *mP28;14*), $\{SiS_2$ (СП *oI12;72*) + Pb_2SiS_4 (СП *mP28;14*) + $Y_2PbSi_2S_8$ (СП *hR26;167*) і $\{SiS_2$ (СП *oI12;72*) + $Y_3Si_{1,25}S_7$ (СП *hP23;173*) + $Y_2PbSi_2S_8$ (СП *hR26;167*).

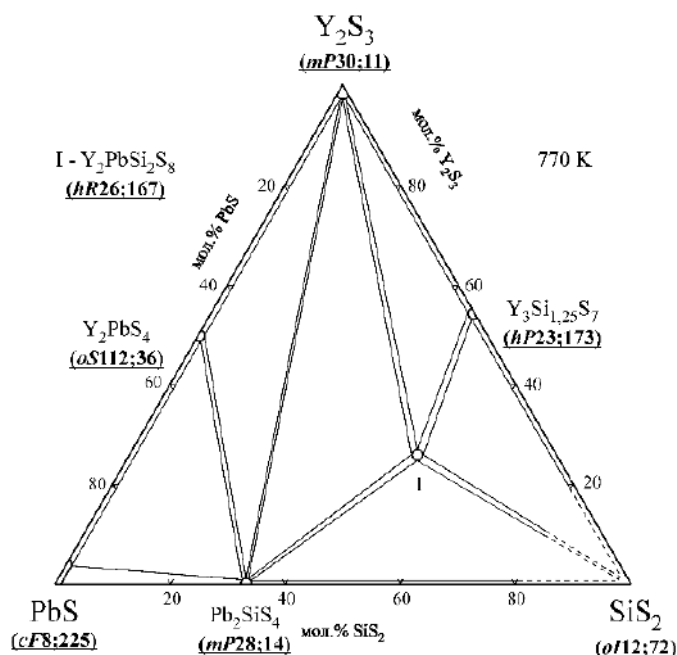


Рисунок 4.5. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Y_2S_3 - PbS - SiS_2$

Характер фазових рівноваг у системі $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SiS}_2$ (рис. 4.6) зумовлений утворенням тетрарної сполуки $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ та існуванням твердого розчину $\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0 - 0,86$) у системі $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{PbS}$.

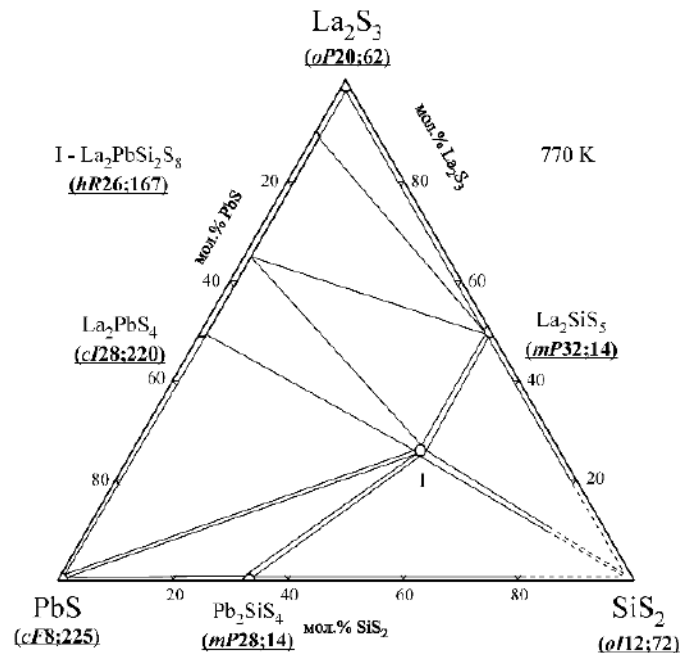


Рисунок 4.6. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SiS}_2$

Переріз $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SiS}_2$ характеризується утворенням двофазних областей: $\{\text{La}_2\text{S}_3$ (СП $oP20,62$) + $\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0,86$; СП $cI28,220$)}, $\{\text{PbS}$ (СП $cF8;225$) + La_2PbS_4 (СП $cI28,220$)}, $\{\text{PbS}$ (СП $cF8;225$) + Pb_2SiS_4 (СП $mP28;14$)}, $\{\text{SiS}_2$ (СП $oI12;72$) + Pb_2SiS_4 (СП $mP28;14$)}, $\{\text{SiS}_2$ (СП $oI12;72$) + La_2SiS_5 (СП $mP32;14$)}, $\{\text{La}_2\text{S}_3$ (СП $oP20,62$) + La_2SiS_5 (СП $mP32;14$)}, $\{\text{La}_2\text{SiS}_5$ (СП $mP32;14$) + $\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0,39 - 0,86$; СП $cI28,220$)}, $\{\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0 - 0,39$; СП $cI28,220$) + $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (СП $hR26;167$)}, $\{\text{PbS}$ (СП $cF8;225$) + $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (СП $hR26;167$)}, $\{\text{Pb}_2\text{SiS}_4$ (СП $mP28;14$) + $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (СП $hR26;167$)}, $\{\text{SiS}_2$ (СП $oI12;72$) + $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (СП $hR26;167$)}, $\{\text{La}_2\text{SiS}_5$ (СП $mP32;14$) + $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (СП $hR26;167$)}. Бінарні, тернарні та тетрарна сполуки утворюють шість трифазних полів: $\{\text{La}_2\text{S}_3$ (СП $oP20,62$) + La_2SiS_5 (СП $mP32;14$) + $\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0,86$; СП $cI28,220$)}, $\{\text{La}_2\text{SiS}_5$ (СП $mP32;14$) + $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (СП $hR26;167$) + $\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0,39$; СП $cI28,220$)}, $\{\text{PbS}$ (СП $cF8;225$) + La_2PbS_4 (СП $cI28,220$) + $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (СП $hR26;167$)}, $\{\text{SiS}_2$

(СП *oI12;72*) + La_2SiS_5 (СП *mP32;14*) + $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*), $\{\text{PbS}$ (СП *cF8;225*) + Pb_2SiS_4 (СП *mP28;14*) + $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*) $\}$ і $\{\text{SiS}_2$ (СП *oI12;72*) + Pb_2SiS_4 (СП *mP28;14*) + $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*) $\}$.

Ізотермічний переріз системи $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SiS}_2$ за температури 770 К (рис. 4.7) представляє собою сукупність десяти двофазних $\{\text{Er}_2\text{S}_3$ (СП *mP30;11*) + Er_2PbS_4 (СП *oS112;36*) $\}$, $\{\text{PbS}$ (СП *cF8;225*) + Er_2PbS_4 (СП *oS112;36*) $\}$, $\{\text{PbS}$ (СП *cF8;225*) + Pb_2SiS_4 (СП *mP28;14*) $\}$, $\{\text{SiS}_2$ (СП *oI12;72*) + Pb_2SiS_4 (СП *mP28;14*) $\}$, $\{\text{SiS}_2$ (СП *oI12;72*) + Er_2S_3 (СП *mP30;11*) $\}$, $\{\text{Er}_2\text{S}_3$ (СП *mP30;11*) + Pb_2SiS_4 (СП *mP28;14*) $\}$, $\{\text{Er}_2\text{S}_3$ (СП *mP30;11*) + $\text{Er}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*) $\}$, $\{\text{Pb}_2\text{SiS}_4$ (СП *mP28;14*) + $\text{Er}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*) $\}$, $\{\text{Er}_2\text{PbS}_4$ (СП *oS112;36*) + Pb_2SiS_4 (СП *mP28;14*) $\}$ і $\{\text{SiS}_2$ (СП *oI12;72*) + $\text{Er}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*) $\}$ та п'яти трифазних $\{\text{Er}_2\text{S}_3$ (СП *mP30;11*) + Er_2PbS_4 (СП *oS112;36*) + Pb_2SiS_4 (СП *mP28;14*) $\}$, $\{\text{Er}_2\text{S}_3$ (СП *mP30;11*) + Pb_2SiS_4 (СП *mP28;14*) + $\text{Er}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*) $\}$, $\{\text{SiS}_2$ (СП *oI12;72*) + Er_2S_3 (СП *mP30;11*) + $\text{Er}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*) $\}$, $\{\text{PbS}$ (СП *cF8;225*) + Pb_2SiS_4 (СП *mP28;14*) + Er_2PbS_4 (СП *oS112;36*) $\}$ і $\{\text{SiS}_2$ (СП *oI12;72*) + Pb_2SiS_4 (СП *mP28;14*) + $\text{Er}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*) $\}$ полів.

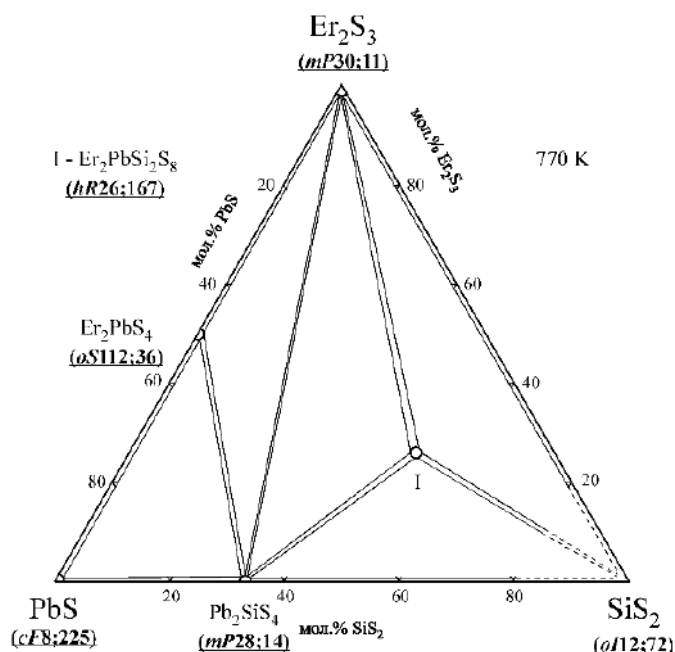


Рисунок 4.7. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SiS}_2$

4.1.2. Ізотермічні перерізи $R_2Se_3 - PbSe - SiSe_2$ ($R - Y, La$)

Для селенвмісних систем за температури 770 К побудовано два ізотермічні перерізи: $Y_2Se_3 - PbSe - SiSe_2$ [219], [220] і $La_2Se_3 - PbSe - SiSe_2$ [221], [223], [225].

Ітрійвмісна система характеризується утворення семи двофазних: $\{Y_2Se_3$ (СП $oF80;70$) + $Y_6Pb_2Se_{11}$ (СП $oS76;63$) $\}$, $\{PbSe$ (СП $cF8;225$) + $Y_6Pb_2Se_{11}$ (СП $oS76;63$) $\}$, $\{PbSe$ (СП $cF8;225$) + Pb_2SiSe_4 (СП $mP28;14$) $\}$, $\{SiSe_2$ (СП $oI12;72$) + Pb_2SiSe_4 (СП $mP28;14$) $\}$, $\{Y_2Se_3$ (СП $oF80;70$) + $SiSe_2$ (СП $oI12;72$) $\}$, $\{Y_6Pb_2Se_{11}$ (СП $oS76;63$) + Pb_2SiSe_4 (СП $mP28;14$) $\}$ і $\{Y_2Se_3$ (СП $oF80;70$) + Pb_2SiSe_4 (СП $mP28;14$) $\}$ та трьох трифазних: $\{PbSe$ (СП $cF8;225$) + $Y_6Pb_2Se_{11}$ (СП $oS76;63$) + Pb_2SiSe_4 (СП $mP28;14$) $\}$, $\{Y_2Se_3$ (СП $oF80;70$) + $Y_6Pb_2Se_{11}$ (СП $oS76;63$) + Pb_2SiSe_4 (СП $mP28;14$) $\}$ і $\{Y_2Se_3$ (СП $oF80;70$) + $SiSe_2$ (СП $oI12;72$) + Pb_2SiSe_4 (СП $mP28;14$) $\}$ полів, відповідно. Тетрарні сполуки у цій системі не утворюються.

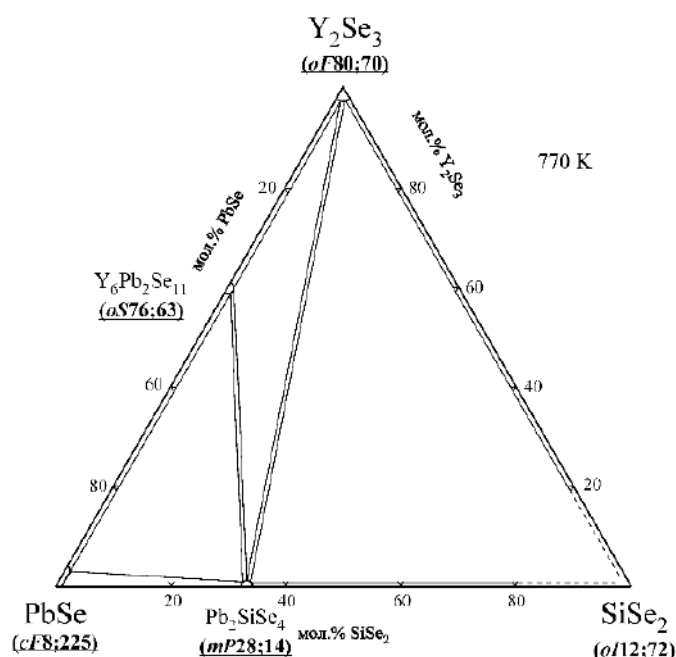


Рисунок 4.8. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Y_2Se_3 - PbSe - SiSe_2$

Характер фазових рівноваг у системі $La_2Se_3 - PbSe - SiSe_2$ (рис. 4.9) зумовлений утворенням тетрарної сполуки $La_2PbSi_2Se_8$ та існуванням твердого

розчину $\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0 - 1$) у системі $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe}$ за температури дослідженняч.

Переріз $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{SiSe}_2$ характеризується утворенням двофазних областей: $\{\text{PbSe}$ (СП $cF8;225$) + La_2PbSe_4 (СП $cI28;220$) $\}$, $\{\text{PbSe}$ (СП $cF8;225$) + Pb_2SiSe_4 (СП $mP28;14$) $\}$, $\{\text{SiSe}_2$ (СП $oI12;72$) + Pb_2SiSe_4 (СП $mP28;14$) $\}$, $\{\text{SiSe}_2$ (СП $oI12;72$) + $\text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_7$ (СП $oP54;2$) $\}$, $\{\text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_7$ (СП $oP54;2$) + $\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0,66 - 1$); (СП $cI28;220$) $\}$, $\{\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0 - 0,66$) (СП $cI28;220$) + $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (СП $hR26;167$) $\}$, $\{\text{La}_2\text{PbSe}_4$ (СП $cI28;220$) + Pb_2SiSe_4 (СП $mP28;14$) $\}$, $\{\text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_7$ (СП $oP54;2$) + $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (СП $hR26;167$) $\}$, $\{\text{Pb}_2\text{SiSe}_4$ (СП $mP28;14$) + $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (СП $hR26;167$) $\}$, $\{\text{SiSe}_2$ (СП $oI12;72$) + $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (СП $hR26;167$) $\}$.

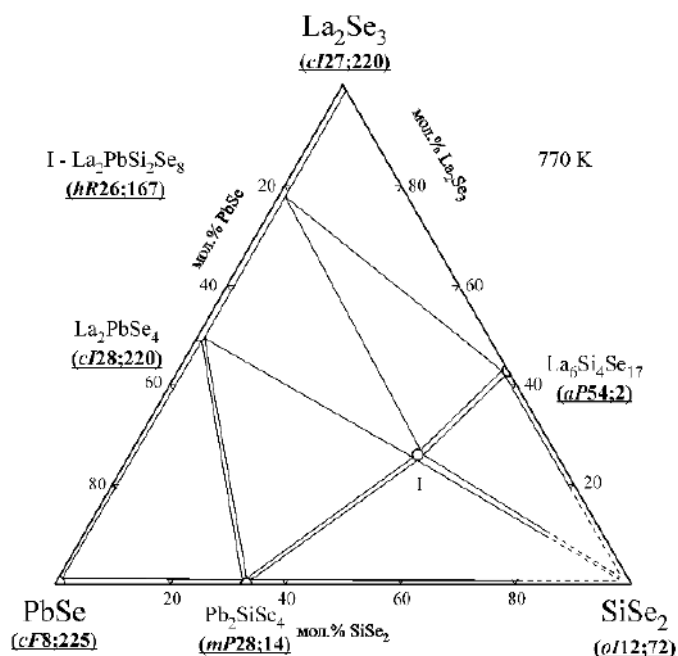


Рисунок 4.9. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{SiSe}_2$

Бінарні, тернарні та тетрарна сполуки утворюють шість трифазних полів: $\{\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0,66$); (СП $cI28;220$) + $\text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_7$ (СП $oP54;2$) + $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (СП $hR26;167$) $\}$, $\{\text{La}_2\text{PbSe}_4$ (СП $cI28;220$) + Pb_2SiSe_4 (СП $mP28;14$) + $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (СП $hR26;167$) $\}$, $\{\text{PbSe}$ (СП $cF8;225$) + La_2PbSe_4 (СП $cI28;220$) + Pb_2SiSe_4 (СП $mP28;14$) $\}$, $\{\text{SiSe}_2$ (СП $oI12;72$) + Pb_2SiSe_4 (СП $mP28;14$) + $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (СП $hR26;167$) $\}$ і $\{\text{SiSe}_2$ (СП $oI12;72$) + $\text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_7$ (СП $oP54;2$) + $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (СП $hR26;167$) $\}$.

4.1.3. Ізотермічні перерізи $R_2S_3 - PbS - GeS_2$ ($R - Y, La, Pr$)

Для систем $R - Pb - Ge - S$ за температури 770 К побудовано три ізотермічні перерізи: $Y_2S_3 - PbS - GeS_2$ [219], $La_2S_3 - PbS - GeS_2$ [223] та $Pr_2S_3 - PbS - GeS_2$ [226 - 228].

Переріз $Y_2S_3 - PbS - GeS_2$ (рис. 4.10) характеризується утворенням двофазних областей: $\{Y_2S_3$ (СП $mP30;11$) + Y_2PbS_4 (СП $oS112;36$) $\}$, $\{PbS$ (СП $cF8;225$) + Y_2PbS_4 (СП $oS112;36$) $\}$, $\{PbS$ (СП $cF8;225$) + Pb_2GeS_4 (СП $cI112;220$) $\}$, $\{GeS_2$ (СП $mP48;14$) + Pb_2GeS_4 (СП $cI112;220$) $\}$, $\{GeS_2$ (СП $mP48;14$) + $Y_3Ge_{1,25}S_7$ (СП $hP23;173$) $\}$, $\{Y_2S_3$ (СП $mP30;11$) + $Y_3Ge_{1,25}S_7$ (СП $hP23;173$) $\}$, $\{Y_2S_3$ (СП $mP30;11$) + Pb_2GeS_4 (СП $cI112;220$) $\}$, $\{Y_2PbS_4$ (СП $oS112;36$) + Pb_2GeS_4 (СП $cI112;220$) $\}$, $\{Y_3Ge_{1,25}S_7$ (СП $hP23;173$) + Pb_2GeS_4 (СП $cI112;220$) $\}$. У зазначеній системі бінарні та тернарні сполуки утворюють чотири трифазні поля, а саме: $\{Y_2S_3$ (СП $mP30;11$) + Y_2PbS_4 (СП $oS112;36$) + Pb_2GeS_4 (СП $cI112;220$) $\}$, $\{Y_2S_3$ (СП $mP30;11$) + $Y_3Ge_{1,25}S_7$ (СП $hP23;173$) + Pb_2GeS_4 (СП $cI112;220$) $\}$, $\{PbS$ (СП $cF8;225$) + Y_2PbS_4 (СП $oS112;36$) + Pb_2GeS_4 (СП $cI112;220$) $\}$ і $\{GeS_2$ (СП $mP48;14$) + $Y_3Ge_{1,25}S_7$ (СП $hP23;173$) + Pb_2GeS_4 (СП $cI112;220$) $\}$.

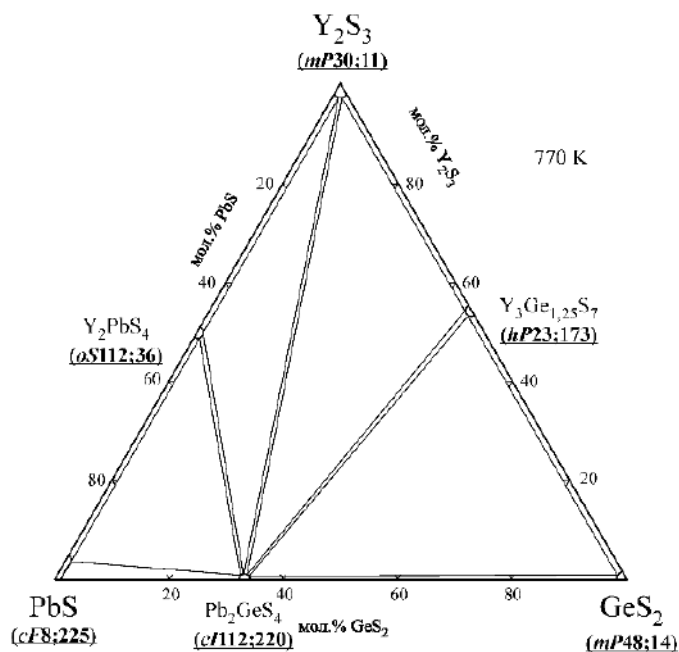


Рисунок 4.10. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Y_2S_3 - PbS - GeS_2$

Ізотермічний переріз системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{GeS}_2$ за температури 770 К представлено на (рис. 4.11).

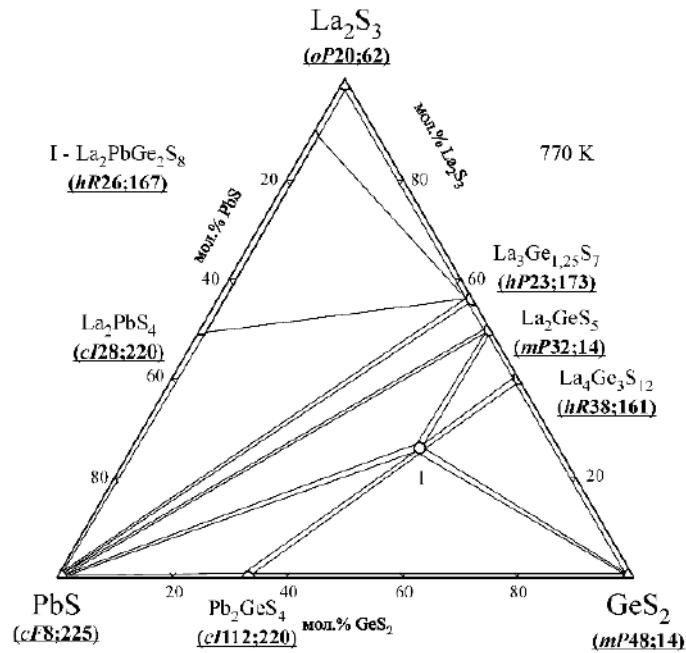


Рисунок 4.11. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{GeS}_2$

Він представляє собою сукупність шістнадцяти двофазних: $\{\text{La}_2\text{S}_3$ (СП $oP20,62$) + $\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0,86$); (СП $cI28,220$)}, $\{\text{PbS}$ (СП $cF8;225$) + La_2PbS_4 (СП $cI28,220$)}, $\{\text{PbS}$ (СП $cF8;225$) + Pb_2GeS_4 (СП $cI112;220$)}, $\{\text{GeS}_2$ (СП $mP48;14$) + Pb_2GeS_4 (СП $cI112;220$)}, $\{\text{GeS}_2$ (СП $mP48;14$) + $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (СП $hR38;161$)}, $\{\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (СП $hR38;161$) + La_2GeS_5 (СП $mP32;14$)}, $\{\text{La}_2\text{GeS}_5$ (СП $mP32;14$) + $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СП $hP23;173$)}, $\{\text{La}_2\text{S}_3$ (СП $oP20,62$) + $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СП $hP23;173$)}, $\{\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СП $hP23;173$) + $\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0 - 0,86$); (СП $cI28,220$)}, $\{\text{PbS}$ (СП $cF8;225$) + $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СП $hP23;173$)}, $\{\text{PbS}$ (СП $cF8;225$) + La_2GeS_5 (СП $mP32;14$)}, $\{\text{PbS}$ (СП $cF8;225$) + $\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (СП $hR26;167$)}, $\{\text{Pb}_2\text{GeS}_4$ (СП $cI112;220$) + $\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (СП $hR26;167$)}, $\{\text{GeS}_2$ (СП $mP48;14$) + $\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (СП $hR26;167$)}, $\{\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (СП $hR38;161$) + $\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (СП $hR26;167$)} і $\{\text{La}_2\text{GeS}_5$ (СП $mP32;14$) + $\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (СП $hR26;167$)} та восьми трифазних: $\{\text{La}_2\text{S}_3$ (СП $oP20,62$) + $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СП $hP23;173$) + $\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0,86$); (СП $cI28,220$)}, $\{\text{PbS}$ (СП $cF8;225$) + La_2PbS_4 (СП $cI28,220$) + $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СП $hP23;173$)}, $\{\text{PbS}$ (СП $cF8;225$) + $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СП $hP23;173$) + La_2GeS_5 (СП $mP32;14$)}, $\{\text{PbS}$ (СП $cF8;225$) +

La_2GeS_5 (СП *mP32;14*) + $\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*), { PbS (СП *cF8;225*) + Pb_2GeS_4 (СП *cI112;220*) + $\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*)}, { GeS_2 (СП *mP48;14*) + Pb_2GeS_4 (СП *cI112;220*) + $\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*)}, { GeS_2 (СП *mP48;14*) + $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (СП *hR38;161*) + $\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*)} і { La_2GeS_5 (СП *mP32;14*) + $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (СП *hR38;161*) + $\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*)} полів.

У системі $\text{PbS} - \text{Pr}_2\text{S}_3$, що обмежує квазіпотрійну систему $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{GeS}_2$ за температури 770 К встановлено існування твердого розчину $\text{Pr}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0 - 0,78$; (СП *cI28,220*)) з концентраційними межами 50-85 мол. % Pr_2S_3 . В межах твердого розчину параметр a кубічної ґратки (рис. 4.12) зменшується від 0,8671 нм (для складу Pr_2PbS_4) до 0,8603 нм (для складу $\text{Pr}_{2,52}\text{Pb}_{0,22}\text{S}_4$).

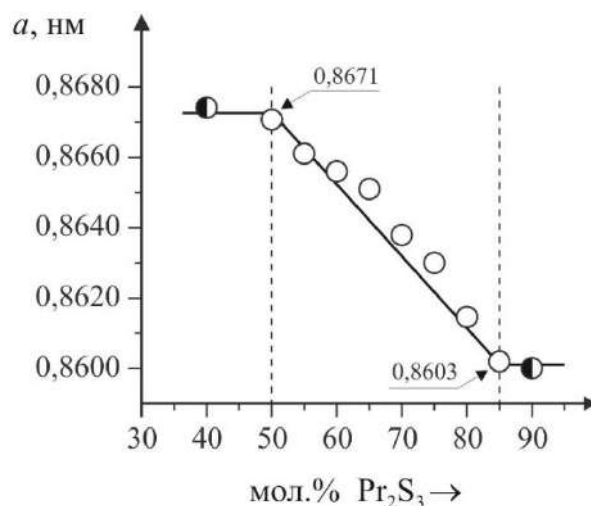


Рисунок 4.12. Зміна параметру a кубічної ґратки в межах твердого розчину $\text{Pr}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0 - 0,78$)

Ізотермічний переріз системи $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{GeS}_2$ за температури 770 К (рис. 4.13) представляє собою сукупність чотирнадцяти двофазних: { Pr_2S_3 (СП *oP20,62*) + $\text{Pr}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0,78$) (СП *cI28,220*)}, { PbS (СП *cF8,225*) + Pr_2PbS_4 (СП *cI28,220*)}, { PbS (СП *cF8,225*) + Pb_2GeS_4 (СП *cI112,220*)}, { GeS_2 (СП *mP48;14*) + Pb_2GeS_4 (СП *cI112,220*)}, { GeS_2 (СП *mP48;14*) + $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (СП *hR38;161*)}, { $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СП *hP23;173*) + $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (СП *hR38;161*)}, { Pr_2S_3 (СП *oP20,62*) + $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СП *hP23;173*)}, { $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СП *hP23;173*) + $\text{Pr}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0,22 - 0,78$); (СП *cI28,220*)}, { $\text{Pr}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0 - 0,22$;

(СП *cI28,220*) + $\text{Pr}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*)}, $\{\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СП *hP23;173*) + $\text{Pr}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*)}, $\{\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (СП *hR38;161*) + $\text{Pr}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*)}, $\{\text{Pr}_2\text{PbS}_4$ (СП *cI28,220*) + Pb_2GeS_4 (СП *cI112,220*)}, $\{\text{Pb}_2\text{GeS}_4$ (СП *cI112,220*) + $\text{Pr}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*)} і $\{\text{GeS}_2$ (СП *mP48;14*) + $\text{Pr}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*)}, та семи трифазних $\{\text{Pr}_2\text{S}_3$ (СП *oP20,62*) + $\text{Pr}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0,78$; СП *cI28,220*) + $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СП *hP23;173*)}, $\{\text{Pr}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0,22$; СП *cI28,220*) + $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СП *hP23;173*) + $\text{Pr}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*)}, $\{\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СП *hP23;173*) + $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (СП *hR38;161*) + $\text{Pr}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*)}, $\{\text{Pr}_2\text{PbS}_4$ (СП *cI28,220*) + Pb_2GeS_4 (СП *cI112,220*) + $\text{Pr}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*)}, $\{\text{PbS}$ (СП *cF8,225*) + Pb_2GeS_4 (СП *cI112,220*) + Pr_2PbS_4 (СП *cI28,220*)}, $\{\text{GeS}_2$ (СП *mP48;14*) + Pb_2GeS_4 (СП *cI112,220*) + $\text{Pr}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*)} і $\{\text{GeS}_2$ (СП *mP48;14*) + $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (СП *hR38;161*) + $\text{Pr}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (СП *hR26;167*)} полів.

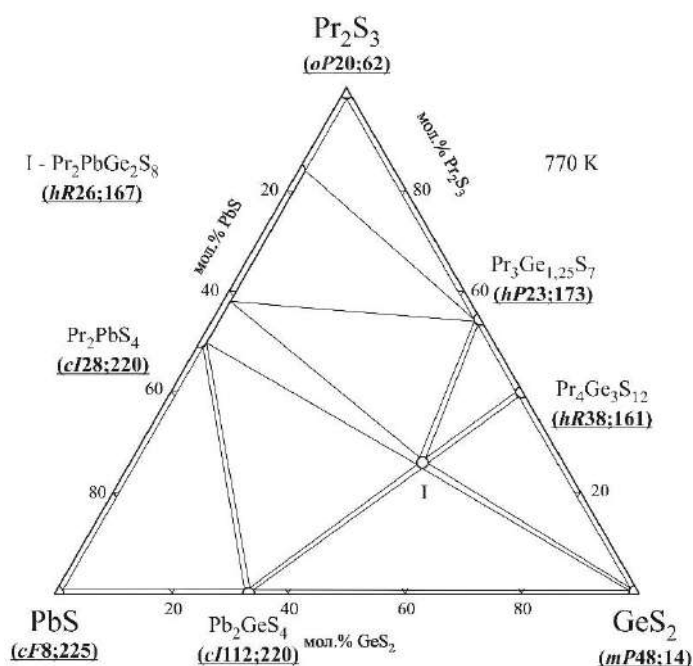


Рисунок 4.13. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{GeS}_2$

4.1.4. Ізотермічні перерізи $\text{R}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ ($\text{R} - \text{Y, La, Sm, Gd, Ho, Er}$)

Заміна сульфур на селен спричинює зміну характеру фазових рівноваг. Це пов'язано з тим, що для селенідних систем, за температури 770 К, характерним

є існування тетраарних селенідів із стехіометричним складом $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y, Ho$)

Для селенвмісних систем за температури 770 К побудовано шість ізотермічних перерізів: $Y_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ [219], $La_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ [223], [229], $Sm_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ [230], $Gd_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ [231], $Ho_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ [232] і $Er_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ [230].

У системі $Y_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ (рис. 4.14) за температури 770 К ідентифіковано 5 триангулюючих перерізів: $\{Y_6Pb_2Se_{11}$ (СП $oS76,63$) – Pb_2GeSe_4 (СП $cI112,220$) $\}$, $\{Y_2Se_3$ СП $oF80,70$) – Pb_2GeSe_4 (СП $cI112,220$) $\}$, $\{Y_2Se_3$ СП $oF80,70$) – $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (СП $hP23,173$) $\}$, $\{Pb_2GeSe_4$ (СП $cI112,220$) – $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (СП $hP23,173$) $\}$, $\{GeSe_2$ (СП $mP48;14$) – $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (СП $hP23,173$) $\}$ та 5 трифазних полів, а саме $\{PbSe$ (СП $cF8;225$) + $Y_6Pb_2Se_{11}$ (СП $oS76,63$) + Pb_2GeSe_4 (СП $cI112,220$) $\}$, $\{Y_2Se_3$ СП $oF80,70$) + $Y_6Pb_2Se_{11}$ (СП $oS76,63$) + Pb_2GeSe_4 (СП $cI112,220$) $\}$, $\{Y_2Se_3$ СП $oF80,70$) + Pb_2GeSe_4 (СП $cI112,220$) $\}$, $\{Y_2Se_3$ СП $oF80,70$) + Pb_2GeSe_4 (СП $cI112,220$) + $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (СП $hP23,173$) $\}$, $\{Y_2Se_3$ СП $oF80,70$) + $GeSe_2$ (СП $mP48;14$) + $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (СП $hP23,173$) $\}$, $\{GeSe_2$ (СП $mP48;14$) + Pb_2GeSe_4 (СП $cI112,220$) + $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (СП $hP23,173$) $\}$.

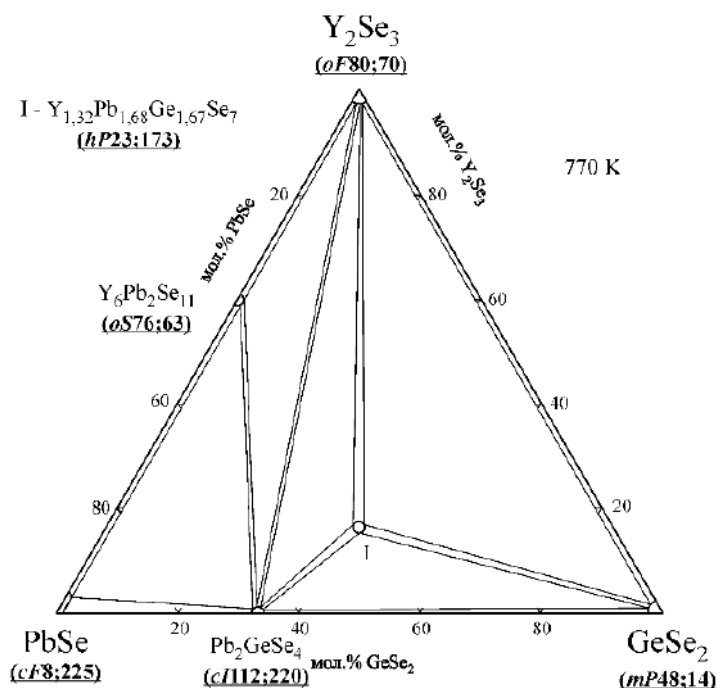


Рисунок 4.14. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Y_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$

У системах $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe}$ і $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe}$ за температури 770 К встановлено існування твердих розчинів $\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ і $\text{Sm}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0 - 1$) відповідно.

В межах твердого розчину $\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ (рис. 4.15) параметр a кубічної ґратки зменшується від 0,9102 нм (для складу La_2PbSe_4) до 0,9052 нм (для складу для складу La_2Se_3).

В межах твердого розчину $\text{Sm}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ (рис. 4.16) параметр a кубічної ґратки зменшується від 0,8909 нм (для складу Sm_2PbSe_4) до 0,8780 нм (для складу для складу Sm_2Se_3).

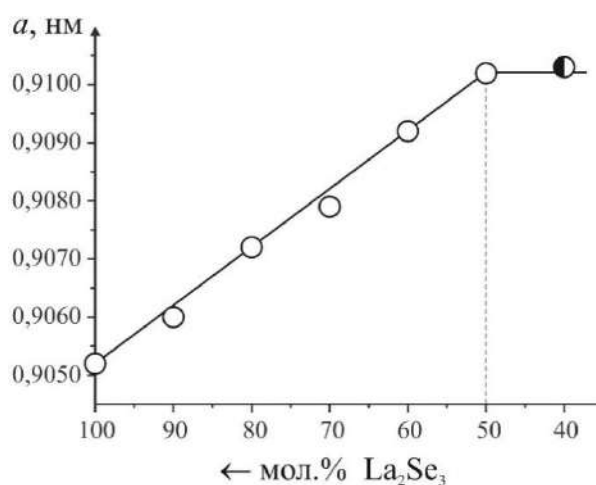


Рисунок 4.15. Зміна параметру a кубічної ґратки в межах твердого розчину $\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0 - 1$)

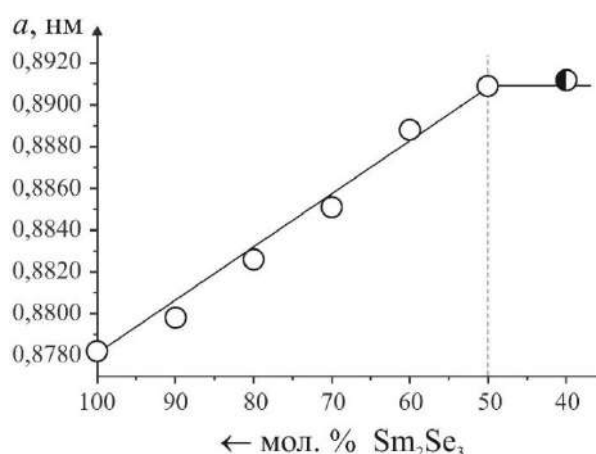


Рисунок 4.16. Зміна параметру a кубічної ґратки в межах твердого розчину $\text{Sm}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0 - 1$)

У системі $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ (рис. 4.17) за температури 770 К визначено розташування 7 трифазних полів, а саме, $\{\text{PbSe}$ (СП $cF8,225$) + $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$

(СП *hP23,173*) + La_2PbSe_4 (СП *cI28,220*), $\{\text{PbSe}$ (СП *cF8,225*) + $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ (СП *hP23,173*) + $\text{La}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП *hP23,173*)\}, $\{\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ (СП *hP23,173*) + $\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{Se}_8$ (СП *hR26,167*) + $\text{La}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП *hP23,173*)\}, $\{\text{GeSe}_2$ (СП *mP48;14*) + $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ (СП *hP23,173*) + $\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{Se}_8$ (СП *hR26,167*)\}, $\{\text{GeSe}_2$ (СП *mP48;14*) + $\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{Se}_8$ (СП *hR26,167*) + $\text{La}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП *hP23,173*)\}, $\{\text{PbSe}$ (СП *cF8,225*) + Pb_2GeSe_4 (СП *cI112,220*) + $\text{La}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП *hP23,173*)\} і $\{\text{GeSe}_2$ (СП *mP48;14*) + Pb_2GeSe_4 (СП *cI112,220*) + $\text{La}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП *hP23,173*)\} та 9 двофазних рівноваг між бінарними, тернарними та тетрарними сполуками: $\{\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0 - 1$) (СП *cI28,220*) + $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ (СП *hP23,173*)\}, $\{\text{PbSe}$ (СП *cF8,225*) + $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ (СП *hP23,173*)\}, $\{\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ (СП *hP23,173*) + $\text{La}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП *hP23,173*)\}, $\{\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ (СП *hP23,173*) + $\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{Se}_8$ (СП *hR26,167*)\}, $\{\text{PbSe}$ (СП *cF8,225*) + $\text{La}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП *hP23,173*)\}, $\{\text{Pb}_2\text{GeSe}_4$ (СП *cI112,220*) + $\text{La}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП *hP23,173*)\}, $\{\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{Se}_8$ (СП *hR26,167*) + $\text{La}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП *hP23,173*)\}, $\{\text{GeSe}_2$ (СП *mP48;14*) + $\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{Se}_8$ (СП *hR26,167*)\} і $\{\text{GeSe}_2$ (СП *mP48;14*) + $\text{La}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП *hP23,173*)\}.

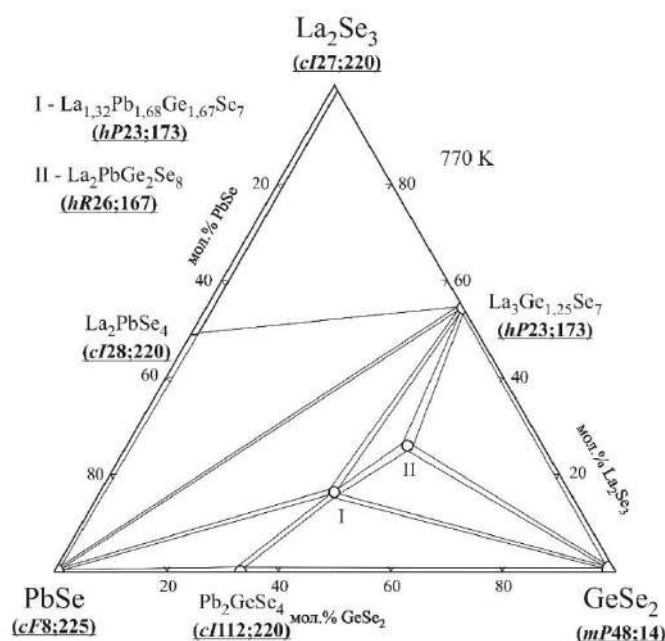


Рисунок 4.17. Ізотермічний переріз діаграми стану системи



Переріз $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ (рис. 4.18) характеризується утворенням двофазних рівноваг: $\{\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ (СП $hP23,173$) + $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП $hP23,173$)}, $\{\text{PbSe}$ (СП $cF8,225$) + $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП $hP23,173$)}, $\{\text{Pb}_2\text{GeSe}_4$ (СП $cI112,220$) + $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП $hP23,173$)}, $\{\text{GeSe}_2$ (СП $mP48;14$) + $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП $hP23,173$)}, $\{\text{Sm}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0,4 - 1,0$) (СП $cI28,220$) + $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ (СП $hP23,173$)}, $\{\text{Sm}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0 - 0,4$) (СП $cI28,220$) + $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП $hP23,173$)}. Бінарні, тернарні та тетрарна сполуки утворюють 5 трифазних полів: $\{\text{Sm}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ($x = 0,4$) (СП $cI28,220$) + $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ (СП $hP23,173$) + $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП $hP23,173$)}, $\{\text{PbSe}$ (СП $cF8,225$) + Sm_2PbSe_4 (СП $cI28,220$) + $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП $hP23,173$)}, $\{\text{PbSe}$ (СП $cF8,225$) + Pb_2GeSe_4 (СП $cI112,220$) + $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП $hP23,173$)}, $\{\text{GeSe}_2$ (СП $mP48;14$) + Pb_2GeSe_4 (СП $cI112,220$) + $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП $hP23,173$)}, $\{\text{GeSe}_2$ (СП $mP48;14$) + $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ (СП $hP23,173$) + $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП $hP23,173$)}.

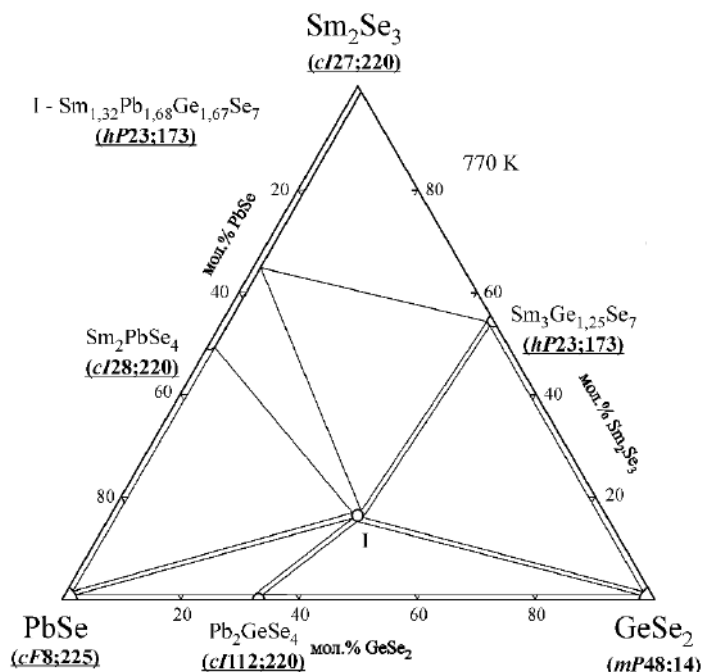


Рисунок 4.18. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$

Ізотермічний переріз системи $Gd_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ за температури 770 К (рис. 4.19) представляє собою сукупність п'яти двофазних: $\{Gd_2Se_3$ (СП $oP20;60$) + $Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (СП $hP23,173$) $\}$, $\{Gd_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se_4$ ($x = 0,5 - 0,9$; СП $cI28,220$) + $Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (СП $hP23,173$) $\}$, $\{PbSe$ (СП $cF8,225$) + $Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (СП $hP23,173$) $\}$, $\{Pb_2GeSe_4$ (СП $cI112,220$) + $Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (СП $hP23,173$) $\}$, 11 – $GeSe_2$ (СП $mP48;14$) + $Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (СП $hP23,173$) $\}$ та восьми трифазних: $\{Gd_2Se_3$ (СП $oP20;60$) + $Gd_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se_4$ ($x = 0,9$; СП $cI28,220$) + $Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (СП $hP23,173$) $\}$, $\{PbSe$ (СП $cF8,225$) + $Gd_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se_4$ ($x = 0,5$; СП $cI28,220$) + $Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (СП $hP23,173$) $\}$, $\{PbSe$ (СП $cF8,225$) + Pb_2GeSe_4 (СП $cI112,220$) + $Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (СП $hP23,173$) $\}$, $\{GeSe_2$ (СП $mP48;14$) + Pb_2GeSe_4 (СП $cI112,220$) + $Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (СП $hP23,173$) $\}$, $\{GeSe_2$ (СП $mP48;14$) + Gd_2Se_3 (СП $oP20;60$) + $Gd_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (СП $hP23,173$) $\}$ полів.

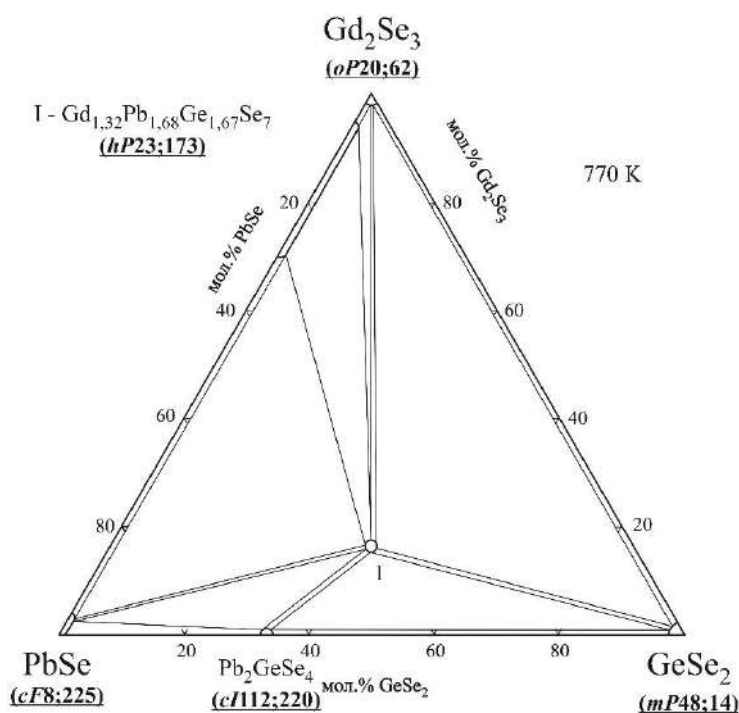


Рисунок 4.19. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Gd_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$

У системі $Ho_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ за температури 770 К (рис. 4.20) сполука $Ho_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ утворює п'ять триангулюючих перерізів:

{ $\text{Ho}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП *hP23;173*) – $\text{Ho}_6\text{Pb}_2\text{Se}_{11}$ (СП *oS76;63*)}, { $\text{Ho}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП *hP23;173*) – PbSe (СП *cF8;225*)}, { $\text{Ho}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП *hP23;173*) – Pb_2GeSe_4 (СП *cI112;220*)}, { $\text{Ho}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП *hP23;173*) – GeSe_2 (СП *mP48;14*)} і { $\text{Ho}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП *hP23;173*) – Ho_2Se_3 (СП *oF80;70*)}. Ці перерізи розбивають зазначену квазіпотрійну систему на п'ять трифазних полів, а саме: { Ho_2Se_3 (СП *oF80;70*) + $\text{Ho}_6\text{Pb}_2\text{Se}_{11}$ (СП *oS76;63*) + $\text{Ho}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП *hP23;173*)}, { PbSe (СП *cF8;225*) + $\text{Ho}_6\text{Pb}_2\text{Se}_{11}$ (СП *oS76;63*) + $\text{Ho}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП *hP23;173*)}, { PbSe (СП *cF8;225*) + Pb_2GeSe_4 (СП *cI112;220*) + $\text{Ho}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП *hP23;173*)}, { GeSe_2 (СП *mP48;14*) + Pb_2GeSe_4 (СП *cI112;220*) + $\text{Ho}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП *hP23;173*)} і { GeSe_2 (СП *mP48;14*) + Ho_2Se_3 (СП *oF80;70*) + $\text{Ho}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (СП *hP23;173*)}.

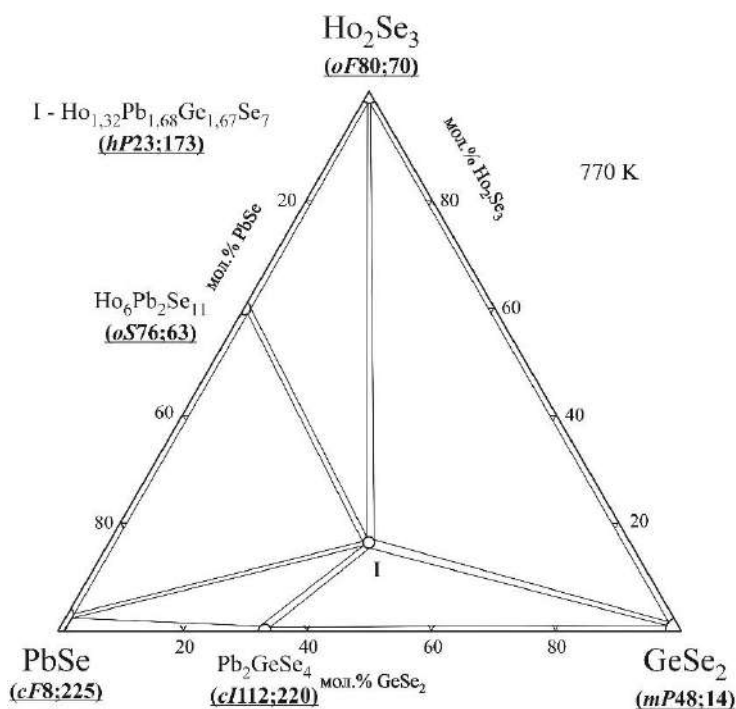


Рисунок 4.20. Ізотермічний переріз діаграми стану системи



У системі $\text{Er}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ за температури 770 К (рис. 4.21) тетрафазних сполук не ідентифіковано.

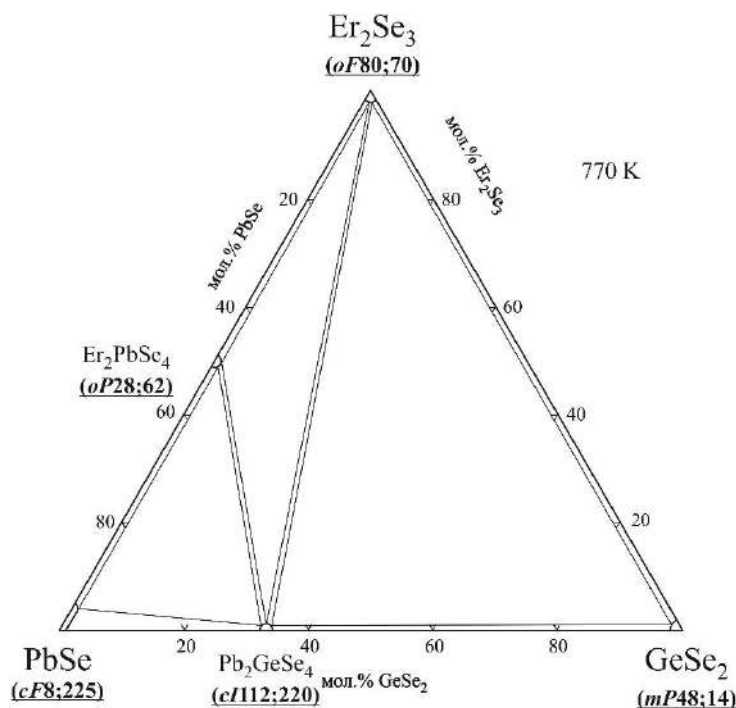


Рисунок 4.21. Ізотермічний переріз діаграми стану системи
 $\text{Er}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$

У цій системі встановлено співіснування трьох трифазних полів, а саме: $\{\text{PbSe}$ (СП $cF8,225$) + Er_2PbSe_4 (СП $oP28;62$) + Pb_2GeSe_4 (СП $cI112;220\}$, $\{\text{Er}_2\text{Se}_3$ (СП $oF80;70$) + Er_2PbSe_4 (СП $oP28;62$) + Pb_2GeSe_4 (СП $cI112;220\}$ і $\{\text{Er}_2\text{Se}_3$ (СП $oF80;70$) + GeSe_2 (СП $mP48;14$) + Pb_2GeSe_4 (СП $cI112;220\}$.

4.1.5. Кристалічна структура сполук $\text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$ і $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$

Зразки складу $\text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$ і $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$ були отримані спіканням простих речовин у вакуумованих кварцових контейнерах [233], [234]. Контейнери із вихідною шихтою нагрівали із швидкістю 30 К/год до температури 1420 К, витримували за цієї температури 3 години. Охолодження до температури гомогенізуючого відпалу (770 К) проводили із швидкістю 10 К/год. По завершенні відпалу (720 годин) синтезовані сплави гартували у 20-% сольовому розчині кімнатної температури. Отримані речовини були темно-червоного та чорного кольору для $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$ і $\text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$, відповідно. Зразки містили кристалики середнього розміру приблизно 0,2 мм для першої і менш, ніж 0,05 мм для другої сполуки.

Продукти синтезу були протестовані на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-13 (Cu K α випромінювання, $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, час відліку в точці 20 с). Масиви отриманих даних розшифровано з використання пакету програм WinCSD [160]. Із зразка стехіометричного складу Ce₆Si₄Se₁₇ був відібраний монокристал невеликого розміру (0,16x0,15x0,07 мм), якість якого була перевірена на електронному мікроскопі Phillips 515. Спроби відібрати монокристал із синтезованого зразка складу La₆Si₄Se₁₇ були неуспішними.

Кристалічна структура Ce₆Si₄Se₁₇ вивчена методом рентгенівської дифракції монокристала. Масив даних отримано на монокристалічному дифрактометрі KUMA KM-4 (Mo K α випромінювання, $\lambda = 0,071073$ нм). Комплекс проведених розрахунків дозволяє стверджувати, що тернарна сполука Ce₆Si₄Se₁₇ кристалізується у триклінній сингонії (ПГ *P*-1, СТ Ce₆Si₄Se₁₇ [78]). Результати структурних досліджень, анізотропні параметри зміщення атомів, координати атомів у структурі сполуки та розраховані міжатомні відстані і КЧ атомів у структурі Ce₆Si₄Se₁₇ наведені в Додатку Е.

Для сполуки La₆Si₄Se₁₇, яка є ізоструктурною до Ce₆Si₄Se₁₇, розраховано лише параметри елементарної комірки: $a = 0,94333(4)$ нм, $b = 1,04482(4)$ нм, $c = 1,49866(6)$ нм, $\alpha = 81,906(2)^\circ$, $\beta = 87,475(3)^\circ$, $\gamma = 89,499(3)^\circ$. У структурі сполуки Ce₆Si₄Se₁₇ (рис. 4.22 і рис. 4.23) атоми Ce₄ координують навколо себе по сім атомів селену, утворюючи тригональні призми [Ce₄ Se₁₇Se₄Se₂Se₈Se₁₅Se₇Se₁₄] із одним додатковим атомом.

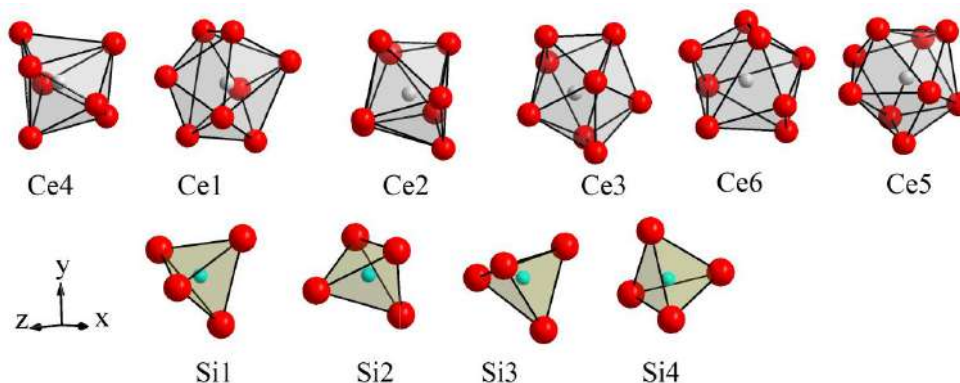


Рисунок 4.22. Найближче координаційне оточення атомів церію та силіцію у структурі сполуки Ce₆Si₄Se₁₇

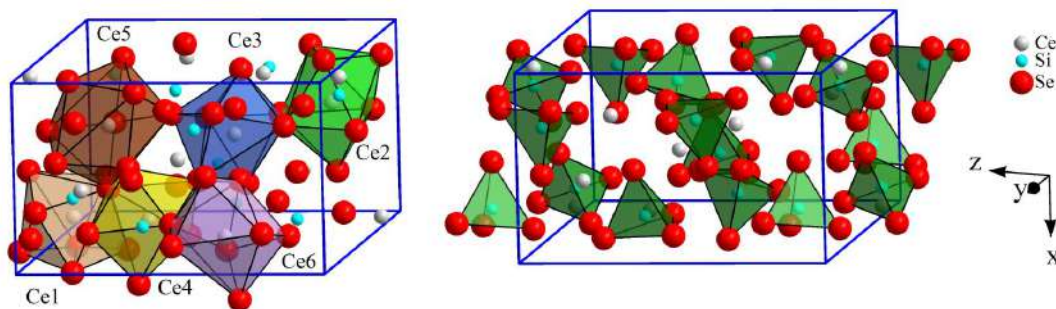


Рисунок 4.23. Укладання координаційних поліедрів у структурі сполуки



Атоми Ce1, Ce2, Ce3 і Ce6 утворюють тригональні призми [Ce1 Se10Se8Se3Se1Se1Se14Se9Se3], [Ce2 Se5Se12Se4Se16Se11Se8Se1Se9], [Ce3 Se4Se13Se2Se7Se6Se11Se2Se11] і [Ce6 Se7Se16Se17Se6Se10Se13Se9Se11] із двома додатковими атомами селену, атоми Ce5 координують по дев'ять атомів селену, утворюючи тригональні призми [Ce5 Se3Se4Se6Se12Se5Se14Se15Se5Se10] із трьома додатковими атомами. Атоми Si утворюють тетраедри [Si1 Se3Se5Se8Se14], [Si2 Se15Se17Se2Se6], [Si3 Se16Se13Se7Se11] та [Si4 Se12Se10Se1Se9].

4.1.6. Кристалічна структура сполук $\text{R}_2\text{PbSi}(\text{Ge})_2\text{X}_8$

При дослідженні фазових рівноваг у квазіпотрійних системах $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ за температури 770 К встановлено існування 21 нової тетраєдричної сполуки складу $\text{R}_2\text{PbD}_2^{\text{IV}}\text{X}_8$ (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Сполуки $\text{R}_2\text{PbD}_2^{\text{IV}}\text{X}_8$

РЗМ	Серія сполук							
	$\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$		$\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$		$\text{R}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$		$\text{R}_2\text{PbGe}_2\text{Se}_8$	
La	⊕ (м)	[235], [236]	⊕ (м)	[223]	⊗ (п)	[223]	⊗ (п)	[209]
Ce	⊕ (м)	[237]	⊕ (м)		⊕ (м)	[237]	не отримано	
Pr	⊕ (м)		⊕ (м)		⊗ (п)		не отримано	

Nd	⊕ (м)		⊕ (м)		не отримано	не отримано
Sm	⊗ (п)		⊗ (п)		не отримано	не отримано
Gd	⊗ (п)		⊗ (п)		не отримано	не отримано
Tb	⊗ (п)		не отримано		не отримано	не отримано
Dy	⊗ (п)		не отримано		не отримано	не отримано
Y	⊗ (п)		не отримано		не отримано	не отримано
Ho	⊗ (п)		не отримано		не отримано	не отримано
Er	⊗ (п)	[224]	не отримано		не отримано	не отримано

⊗ (п) – кристалічна структура вивчена методом порошку;

⊕ (м) – кристалічна структура вивчена методом монокристала.

Розшифрування і уточнення кристалічної структури сполук $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Nd}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$, $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$, $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$, $\text{Nd}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ і $\text{Ce}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ проведено методом рентгенівської дифракції монокристала. Деталі експерименту, параметри зміщення атомів уточнені в анізотропному наближенні та міжатомні відстані для кристалічних структур $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R – La, Ce, Pr, Nd), $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (R – La, Ce, Pr, Nd) і $\text{Ce}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ наведені у Додатку Ж. Координати атомів у цих структурах наведені у Додатку И.

Для сполук $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R – Sm, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er), $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (R – Sm, Gd), $\text{R}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (R – La, Pr) і $\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{Se}_8$ розраховані лише параметри елементарних комірок (рис. 4.24, рис. 4.25, рис. 4.26 таблиця 4.2).

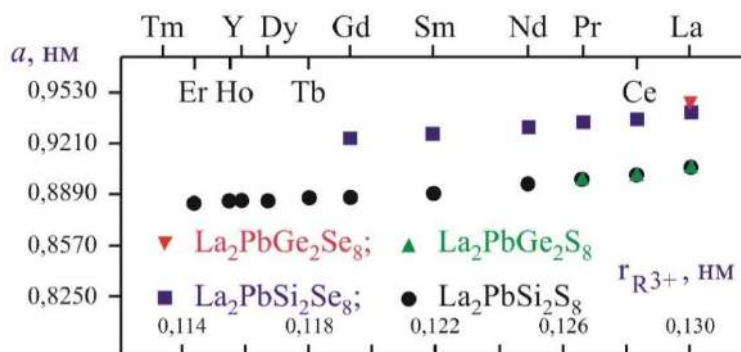


Рисунок 4.24. Параметр a елементарних комірок у структурі сполук $\text{R}_2\text{PbSi(Ge)}_2\text{X}_8$ (X – S, Se)

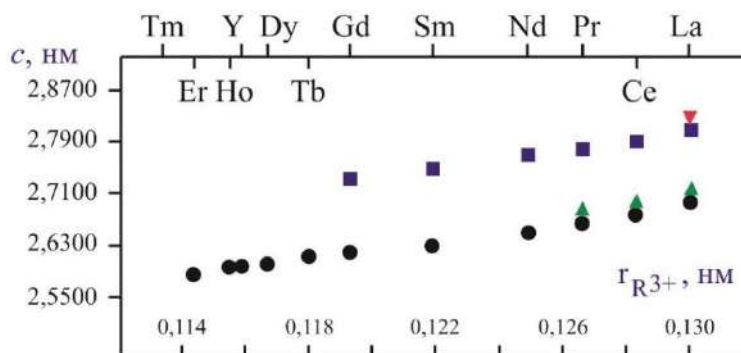


Рисунок 4.25. Параметр c елементарних комірок у структурі сполук

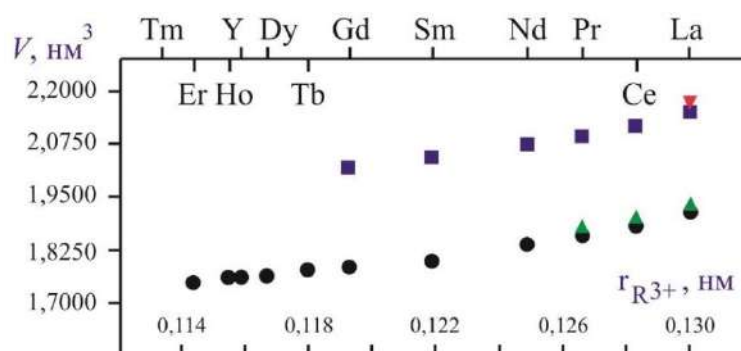
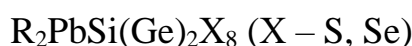
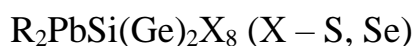


Рисунок 4.26. Параметр V елементарних комірок у структурі сполук



Таблиця 4.2

Параметри елементарних комірок тетраарних сполук $R_2PbSi(Ge)_2S(Se)_8$

№ п/п	Сполука	СТ	Параметри комірки			
			a , нм	b , нм	c , нм	V , нм ³
1.	$Sm_2PbSi_2S_8$	$La_2PbSi_2S_8$	0,88854(4)	0,88854(4)	2,6283(1)	1,7970(2)
2.	$Gd_2PbSi_2S_8$	— // —	0,88633(6)	0,88633(6)	2,6185(3)	1,7815(4)
3.	$Tb_2PbSi_2S_8$	— // —	0,88604(1)	0,88604(1)	2,61184(7)	1,77576(9)
4.	$Dy_2PbSi_2S_8$	— // —	0,88422(1)	0,88422(1)	2,60033(5)	1,76066(7)
5.	$Y_2PbSi_2S_8$	— // —	0,88433(2)	0,88433(2)	2,59745(9)	1,7592(1)
6.	$Ho_2PbSi_2S_8$	— // —	0,88428(2)	0,88428(2)	2,5963(1)	1,7582(1)
7.	$Er_2PbSi_2S_8$	— // —	0,8830(5)	0,8830(5)	2,5840(1)	1,7448(1)
8.	$Sm_2PbSi_2Se_8$	— // —	0,92620(4)	0,92620(4)	2,7487(1)	2,0421(3)
9.	$Gd_2PbSi_2Se_8$	— // —	0,92320(7)	0,92320(7)	2,7329(3)	2,0172(5)

№ п/п	Сполука	СТ	Параметри комірки			
			<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм ³
10.	La ₂ PbGe ₂ S ₈	–//–	0,9061(2)	0,9061(2)	2,7187(8)	1,9331(5)
11.	Pr ₂ PbGe ₂ S ₈	–//–	0,89840(2)	0,89840(2)	2,68670(9)	1,8780(1)
12.	La ₂ PbGe ₂ Se ₈	–//–	0,9398(2)	0,9398(2)	2,8273(8)	2,1626(5)

У структурах тетрарних сполук R₂PbSi(Ge)₂X₈ (рис. 4.27) атоми Si(Ge) займають правильну систему точок (12*c*) і характеризуються тетраедричним оточенням з атомів сульфуру чи селену.

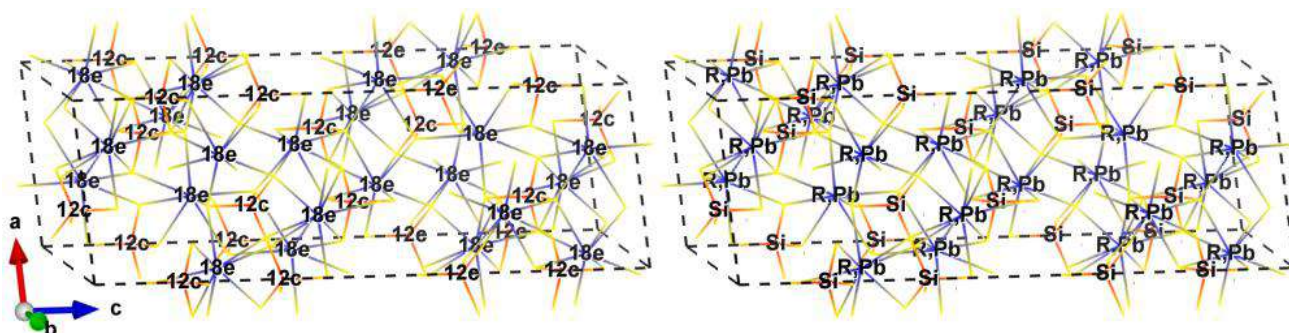


Рисунок 4.27. Просторове розташування атомів у структурі тетрарних сполук R₂PbSi(Ge)₂X₈ (X – S, Se)

Атоми статистичної суміші M 1-9 (R + Pb) займають правильну систему точок (18*e*) і знаходяться всередині тригональних призм, з двома додатковими атомами. Статистичні суміші M 1-9 (R + Pb) мають такий склад: 66,7 % R і 33,3 % Pb.

Для серії сполук R₂PbSi₂S₈ міжатомні віддалі $\delta(M-S)_{\min}$ в ряду La – Ce – Pr – Nd зменшуються від 0,2880 до 0,2841 нм (рис. 4.28), міжатомні віддалі $\delta(M-S)_{\max}$ зменшуються від 0,3278 до 0,3250 нм.

Для серії сполук R₂PbSi₂Se₈ міжатомні віддалі $\delta(M-Se)_{\min}$ в ряду La – Ce – Pr – Nd зменшуються від 0,2997 до 0,2959 нм, міжатомні віддалі $\delta(M-S)_{\max}$ зменшується від 0,3419 до 0,3384 нм.

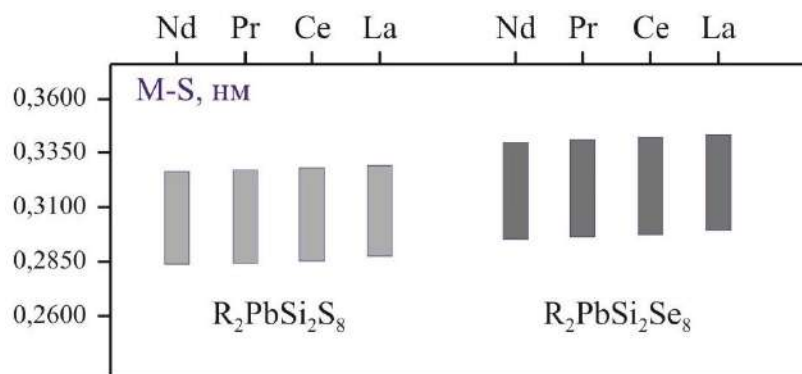


Рисунок 4.28. Межі міжатомних віддалей у структурі сполук $R_2PbSi_2X_8$
(R – La, Ce, Pr, Nd; X – S, Se)

4.1.7. Структурний тип $La_2PbSi_2S_8$

На основі комплексу проведених досліджень встановлено, що синтезовані сполуки $R_2PbD^{IV}_2X_8$ (R – РЗМ; D^{IV} – Si, Ge; X – S, Se) за температури 770 К мають структуру типу $La_2PbSi_2S_8$ (ПГ $R-3c$, СП $hR78$) [238]. Характерним для кристалічної структури сполуки $La_2PbSi_2S_8$ є те, що атоми статистичної суміші $M(La + Pb)$ координують по вісім атомів сульфуру, утворюючи тригональні призми з двома додатковими атомами, а атоми Si – чотири атоми сульфуру, утворюючи тетраедри. Тригональні призми є дещо спотвореними, оскільки міжатомна віддаль $M(La + Pb) - S$ (для $La_2PbSi_2S_8$) змінюється в значному діапазоні від 0,28801(8) до 0,32784(1) нм. Утворені силіцієм тетраедри є більш симетричними. Міжатомна віддаль $Si - S$ (для $La_2PbSi_2S_8$) знаходиться в діапазоні від 0,21203(9) до 0,21277(1) нм.

Кристалічну структуру сполуки $La_2PbSi_2S_8$ можна розглядати як похідну від кристалічної структури зі структурним типом $Eu_3As_2S_8$ (ПГ $R-3c$, СП $hR78$). Атоми La і Pb у структурі $La_2PbSi_2S_8$ займають відповідні положення атомів Eu, а атоми Si – відповідні положення атомів As у структурі $Eu_3As_2S_8$ (рис. 4.29). З метою порівняння у таблиці 4.3 наведено координати атомів у структурах обидвох сполук $Eu_3As_2S_8$ ([239]) і $La_2PbSi_2S_8$ ([237]). Особливістю сполуки $La_2PbSi_2S_8$ є формування у її кристалічній структурі двовимірних сіток 3^6 та 6^3 , утворених атомами статистичної суміші $M(La + Pb)$ і атомами Si, відповідно

(рис. 4.30). Ці сітки є паралельними площині ab .

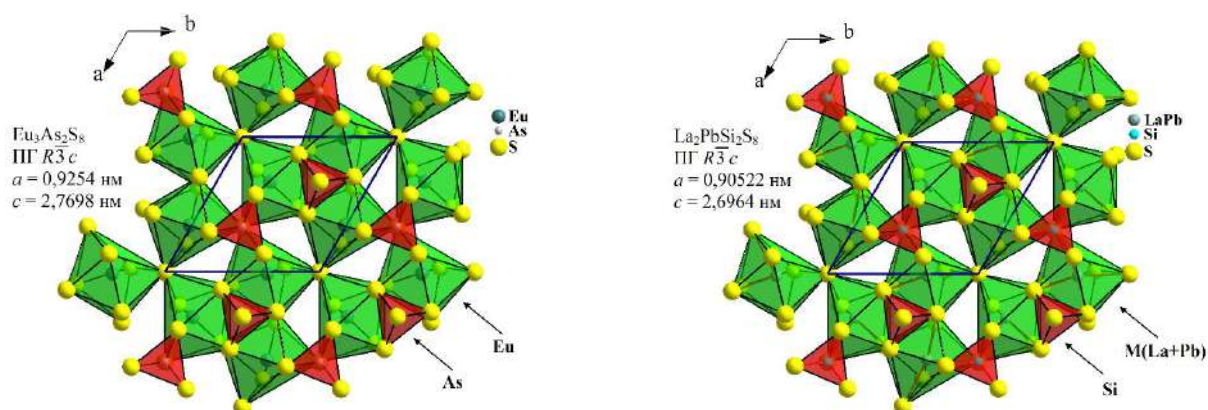


Рисунок 4.29. Укладання поліедрів у структурах $\text{Eu}_3\text{As}_2\text{S}_8$ та $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$

Таблиця 4.3

Координати атомів у структурі сполук $\text{Eu}_3\text{As}_2\text{S}_8$ і $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (ПГ $R\bar{3}c$)

Сполука	Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c
$\text{Eu}_3\text{As}_2\text{S}_8$	Eu	$18e$	0,32112	0,32112	$\frac{1}{4}$
	As	$12c$	0	0	0,15949
	S1	$12c$	0	0	0,08058
	S2	$36f$	0,03688	0,23719	0,18489
$\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$	M^*	$18e$	0,31867	0,31861	$\frac{1}{4}$
	Si	$12c$	0	0	0,15986
	S1	$12c$	0	0	0,08094
	S2	$36f$	0,03132	0,23432	0,18647

$M^* - 2/3 \text{La} + 1/3 \text{Pb}$

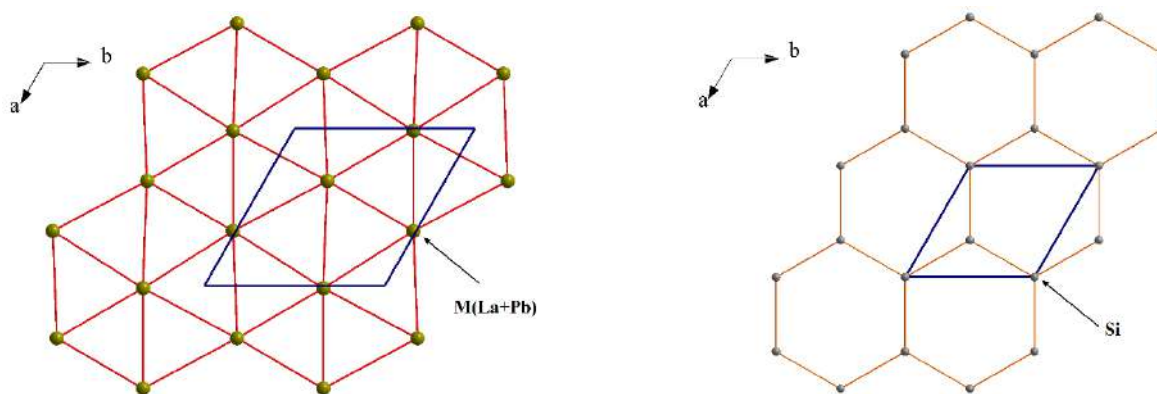


Рисунок 4.30. Двовимірні сітки 3^6 і 6^3 у структурі $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$

4.1.8. Кристалічна структура сполук $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$

При дослідженні ізотермічного перетину системи $Y_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ за температури 770 К встановлено існування раніше невідомої тетравної сполуки із стехіометричним складом $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$. Однофазного зразка отримати не вдалося, тому кристалічну структуру вивчали за чотирьохфазним зразком із значним вмістом основної фази. Розрахунок структури проводили за допомогою програми DBWS-9411 [161].

На дифрактограмі досліджуваного зразка, крім hkl рефлексів нової сполуки, були присутні рефлекси сполук Pb_2GeSe_4 [104], Y_2Se_3 [30] та $Y_{1,84}Se_{3,17}$ [240]. Результати розрахунків наведені в Додатку Ж. Уточнення координат атомів в цій моделі привело до задовільних значень факторів розбіжності, що вказало на правильність вибраної моделі. З метою збереження електронейтральності зарядів, склад статистичної суміші $M(Y + Pb)$ та коефіцієнт заповнення положення Ge_2 зафіксовано при складі, близькому до розрахованого.

На рис. 4.31 представлено експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми сплаву зі стехіометричним складом $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$.

Елементарну комірку у структурі сполуки $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ зображено на рисунку 4.32.

Укладку центрованих атомами статистичної суміші $M(Y + Pb)$, Ge_1 і Ge_2 поліедрів у структурі сполуки $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ показано на рисунку 4.33. Три тригональні призми, центровані атомами статистичної суміші $M(Y + Pb)$, мають спільні вершини та формують “блоки”.

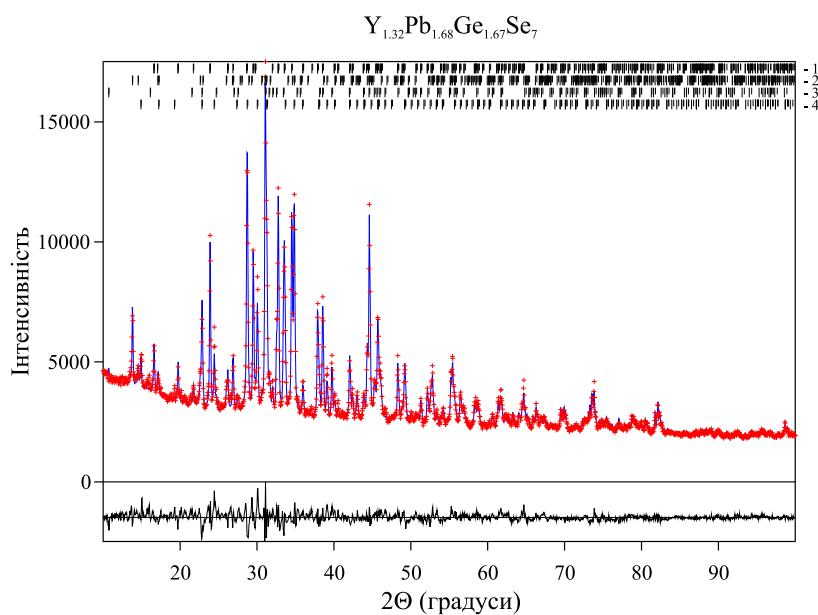


Рисунок 4.31. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми сплаву стехіометричного складу $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (1 – $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$, 2 – Y_2Se_3 , 3 – $Y_{1,84}Se_{3,17}$, 4 – Pb_2GeSe_4)

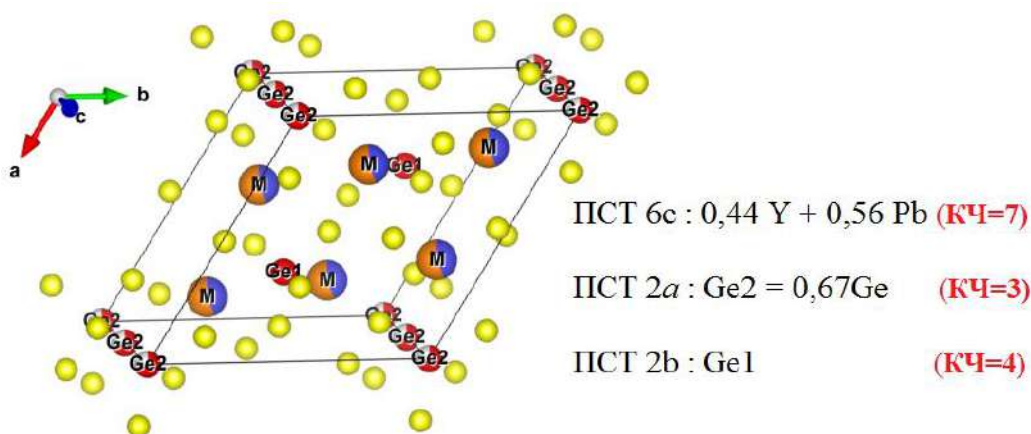


Рисунок 4.32. Елементарна комірка у структурі сполуки $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$

Центровані атомами Ge_2 трикутники розташовані в цих же блоках. Тетраедри, центровані атомами Ge_1 , формують кільця із шести тригональних призм.

Нами встановлено існування серії ізоструктурних сполук $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$ і Ho) [241], для яких розраховано параметри елементарних комірок (таблиця 4.4).

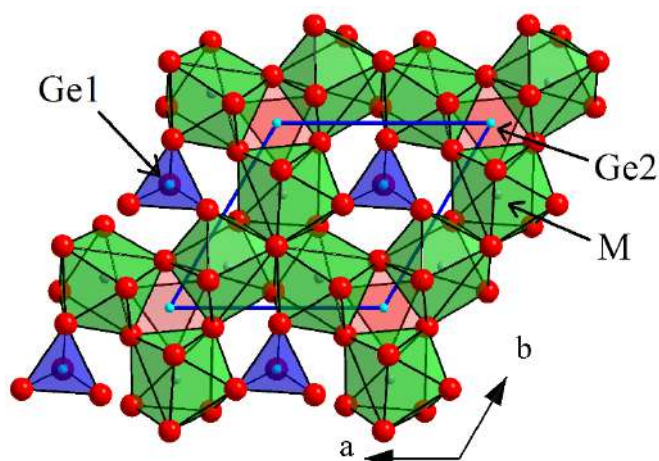


Рисунок 4.33. Укладка центрованих атомами статистичної суміші M(Y + Pb), Ge1 і Ge2 поліедрів у структурі сполуки



Кристалічну структуру селеніду $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ вивчено рентгенівським методом порошку. Результати розрахунків, міжатомні відстані та координаційні числа атомів M(Sm + Pb), Ge1 і Ge2 у структурі сполуки $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ наведені в наведені в Додатку Ж.

Таблиця 4.4

Параметри елементарних комірок тетраєрних сполук $\text{R}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$

№ п/п	Сполука	Параметри комірки		
		<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм ³
1.	$\text{La}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$	1,0590(5)	0,6612(4)	0,6421(4)
2.	$\text{Ce}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$	1,0542(6)	0,6604(4)	0,6356(5)
3.	$\text{Pr}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$	1,0520(6)	0,6623(4)	0,6347(5)
4.	$\text{Nd}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$	1,0499(5)	0,6640(4)	0,6339(4)
5.	$\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$	1,0457(5)	0,6622(4)	0,6271(1)
6.	$\text{Gd}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$	1,0428(2)	0,6638(2)	0,6250(3)
7.	$\text{Tb}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$	1,0406(1)	0,66384(9)	0,6225(2)
8.	$\text{Dy}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$	1,0389(4)	0,6647(3)	0,6212(4)
9.	$\text{Ho}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$	1,0381(1)	0,6646(1)	0,6202(2)

Залежність значень параметрів *a* і *c* та об'ємів комірок *V* від йонних

радіусів РЗМ для сполук $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y$ і Ho) показано на рис. 4.34 та рис. 4.35. Ці рисунки ілюструють ефект лантанічного стиску в ряду від La до Ho .

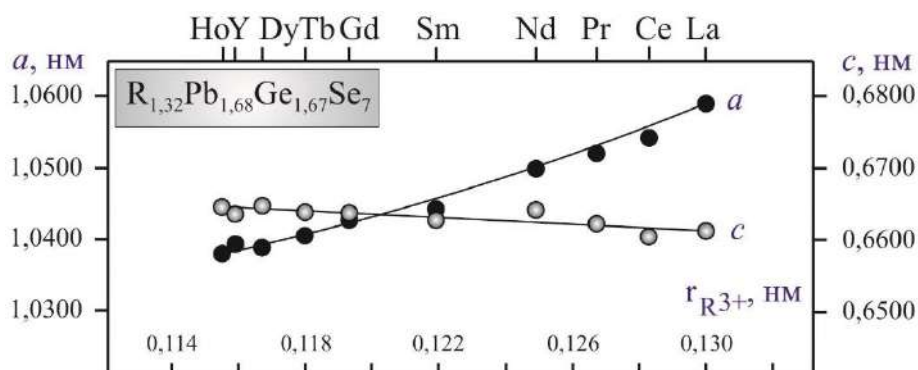


Рисунок 4.34. Параметри a і c елементарних комірок у структурі сполук $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ ($R - PЗМ$)

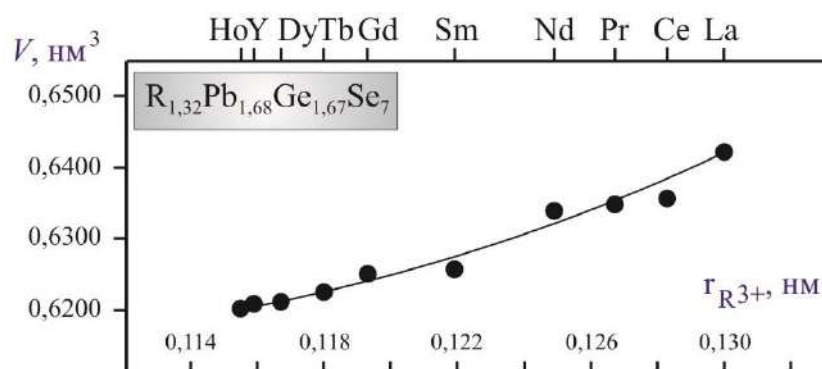


Рисунок 4.35. Параметр V елементарних комірок у структурі сполук $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ ($R - PЗМ$)

Зменшення об'ємів комірок V та періоду a добре узгоджується із зменшенням йонних радіусів РЗМ, зміна періоду c є незначною.

4.1.9. Структурний тип $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$

Особливості укладки координаційних поліедрів у структурному типі $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ [242] можна розглянути на прикладі ізоструктурної сполуки $Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (ПГ $P6_3$, $a = 1,0442$ нм, $c = 0,6627$ нм). Кристалічна структура сполуки $Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ побудована із тригональних призм з

одним додатковим атомом $[M(\text{Sm}+\text{Pb})\text{Se}_7]$, тетрадрів – $[\text{Ge1 Se}_4]$ і трикутників – $[\text{Ge2 Se}_3]$ (рис. 4.36). У структурі сполуки $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ атоми Ge2 центрують октаедри, утворені шістьма атомами Se. Оскільки він знаходиться недалеко від однієї із граней цього октаедра, то реальним координаційним поліедром для Ge2 є трикутник.

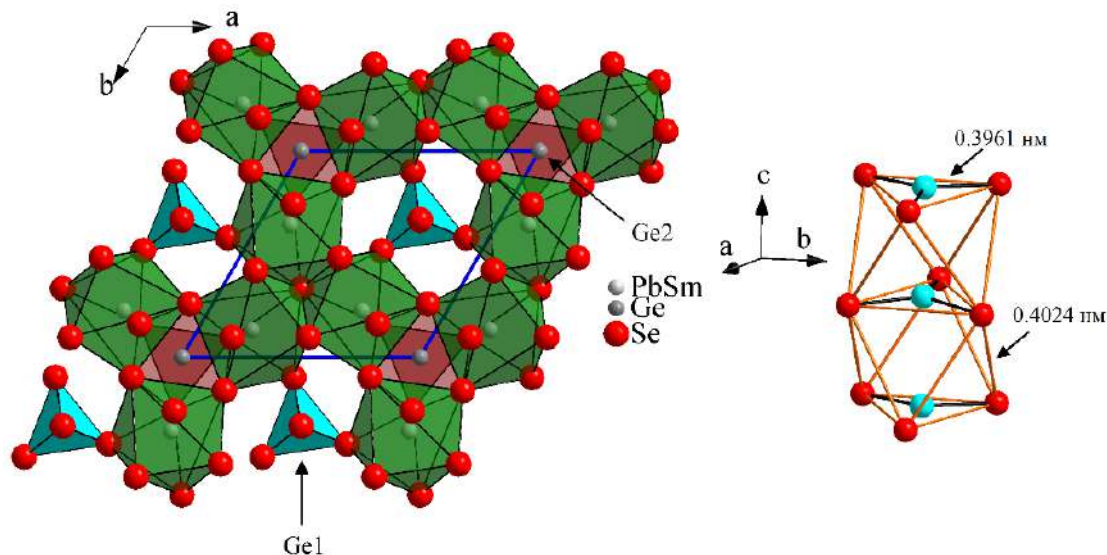


Рисунок 4.36. Катіонні поліедри у структурі сполуки $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$

Автори праці [243] повідомили про утворення у системі Sm – Ge – Se тернарної сполуки $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,48}\text{Se}_7$ (СТ $\text{Ce}_3\text{Al}_{1,67}\text{S}_7$; СП $hP24,167$; ПГ $P6_3$; $a = 1,04419$ нм і $c = 0,60283$ нм).

Кристалічна структура цього тернарного селеніду сформована із тригональних призм $[\text{Sm Se}_7]$, тетрадрів $[\text{Ge1 Se}_4]$ і октаедрів $[\text{Ge2 Se}_6]$ (рис. 4.37). Обидві структури $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ та $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,48}\text{Se}_7$ мають подібні структурні елементи. Атоми Ge2 у структурі сполуки $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,48}\text{Se}_7$ розташовані майже в центрах октаедрів, утворених атомами Se, а атоми Ge2 у структурі $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ розташовані поруч з однією з трикутних граней аналогічних октаедрів. Структура сполуки $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ може бути отримана із структури сполуки $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,48}\text{Se}_7$ шляхом заміни атомів Sm, що займають одну кристалографічну позицію, атомами Pb.

Об'єм елементарної комірки сполуки $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ дорівнює $0,6257$ нм³ і є більшим, ніж для $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,48}\text{Se}_7$ ($0,5692$ нм³). Параметр ґратки a

для обох сполук приблизно однакові, тоді як параметр c для $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ значно більший, ніж для $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,48}\text{Se}_7$. Аналогічні закономірності простежуються в тернарних $\text{R}_3\text{Ge}_{1+x}\text{Se}_7$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ and Tb ; $x = 0,43\text{--}0,49$) і тетрарних сполуках $\text{R}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ і Ho).

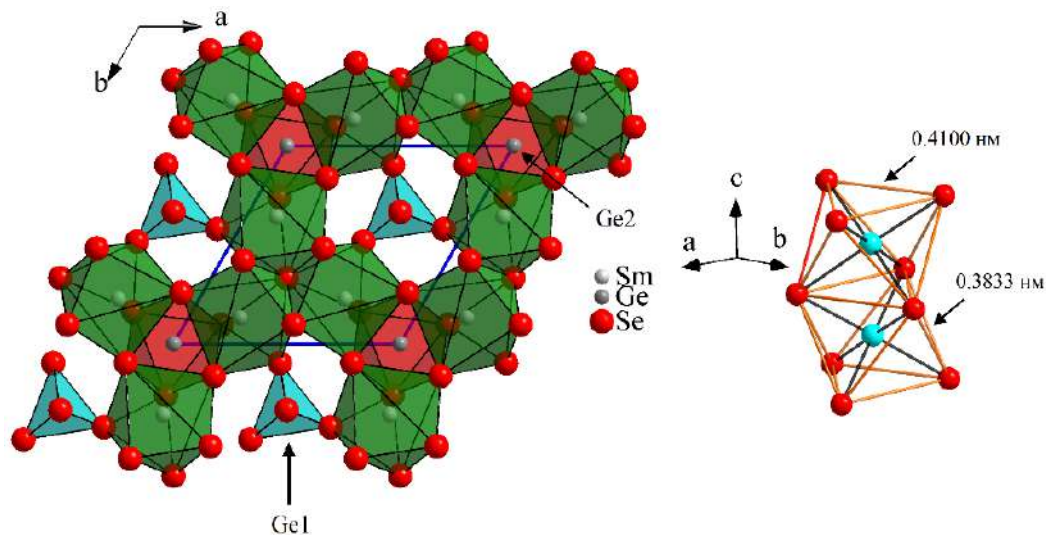


Рисунок 4.37. Катіонні поліедри у структурі сполуки $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,48}\text{Se}_7$

Збільшення співвідношення c/a для тетрарних сполук $\text{R}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ в порівнянні з тернарними сполуками $\text{R}_3\text{Ge}_{1+x}\text{Se}_7$ пов'язане з включенням у їх структури великих за розміром іонів Pb^{2+} . Як результат, у структурі сполук $\text{R}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ і Ho) спостерігається видовження октаедра $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]$ вздовж осі c .

4.1.10. Магнітні властивості сполуки $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$

Вимірювання магнітних властивостей сполуки $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$ проведено в діапазоні температур від 1,72 до 400 К [234]. Дослідження намагніченості були виконані за температури 1,72 К. На рис. 4.38 (а) представлено температурну залежність оберненої магнітної сприйнятливості для сполуки $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$. Вище температури 50 К обернена магнітна сприйнятливість $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$ описується модифікованою формулою Кюрі-Вейса $\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T-T_c}$ з параметрами: $\chi_0 =$

$1,8(2) \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{моль}$, $C = 0,698(4) \text{ см}^3/\text{моль}$ і $T_c = -20,6(9) \text{ К}$. При більш низьких температурах залежність $\chi^{-1} = f(T)$ відхиляється від закону Кюрі-Вейса. Як показано на верхній вставці (рис. 4.38 (а)), до температури 1,72 К сполука $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$ залишається парамагнітною (невеликий горб, помітний за температури 6 К, ймовірно виникає через незначну кількість домішки церій оксиду).

Розрахунок ефективного магнітного моменту дає значення $\mu_{eff} = \sqrt{8C} = 2,36(2)\mu_B$. Це значення є меншим за розраховане з теорії Рассела-Саундерса для вільного іона Ce^{3+} ($g\sqrt{J(J+1)} = 2,54$).

Беручи до уваги, що в кристалічній структурі $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$ є шість незалежних позицій атома Се рис. 4.38 (б), можна припустити, що не всі вони однаково впливають на магнітні властивості сполуки. Якщо припустити гетерогенний стан валентності з п'ятьма позиціями, що зайняті тривалентними атомами церію, та однією позицією, зайнятою чотирьохвалентним атомом церію, середній ефективний магнітний момент буде рівним $2,59(2)\mu_B$, що майже відповідає теоретичному значенню. Присутність чотирьохвалентних атомів Се в одній із позицій повинна була б певним чином проявитись у кристалічній структурі сполуки. Наприклад, утворенням іншого за формою координаційного поліедра.

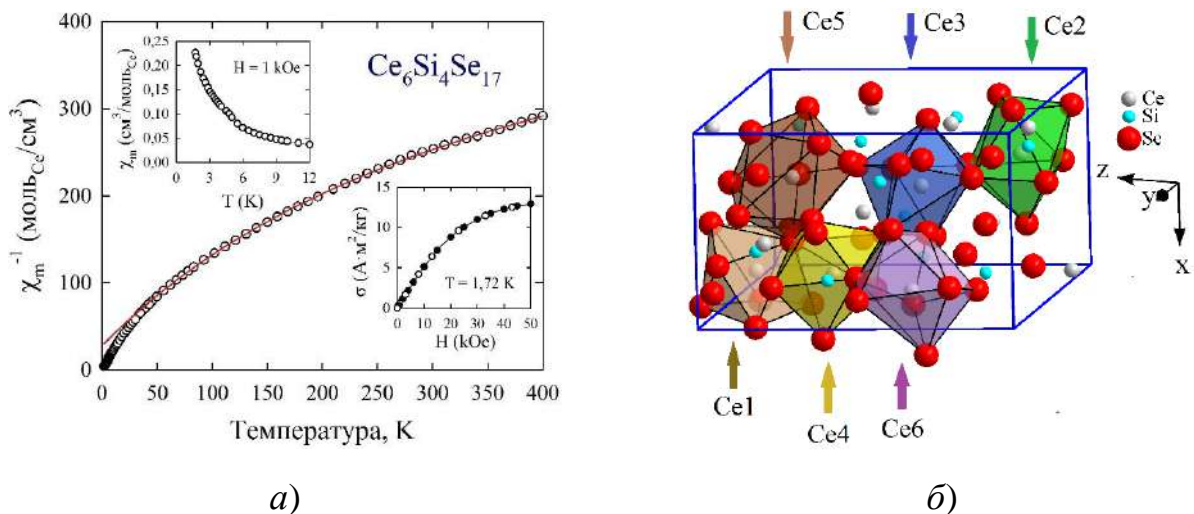


Рисунок 4.38. а) Залежність оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сполуки $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$. Суцільна лінія відображає закон Кюрі-

Вейса. **Верхня вставка:** залежність магнітної сприйнятливості від температури; **нижня вставка:** залежність намагніченості від напруженості поля за температури 1,72 К. Збільшення та зменшення напруженості магнітного поля представлено зафарбованими та незафарбованими символами відповідно.

б) Координаційні поліедри атомів церію у структурі сполуки $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$.

Всупереч цим очікуванням, ніяких особливостей не було зафіксовано. Тому ми схильні вважати, що заряд кожного з іонів Се в цій сполуці є відмінним від (3+). Тому кристалічну ґратку сполуки $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$ можна розглядати як опосередковано заряджену систему, для якої заповнення позицій атомами Се є меншим 1. Для перевірки гіпотези щодо валентного стану атомів Церію у сполуці $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$ необхідні детальні спектроскопічні дослідження.

4.1.11. Магнітні властивості сполук $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}(\text{Se})_8$ (R – La, Ce, Pr, Sm)

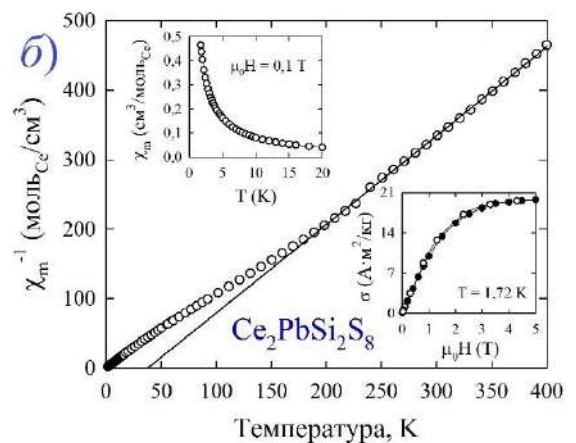
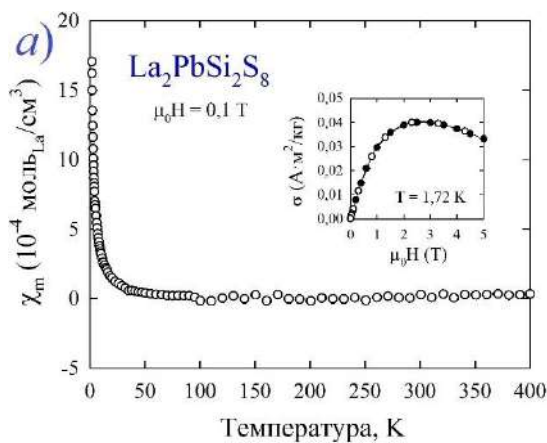
Результати вимірювання магнітних властивостей сполук $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R = La, Ce, Pr, Sm) узагальнені на рис. 4.39 Результати, що отримані для фаз $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (R = La, Ce, Pr, Sm), узагальнені на рис. 4.40. Магнітна сприйнятливість матеріалів, що містять La практично не залежить від температури [237]. Підйоми функції $\chi = f(T)$, що спостерігаються за низьких температур, очевидно виникають через наявність незначних кількостей магнітних домішок у синтезованих матеріалах. Хоча магнітна сприйнятливість за кімнатної температури є дещо позитивною для $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і негативною для $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$, обидва матеріали є слабкими діамагнетиками. Цей же висновок можна зробити із залежності намагніченості, вимірюної за низьких температур (див. вставки), яка спочатку збільшується зі збільшенням магнітного поля, а потім починає зменшуватися. Магнітна сприйнятливість, розрахована за даними намагніченості, дорівнює -4×10^{-7} А·м²/Г для $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ та -3×10^{-7} А·м²/Г для $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$.

На відміну від матеріалів до складу яких входить La (не містять 4f електронів), інші халькогеніди $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}(\text{Se})_8$ (R – Ce, Pr, Sm) виявляють

локалізований магнетизм, що виявляється у сильних температурних залежностях їх магнітної сприйнятливості. Нижче кімнатної температури (рис. 4.39 і рис. 4.40) обернена магнітна сприйнятливість халькогенідів на основі Ce та Pr має прямулінійний характер та наближено описується законом Кюрі-Вейса $\chi = C/(T - T_c)$.

Експериментально отримані температура Кюрі та ефективні магнітні моменти, із співвідношення $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8C}$, становлять: $\mu_{\text{eff}} = 2,51\mu_B/\text{іон Ce}^{3+}$, $T_c = 38\text{ К}$ (для $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$); $\mu_{\text{eff}} = 2,30\mu_B/\text{іон Ce}^{3+}$, $T_c = 9\text{ К}$ (для $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$); $\mu_{\text{eff}} = 3,65\mu_B/\text{іон Pr}^{3+}$, $T_c = 54\text{ К}$ (для $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$); $\mu_{\text{eff}} = 3,53\mu_B/\text{іон Pr}^{3+}$, $T_c = 39\text{ К}$ (для $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$).

Експериментальні значення ефективного магнітного моменту близькі до теоретичних, розрахованих за рівнянням Рассела-Сандерса для вільних трьохвалентних іонів Ce^{3+} та Pr^{3+} , що становлять відповідно 2,54 та 3,58 В. Значні позитивні значення парамагнітної температури Кюрі можуть свідчити про досить сильні феромагнітні кореляції між магнітними моментами іонів Ce^{3+} та Pr^{3+} . Однак жодна з сполук магнітно не впорядковується в дослідженому інтервалі температур.



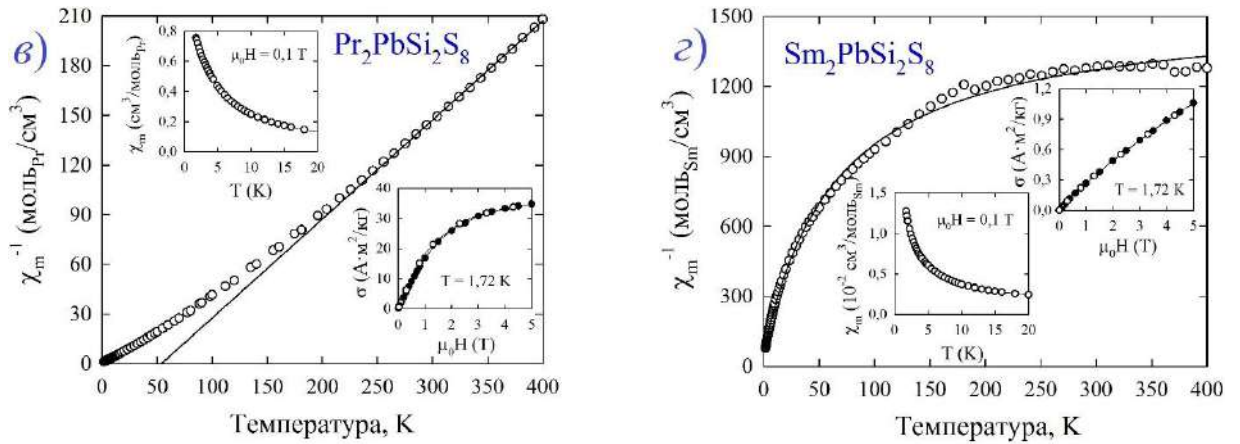
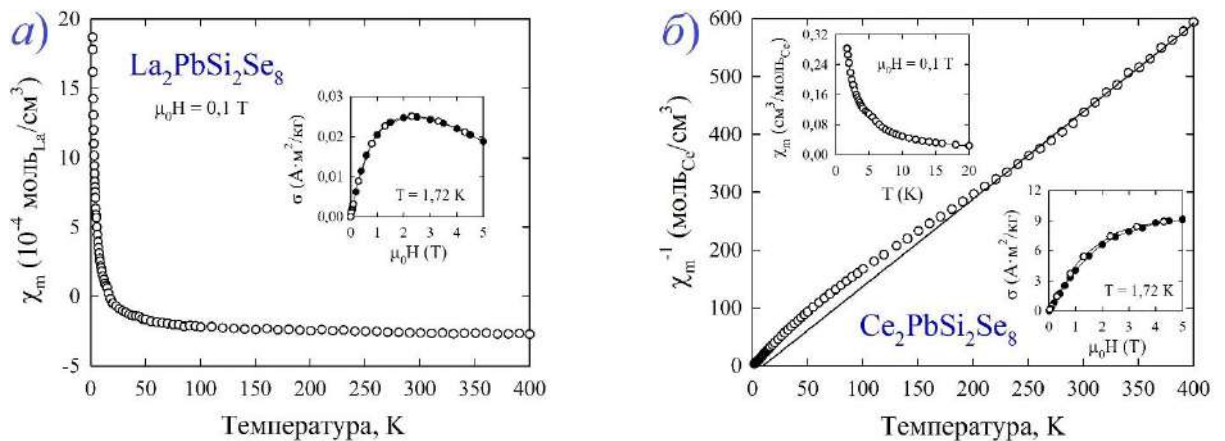


Рисунок 4.39. Температурна залежність молярної магнітної сприйнятливості $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (a). **Вставка:** залежність намагніченості $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ від напруженості поля за температури 1,72 К. Залежності оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сполук $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (б) та $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (в) відповідно. Суцільна пряма лінія відображає закон Кюрі-Вейса. **Верхні вставки:** залежності магнітної сприйнятливості від температури сполук $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ та $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$. **Нижні вставки:** залежності намагніченості від напруженості поля для $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ та $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ за температури 1,72 К. Залежність оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сполуки $\text{Sm}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (з). Суцільна лінія представляє модифікований закон Кюрі-Вейса. **Нижня вставка:** залежність магнітної сприйнятливості від температури для $\text{Sm}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$. **Верхня вставка:** залежність намагніченості від напруженості поля для $\text{Sm}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$. Збільшення та зменшення напруженості магнітного поля представлено зафарбованими та незафарбованими символами відповідно.



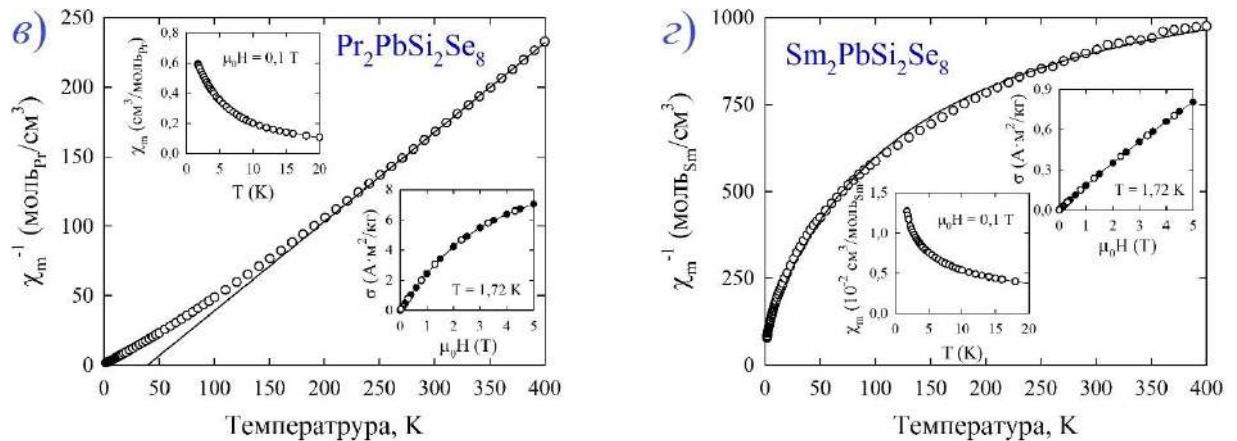


Рисунок 4.40. Температурна залежність молярної магнітної сприйнятливості $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (a). **Вставка:** залежність намагніченості $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ від напруженості поля за температури 1,72 К. Залежності оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сполук $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (б) та $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (в). Суцільна пряма лінія відображає закон Кюрі-Вейса. **Верхні вставки:** залежності магнітної сприйнятливості від температури для $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ та $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$. **Нижні вставки:** залежності намагніченості від напруженості поля для $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ та $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ за температури 1,72 К. Залежність оберненої магнітної сприйнятливості від температури для $\text{Sm}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (з). Суцільна лінія представляє модифікований закон Кюрі-Вейса. **Нижня вставка:** залежність магнітної сприйнятливості від температури для $\text{Sm}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$. **Верхня вставка:** залежність намагніченості від напруженості поля для $\text{Sm}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$. Збільшення та зменшення напруженості магнітного поля представлено зафарбованими та незафарбованими символами відповідно.

Намагніченість, виміряна за цієї температури в магнітному полі силою $\mu_0 H = 5 \text{ T}$, відповідає магнітному моменту 1,4, 1,0, 2,5 та 0,7 В на іон (РЗМ) для $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$, $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ відповідно. Варто зазначити, що ці значення значно більші в сульфідах, ніж у селенідах, але все ж для кожної сполуки явно менші, ніж теоретично розраховані для вільних іонів Ce^{3+} та Pr^{3+} , що дорівнюють відповідно 2,14 та 3,2 В. Спостережене зменшення магнітних моментів є ще одним свідченням сильної взаємодії кристалічного поля в досліджуваних матеріалах.

Із рисунків 4.39 і 4.40 можна зробити висновок про те, що температурні залежності оберненої магнітної сприйнятливості двох фаз на основі Sm не мають прямопропорційної залежності в дослідженому температурному інтервалі. Така поведінка є типовою для сполук Самарію, для яких члени ${}^6\text{H}_{5/2}$ і ${}^6\text{H}_{7/2}$ основного мультиплету іона Sm^{3+} близькі по енергії [196]. В цьому випадку для опису оберненої магнітної сприйнятливості можна використовувати модифікований закон Кюрі-Вейса $\chi = \frac{C}{T-T_c} + \chi_0$. Параметри, розраховані за цим рівнянням, для $\text{Sm}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ приймають значення: $\mu_{\text{eff}} = 0,57\mu_{\text{B}}/\text{іон Sm}^{3+}$, $T_c = -3 \text{ K}$, $\chi_0 = 7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/(\text{моль Sm}^{3+})$; для $\text{Sm}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ – $\mu_{\text{eff}} = 0,87\mu_{\text{B}}/\text{іон Sm}^{3+}$, $T_c = -9 \text{ K}$, $\chi_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/(\text{моль Sm}^{3+})$. Варто зазначити, що експериментальне значення μ_{eff} для $\text{Sm}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$, дуже близьке до ефективного магнітного моменту, передбаченого для вільного іона Sm^{3+} в рамках підходу Рассела-Саундерса ($g\sqrt{J(J+1)} = 0,84$, тоді як для $\text{Sm}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ експериментальне значення μ_{eff} значно менше за теоретичне. Для обох сполук значення парамагнітної температури Кюрі є негативним, як це і очікувалося для систем з антиферромагнітними кореляціями. Характер ізотерм намагнічування свідчить про те, що сполуки $\text{Sm}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Sm}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ є парамагнетиками Кюрі-Вейса.

4.2. Системи $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$

Системи $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$ представляють собою один із можливих перерізів у тетрадрах R – Pb – Sn – S (рис. 4.41). У цих системах за температури 770 К встановлено існування тетрарних сполук $\text{R}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (R – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er і Tm; СТ $\text{Y}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$; СП *oP40*; ПГ *Pmc2_1*). Ізотермічні перерізи побудовано для систем $\text{Y}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$ [219], [244], [245], $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$ [223], $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$ [246], [247], $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$ [248], $\text{Ho}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$ [248] і $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$ [249] побудовано за температури 770 К.

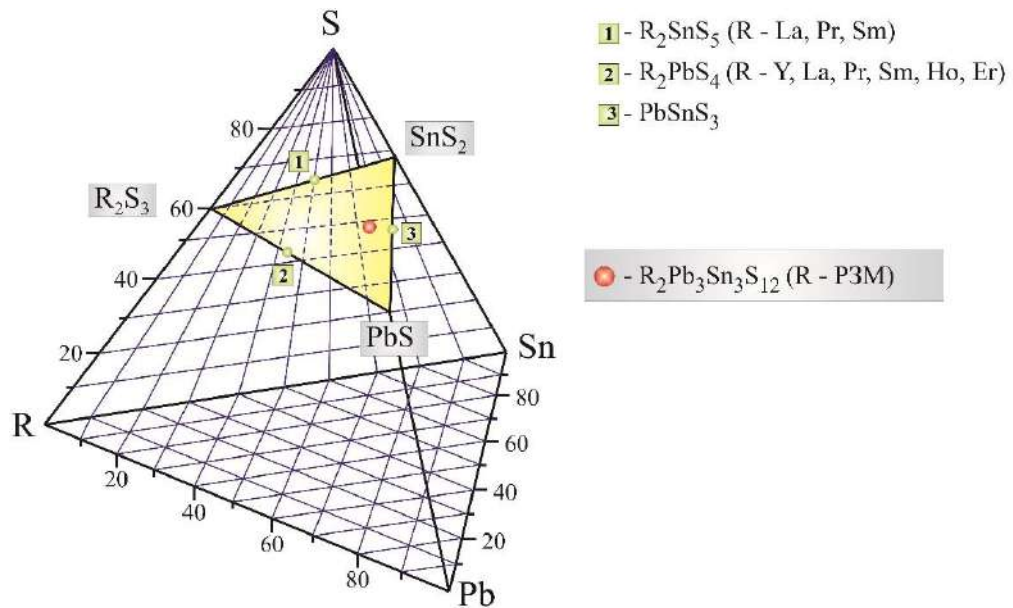


Рисунок 4.41. Сульфіди у системах R – Pb – Sn – S на перерізах
R₂S₃ – PbS – SnS₂

4.2.1. Ізотермічні перерізи R₂S₃ – PbS – SnS₂ (R – Y, La, Pr, Sm, Ho, Er)

Ізотермічний переріз системи Y₂S₃ – PbS – SnS₂ за температури 770 К (рис. 4.42) представляє собою сукупність п'яти двофазних: {Y₂S₃ (СП *mP30,11*) + Y₂Pb₃Sn₃S₁₂ (СП *oP40,26*)}, {Y₂PbS₄ (СП *oS112,36*) + Y₂Pb₃Sn₃S₁₂ (СП *oP40,26*)}, {PbS (СП *cF8,225*) + Y₂Pb₃Sn₃S₁₂ (СП *oP40,26*)}, {SnS₂ (СП *hP3,164*) + Y₂Pb₃Sn₃S₁₂ (СП *oP40,26*)} і {PbSnS₃ (СП *oP20,62*) + Y₂Pb₃Sn₃S₁₂ (СП *oP40,26*)} та п'яти трифазних: {Y₂S₃ (СП *mP30,11*) + Y₂PbS₄ (СП *oS112,36*) + Y₂Pb₃Sn₃S₁₂ (СП *oP40,26*)}, {Y₂S₃ (СП *mP30,11*) + SnS₂ (СП *hP3,164*) + Y₂Pb₃Sn₃S₁₂ (СП *oP40,26*)}, {PbS (СП *cF8,225*) + Y₂PbS₄ (СП *oS112,36*) + Y₂Pb₃Sn₃S₁₂ (СП *oP40,26*)}, {PbS (СП *cF8,225*) + PbSnS₃ (СП *oP20,62*) + Y₂Pb₃Sn₃S₁₂ (СП *oP40,26*)} і {SnS₂ (СП *hP3,164*) + PbSnS₃ (СП *oP20,62*) + Y₂Pb₃Sn₃S₁₂ (СП *oP40,26*)} полів.

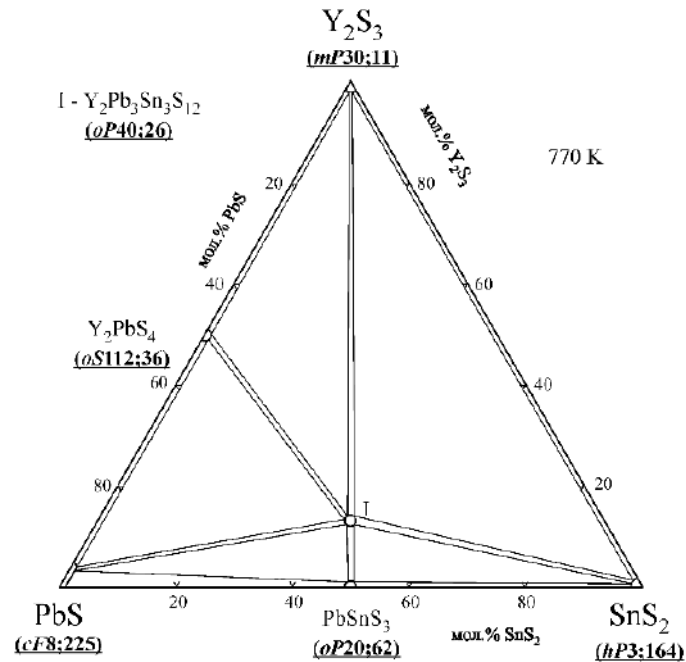


Рисунок 4.42. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Y_2S_3 - PbS - SnS_2$

Ізотермічний переріз системи $La_2S_3 - PbS - SnS_2$ за температури 770 К (рис. 4.7) представляє собою сукупність шести двофазних: $\{La_2SnS_5$ (СП $oP16,55$) + $La_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0 - 0,86$); (СП $cI28,220$)}, $\{PbS$ (СП $cF8,225$) + La_2SnS_5 (СП $oP16,55$)}, $\{PbS$ (СП $cF8,225$) + $La_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (СП $oP40,26$)}, $\{PbSnS_3$ (СП $oP20,62$) + $La_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (СП $oP40,26$)}, $\{SnS_2$ (СП $hP3,164$) + $La_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (СП $oP40,26$)} і $\{La_2SnS_5$ (СП $oP16,55$) + $La_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (СП $oP40,26$)} рівноваг та шести трифазних: $\{La_2S_3$ (СП $oP20,162$) + La_2SnS_5 (СП $oP16,55$) + $La_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0,86$); (СП $cI28,220$)}, $\{PbS$ (СП $cF8,225$) + La_2SnS_5 (СП $oP16,55$) + La_2PbS_4 (СП $cI28,220$)}, $\{PbS$ (СП $cF8,225$) + La_2SnS_5 (СП $oP16,55$) + $La_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (СП $oP40,26$)}, $\{SnS_2$ (СП $hP3,164$) + La_2SnS_5 (СП $oP16,55$) + $La_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (СП $oP40,26$)}, $\{PbS$ (СП $cF8,225$) + $PbSnS_3$ (СП $oP20,62$) + $La_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (СП $oP40,26$)} і $\{SnS_2$ (СП $hP3,164$) + $PbSnS_3$ (СП $oP20,62$) + $La_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (СП $oP40,26$)} полів.

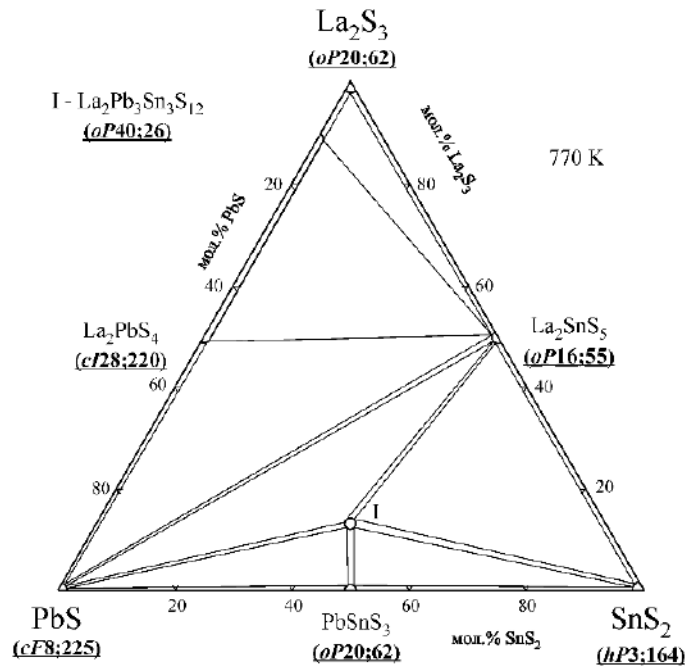


Рисунок 4.43. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$

Ізотермічний переріз системи $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$ за температури 770 К (рис. 4.44) представляє собою сукупність шести двофазних: $\{\text{Pr}_2\text{SnS}_5$ (СП $oP16,55$) + $\text{Pr}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0 - 0,78$); (СП $cI28,220$)}, $\{\text{PbS}$ (СП $cF8,225$) + Pr_2SnS_5 (СП $oP16,55$)}, $\{\text{PbS}$ (СП $cF8,225$) + $\text{Pr}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП $oP40,26$)}, $\{\text{PbSnS}_3$ (СП $oP20,62$) + $\text{Pr}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП $oP40,26$)}, $\{\text{SnS}_2$ (СП $hP3,164$) + $\text{Pr}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП $oP40,26$)} і $\{\text{Pr}_2\text{SnS}_5$ (СП $oP16,55$) + $\text{Pr}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП $oP40,26$)} рівноваг та шести трифазних: $\{\text{Pr}_2\text{S}_3$ (СП $oP20,62$) + Pr_2SnS_5 (СП $oP16,55$) + $\text{Pr}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0,78$); (СП $cI28,220$)}, $\{\text{PbS}$ (СП $cF8,225$) + Pr_2SnS_5 (СП $oP16,55$) + $\text{Pr}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП $oP40,26$)}, $\{\text{SnS}_2$ (СП $hP3,164$) + Pr_2SnS_5 (СП $oP16,55$) + $\text{Pr}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП $oP40,26$)}, $\{\text{PbS}$ (СП $cF8,225$) + PbSnS_3 (СП $oP20,62$) + $\text{Pr}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП $oP40,26$)} і $\{\text{SnS}_2$ (СП $hP3,164$) + PbSnS_3 (СП $oP20,62$) + $\text{Pr}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП $oP40,26$)} полів.

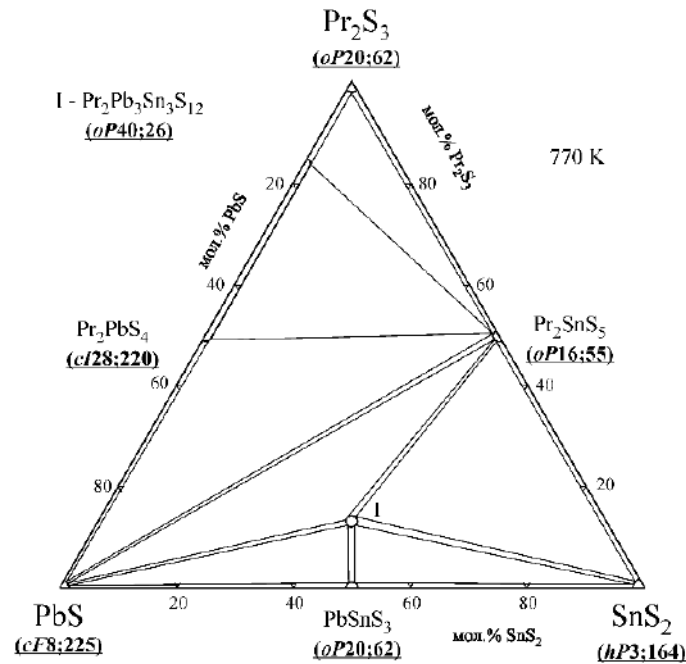


Рисунок 4.44. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$

Ізотермічний переріз системи $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$ за температури 770 К представлено на (рис. 4.45).

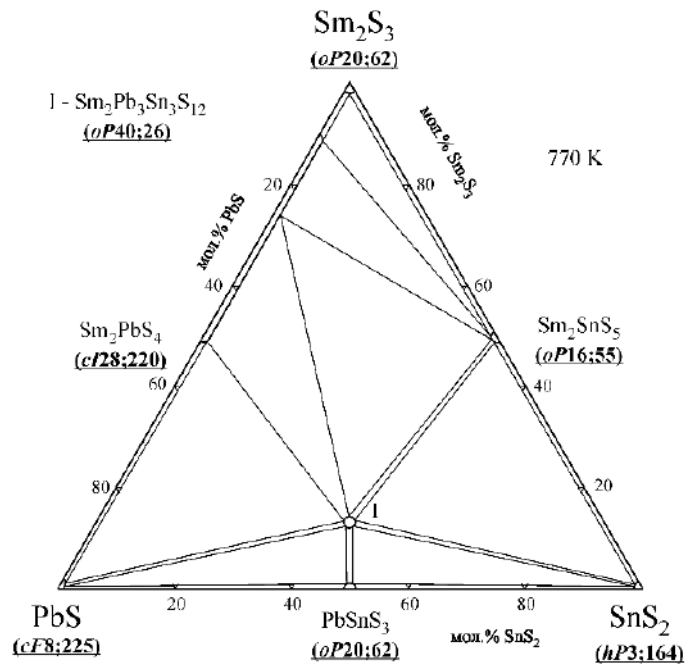


Рисунок 4.45. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$

Він представляє собою сукупність шести двофазних: $\{\text{Sm}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0,60 - 0,86$); (СП $cI28,220$) + Sm_2SnS_5 (СП $oP16,55$)}, $\{\text{Sm}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0 - 0,60$); (СП $cI28,220$) + $\text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП $oP40,26$)}, $\{\text{Sm}_2\text{SnS}_5$ (СП $oP16,55$) +

$\text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*), $\{\text{PbS}$ (СП *cF8,225*) + $\text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*) $\}$, $\{\text{SnS}_2$ (СП *hP3,164*) + $\text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*) $\}$ і $\{\text{PbSnS}_3$ (СП *oP20,62*) + $\text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*) $\}$ рівноваг та шести трифазних: $\{\text{Sm}_2\text{S}_3$ (СП *oP20,62*) + $\text{Sm}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0,86$); (СП *cI28,220*) + Sm_2SnS_5 (СП *oP16,55*) $\}$, $\{\text{Sm}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0,60$); (СП *cI28,220*) + Sm_2SnS_5 (СП *oP16,55*) + $\text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*) $\}$, $\{\text{PbS}$ (СП *cF8,225*) + Sm_2PbS_4 (СП *cI28,220*) + $\text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*) $\}$, $\{\text{SnS}_2$ (СП *hP3,164*) + Sm_2SnS_5 (СП *oP16,55*) + $\text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*) $\}$, $\{\text{PbS}$ (СП *cF8,225*) + PbSnS_3 (СП *oP20,62*) + $\text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*) $\}$, $\{\text{SnS}_2$ (СП *hP3,164*) + PbSnS_3 (СП *oP20,62*) + $\text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*) $\}$ полів.

У системі $\text{Ho}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$ (рис. 4.46) за температури 770 К ідентифіковано 5 триангулюючих перерізів: $\{\text{Ho}_2\text{S}_3$ (СП *mP30,11*) + $\text{Ho}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*) $\}$, $\{\text{Ho}_2\text{PbS}_4$ (СП *oS112,36*) + $\text{Ho}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*) $\}$, $\{\text{PbS}$ (СП *cF8,225*) + $\text{Ho}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*) $\}$, $\{\text{SnS}_2$ (СП *hP3,164*) + $\text{Ho}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*) $\}$ і $\{\text{PbSnS}_3$ (СП *oP20,62*) + $\text{Ho}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*) $\}$.

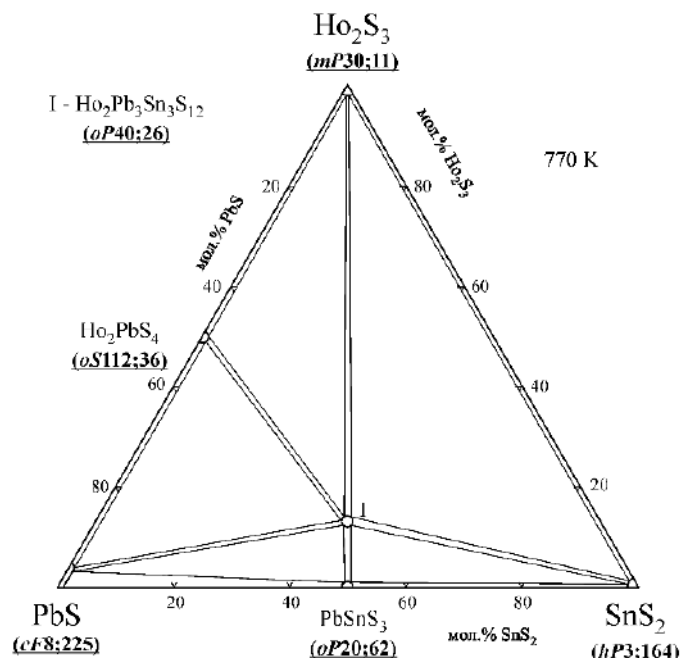


Рисунок 4.46. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Ho}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$

Ці перерізи утворюють 5 трифазних полів, а саме: $\{\text{Ho}_2\text{S}_3$ (СП *mP30,11*) + Ho_2PbS_4 (СП *oS112,36*) + $\text{Ho}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*), $\{\text{Ho}_2\text{S}_3$ (СП *mP30,11*) + SnS_2 (СП *hP3,164*) + $\text{Ho}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*), $\{\text{PbS}$ (СП *cF8,225*) + Ho_2PbS_4 (СП *oS112,36*) + $\text{Ho}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*), $\{\text{PbS}$ (СП *cF8,225*) + PbSnS_3 (СП *oP20,62*) + $\text{Ho}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*) і $\{\text{SnS}_2$ (СП *hP3,164*) + PbSnS_3 (СП *oP20,62*) + $\text{Ho}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*).

У системі $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$ (рис. 4.47) за температури 770 К ідентифіковано 5 триангулюючих перерізів: $\{\text{Er}_2\text{S}_3$ (СП *mP30,11*) – $\text{Er}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*), $\{\text{Er}_2\text{PbS}_4$ (СП *oS112,36*) – $\text{Er}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*), $\{\text{Er}_2\text{PbS}_4$ (СП *oS112,36*) – PbSnS_3 (СП *oP20,62*), $\{\text{Er}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*) + SnS_2 (СП *hP3,164*) і $\{\text{Er}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*) + PbSnS_3 (СП *oP20,62*).

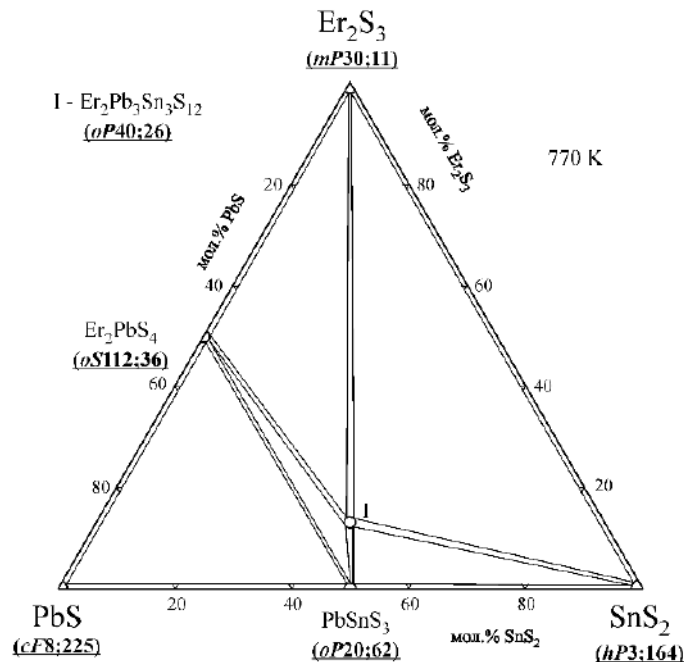


Рисунок 4.47. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$

Ці перерізи утворюють 5 трифазних полів, а саме: $\{\text{Er}_2\text{S}_3$ (СП *mP30,11*) + Er_2PbS_4 (СП *oS112,36*) + $\text{Er}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*), $\{\text{Er}_2\text{S}_3$ (СП *mP30,11*) + $\text{Er}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*) + SnS_2 (СП *hP3,164*), $\{\text{PbS}$ (СП *cF8,225*) + PbSnS_3 (СП *oP20,62*) + Er_2PbS_4 (СП *oS112,36*), $\{\text{Er}_2\text{PbS}_4$ (СП *oS112,36*) + PbSnS_3 (СП *oP20,62*) + $\text{Er}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*) і $\{\text{SnS}_2$ (СП *hP3,164*) + PbSnS_3 (СП *oP20,62*) + $\text{Er}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП *oP40,26*).

4.2.2. Кристалічна структура сполук $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$

Досліджуючи взаємодію компонентів у системах $R_2S_3 - PbS - SnS_2$ за температури 770 К, встановлено існування серії тетрарних сполук стехіометричного складу $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ ($R = PЗМ$). Методом рентгенівської дифракції порошку (рис. 4.48 і рис. 4.49) вивчено кристалічну структуру двох тетрарних халькогенідів $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$ [244] і $Ho_2Pb_3Sn_3S_{12}$ [250]. Деталі експерименту та міжатомні відстані для кристалічних структур $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$ і $Ho_2Pb_3Sn_3S_{12}$ наведені у Додатку Ж. Координати атомів у цих структурах подано у Додатку И.

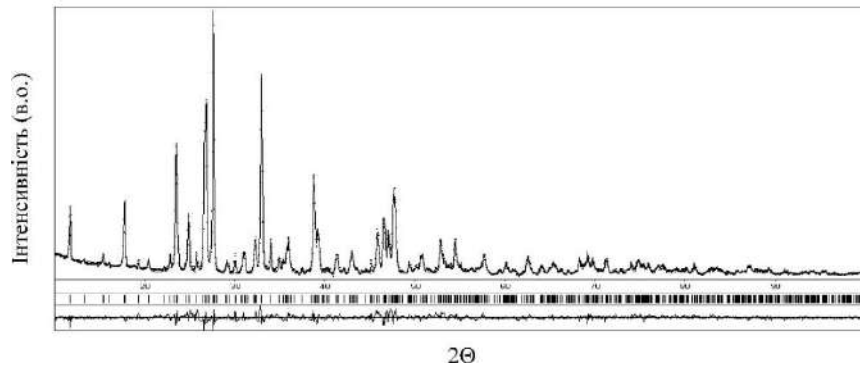


Рисунок 4.48. Спостережувана, розрахована та різницева дифрактограми сполуки $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$

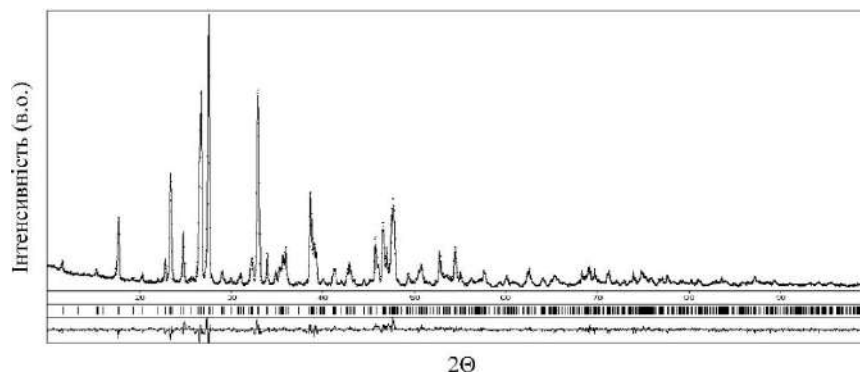


Рисунок 4.49. Спостережувана, розрахована та різницева дифрактограми сполуки $Ho_2Pb_3Sn_3S_{12}$

Для сполук $La_2Pb_3Sn_3S_{12}$, $Ce_2Pb_3Sn_3S_{12}$, $Pr_2Pb_3Sn_3S_{12}$, $Nd_2Pb_3Sn_3S_{12}$, $Sm_2Pb_3Sn_3S_{12}$, $Gd_2Pb_3Sn_3S_{12}$, $Tb_2Pb_3Sn_3S_{12}$, $Dy_2Pb_3Sn_3S_{12}$, $Er_2Pb_3Sn_3S_{12}$ і $Tm_2Pb_3Sn_3S_{12}$ [251] розраховано лише параметри елементарних комірок (табл. 4.5, рис. 4.50 - 4.53).

Таблиця 4.5

Параметри елементарних комірок тетрарних сполук $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (R – PЗМ)

Сполука	a , нм	b , нм	c , нм	V , нм ³
$La_2Pb_3Sn_3S_{12}$	0,39697(7)	2,0329(6)	1,1606(3)	0,9366(6)
$Ce_2Pb_3Sn_3S_{12}$	0,39575(9)	2,0275(7)	1,1590(4)	0,9299(7)
$Pr_2Pb_3Sn_3S_{12}$	0,39448(5)	2,0071(3)	1,1702(2)	0,9265(5)
$Nd_2Pb_3Sn_3S_{12}$	0,39361(6)	2,0049(3)	1,1680(2)	0,9217(6)
$Sm_2Pb_3Sn_3S_{12}$	0,39230(3)	2,0119(3)	1,1611(2)	0,9163(3)
$Gd_2Pb_3Sn_3S_{12}$	0,39153(5)	2,0206(3)	1,1556(2)	0,9142(5)
$Tb_2Pb_3Sn_3S_{12}$	0,39076(4)	2,0174(2)	1,1532(1)	0,9091(4)
$Dy_2Pb_3Sn_3S_{12}$	0,39000(4)	2,0153(2)	1,1524(1)	0,9057(4)
$Er_2Pb_3Sn_3S_{12}$	0,39006(5)	2,0029(3)	1,1513(3)	0,8995(5)
$Tm_2Pb_3Sn_3S_{12}$	0,38936(7)	2,0056(4)	1,1501(3)	0,8981(6)

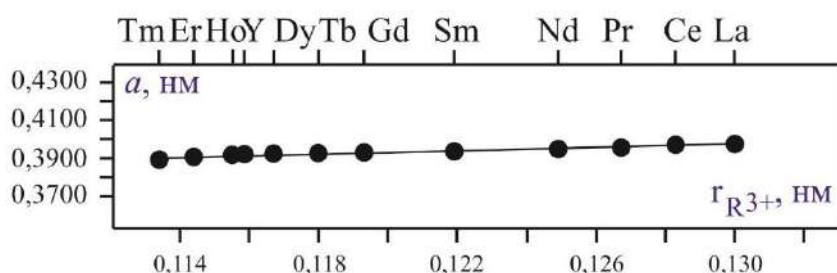


Рисунок 4.50. Параметр a елементарних комірок у структурі халькогенідів

$R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (R – PЗМ)

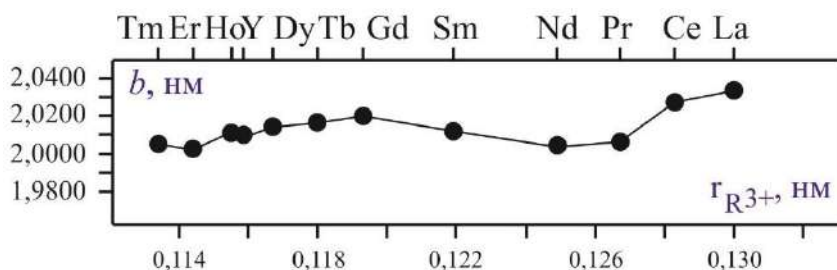


Рисунок 4.51. Параметр b елементарних комірок у структурі халькогенідів

$R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (R – PЗМ)

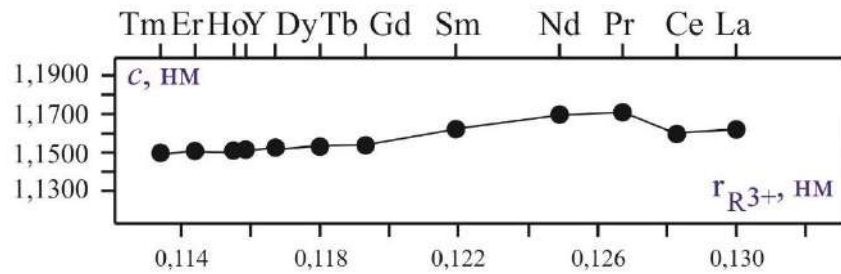


Рисунок 4.52. Параметр c елементарних комірок у структурі халькогенідів

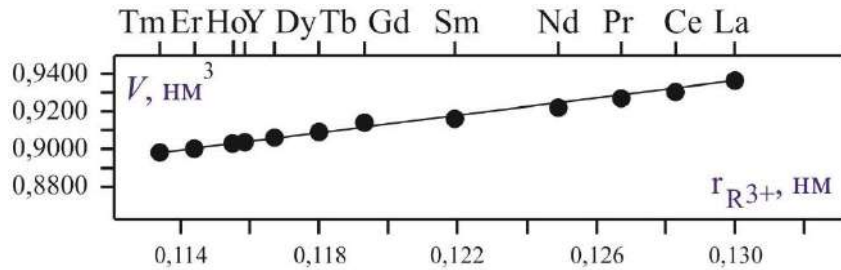
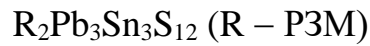
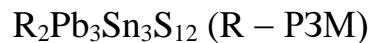


Рисунок 4.53. Параметр V елементарних комірок у структурі халькогенідів



У структурі сполук $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ атоми PЗМ утворюють два види поліедрів (рис. 4.54): тригональні призми з двома додатковими атомами [R1 S4₁S5₁S10₂S11₂S12₂] та тригональні призми з одним додатковим атомом [R2 S1₁S2₁S3₁S6₂S7₂].

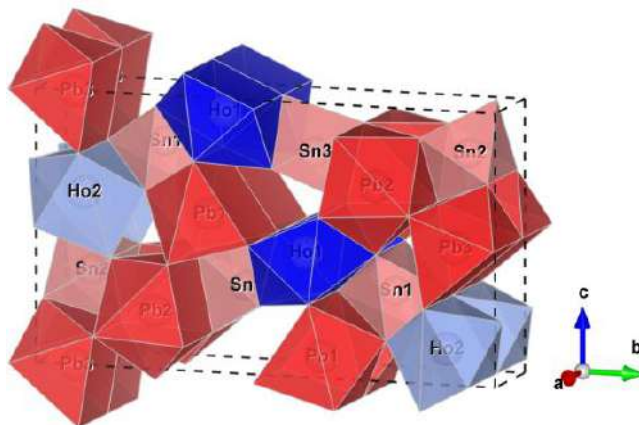
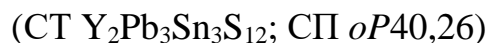


Рисунок 4.54. Укладання поліедрів у структурі сполуки $Ho_2Pb_3Sn_3S_{12}$



Атоми Pb1 та Pb3 координують по сім атомів сульфуру [Pb1 S3₁S9₂S11₂S12₂] і [Pb3 S1₁S6₂S7₂S8₂], а атоми Pb2 – по вісім атомів сульфуру [Pb2 S2₁S4₁S8₂S9₂S10₂]. Атоми Sn1 та Sn2 утворюють октаедри

[Sn1 S3₂S4₂S7₁S11₁] і [Sn2 S1₂S2₂S6₁S8₁], а атоми Sn3 координують по п'ять атомів сульфуру [Sn3 S5₂S9₁S10₁S12₁].

4.2.3. Структурний тип $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$

Кристалічна структура сполуки $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$ є похідною від структурно типу $Eu_5Sn_3S_{12}$ (СП $oP40,26$; ПГ $Pmc2_1$) [252], [253] ($2Eu^{3+} \rightarrow 2Y^{3+}$, $3Eu^{2+} \rightarrow 3Pb^{2+}$). Атоми Y і Pb у структурі $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$ займають відповідні позиції атомів Eu у структурі $Eu_5Sn_3S_{12}$ (рис. 4.55 і рис. 4.56), позиції решти атомів є ідентичними.

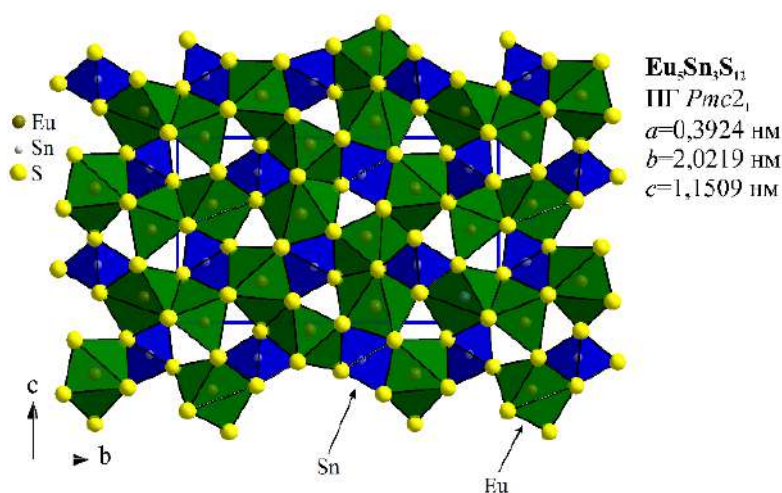


Рисунок 4.55. Укладання поліедрів у структурі сполук $Eu_5Sn_3S_{12}$ і $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$

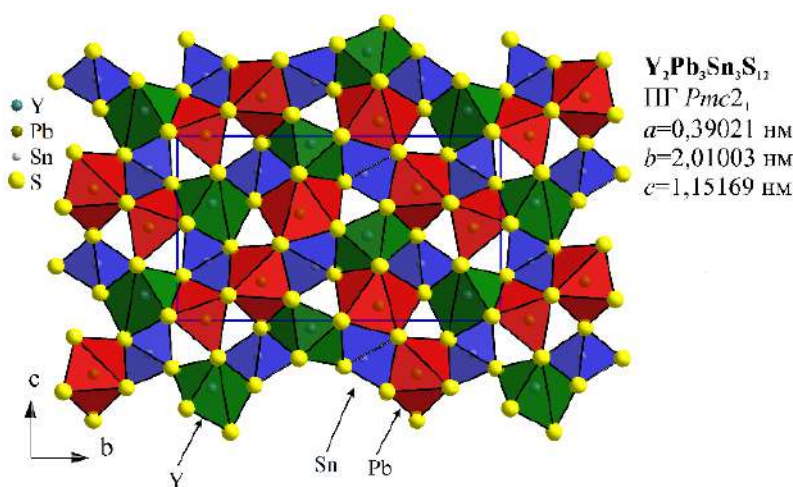


Рисунок 4.56. Укладання поліедрів у структурі сполук $Eu_5Sn_3S_{12}$ і $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$

Структура сполуки $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ утворена із фрагментів елементарних комірок сполук La_2SnS_5 (рис. 4.57) [97] і $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ (рис. 4.58) [254].

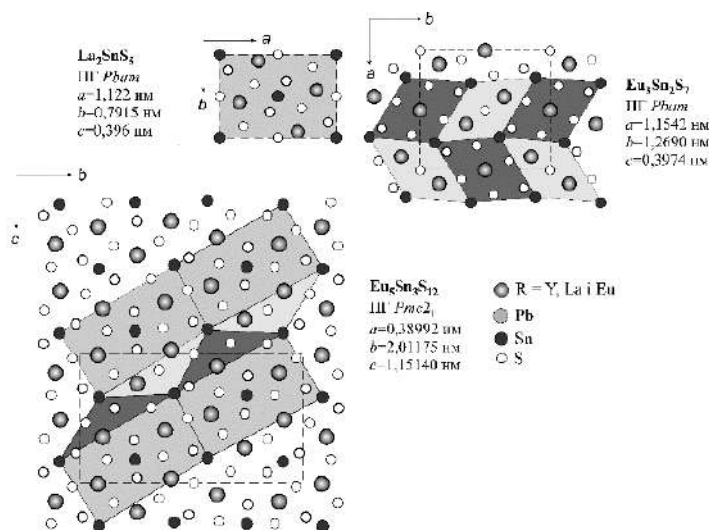


Рисунок 4.57. Фрагменти структури сполук La_2SnS_5 і $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$

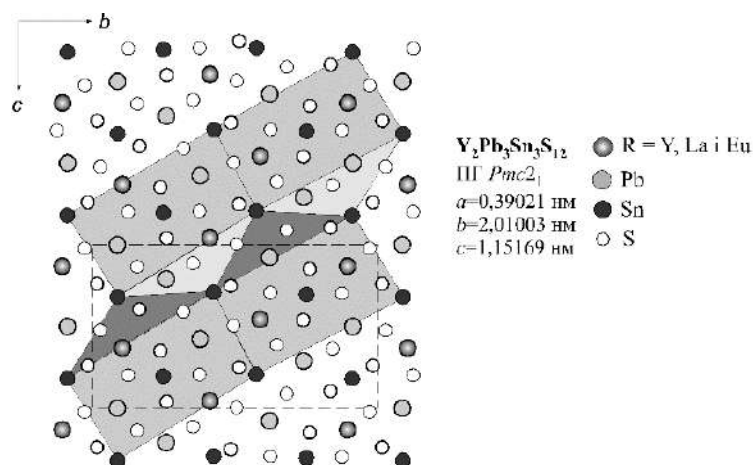


Рисунок 4.58. Фрагменти структури сполук La_2SnS_5 і $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ у структурі сполуки $\text{Y}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$

Оскільки кристалічна структура сполуки $\text{Y}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ виводиться зі СТ $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ впорядкованим заміщенням атомів європію атомами Y і Pb, то структурні фрагменти сполук La_2SnS_5 і $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ також спостерігаються у структурі сполуки $\text{Y}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

Висновки до Розділу 4

1. У бінарних системах $R_2X_3 - PbX$ ($X - S, Se$) вперше встановлено утворення твердих розчинів значної протяжності за температури 770 К: $Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0 - 0,78$), $La_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se_4$ ($x = 0 - 1$), $Sm_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se_4$ ($x = 0 - 1$) і $Gd_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se_4$ ($x = 0,5 - 0,9$).
2. Характер фізико-хімічної взаємодії халькогенідів R_2X_3 , PbX і $D^{IV}X_2$ ($R - PЗМ$; $D^{IV} - Si, Ge, Sn$; $X - S, Se$) вивчено шляхом побудови двадцяти ізотермічних перерізів у системах $R_2S_3 - PbS - SiS_2$ ($R - Y, La, Er$), $R_2Se_3 - PbSe - SiSe_2$ ($R - Y, La$), $R_2S_3 - PbS - GeS_2$ ($R - Y, La, Pr$), $R_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ ($R - Y, La, Sm, Gd, Ho, Er$) і $R_2S_3 - PbS - SnS_2$ ($R - Y, La, Pr, Sm, Ho, Er$) за температури 770 К (ізотермічні перерізи побудовано на основі аналізу літературних даних та результатів РФА понад 540 сплавів).
3. Вивчені системи характеризуються утворенням тетраарних сполук, що кристалізуються в структурних типах: $La_2PbSi_2S_8$ (СП $hR78$; ПГ $R\bar{3}c$), $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (СП $hP23,173$; ПГ $P6_3$), $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (СП $oP40,26$; ПГ $Pmc2_1$).
4. Встановлено, що кристалічну структуру сполук R_2PbSiS_8 можна розглядати як похідну від структури $Eu_3As_2S_8$ (ПГ $R-3c$, СП $hR78$). Атоми статистичної суміші $[0,5 La + 0,5 Pb]$ у структурах R_2PbSiS_8 займають відповідні положення атомів Eu , а атоми Si – відповідні положення атомів As у структурі $Eu_3As_2S_8$.
5. Кристалічна структура сполук $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ є похідною від структури $Eu_5Sn_3S_{12}$ (СП $oP40,26$; ПГ $Pmc2_1$) та формується шляхом відповідних заміщень: $2Eu^{3+} \rightarrow 2R^{3+}$, $3Eu^{2+} \rightarrow 3Pb^{2+}$.
6. За результати вимірювання магнітних властивостей сполук $R_2PbSi_2S_8$ ($R = La, Ce, Pr, Sm$) встановлено, що халькогеніди $La_2PbSi_2S(Se)_8$ через відсутність в атомів електронів на $4f$ -підрівні є слабкими діамагнетиками; сполуки $R_2PbSi_2S(Se)_8$ ($R - Ce, Pr$ і Sm) проявляють сильно залежну від температури парамагнітну поведінку.

РОЗДІЛ 5

Системи на основі халькогенідів

 R_2S_3 , R'_2S_3 , R''_2S_3 , PbS і SiS_2 (R , R' , R'' – PЗМ)5.1. Системи R_2S_3 – R'_2S_3 – PbS – SiS_2

Взаємодію халькогенідів R_2S_3 , R'_2S_3 , PbS і SiS_2 за температури 770 К вивчено на одному із можливих перерізів концентраційного тетраедра R_2S_3 – R'_2S_3 – PbS – SiS_2 , а саме $R_4Si_3S_{12}$ (R – La, Ce, Pr) – $R'_4Si_3S_{12}$ (R – Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er) – Pb_2SiS_4 (рис. 5.1).

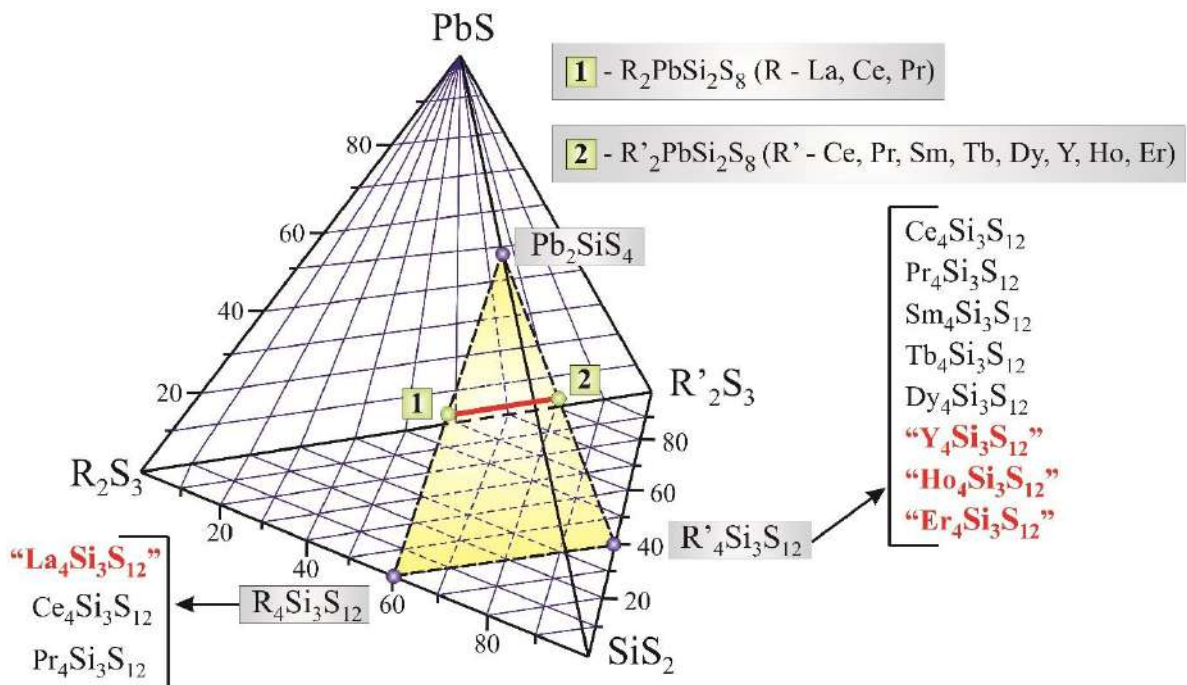
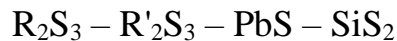


Рисунок 5.1. Концентраційний тетраедр сульфідної системи



Вихідним компонентами зазначених перерізів є тернарні халькогеніди Pb_2SiS_4 (СТ *власний*; СП $mP28,14$; ПГ $P2_1/c$; [101]), $Ce_4Si_3S_{12}$ (СТ $La_4Ge_3S_{12}$; СП $hR38,161$; ПГ $R3c$; [78]), $Pr_4Si_3S_{12}$ (СТ $La_4Ge_3S_{12}$; СП $hR38,161$; ПГ $R3c$; [84]), $Sm_4Si_3S_{12}$ (СТ $La_4Ge_3S_{12}$; СП $hR38,161$; ПГ $R3c$; [84]), $Tb_4Si_3S_{12}$ (СТ *власний*; СП $mP76,14$; ПГ $P2_1/c$; [82]) і $Dy_4Si_3S_{12}$ (СТ $Tb_4Si_3S_{12}$; СП $mP76,14$; ПГ $P2_1/c$; [83]), а також сульфіди " $R_4Si_3S_{12}$ " (R – La, Y, Ho, Er), відомості про які в

літературних джерелах відсутні. Системи $\text{Pb}_2\text{SiS}_4 - \text{R}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$ характеризуються утворенням халькогенідів $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, кристалічна структура яких описана у підрозділах 4.1.6 та 4.1.7.

5.1.1. Кристалічна структура халькогенідів $\text{La}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($x = 0 - 2$, $\text{R}' - \text{PЗМ}$).

Зважаючи на перспективність халькогенідних фаз, у структуру яких “вмонтовано” атоми різних ПЗМ [255 - 258] і ін., нами синтезовано три серії ізоструктурних твердих розчинів: $\text{La}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$), $\text{Ce}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$) і $\text{Pr}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$), ($x = 0 - 2$) [259 - 261]. Їх кристалічна структура вивчена методом рентгенівської дифракції монокристала на зразках окремих точкових складів: $\text{LaCePbSi}_2\text{S}_8$, $\text{LaPrPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{LaSmPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{LaTbPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{LaDyPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{LaYPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{LaHoPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{LaErPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{CePrPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{CeSmPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{CeTbPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{CeDyPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{CeYPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{CeHoPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{CeErPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{PrSmPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{PrTbPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{PrDyPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{PrYPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{PrHoPbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{PrErPbSi}_2\text{S}_8$ ($x = 1,0$). Деталі експерименту, координати атомів та міжатомні відстані у структурах $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{CeR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{PrR}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ наведені в Додатках К та Л.

Розраховані параметри елементарних комірок a та c в межах твердих розчинів $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{R}'_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{R}'_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{R}'_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{PЗМ}$) наведено у таблицях 5.1 - 5.3.

Таблиця 5.1

Параметри елементарних комірок (a і c) в межах твердих розчинів

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

R'	Склад твердого розчину. Параметри комірки (a , нм; c , нм).		
	$\text{La}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	$\text{La}_{1,0}\text{R}'_{1,0}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	$\text{La}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$
Ce	0,90046; 2,67790	0,90210; 2,68440	0,90309; 2,68880
Pr	0,89870; 2,67100	0,89963; 2,67490	0,90174; 2,68390
Sm	0,89360; 2,64730	0,89680; 2,66200	0,89970; 2,67600

R'	Склад твердого розчину. Параметри комірки (<i>a</i> , нм; <i>c</i> , нм).		
	La _{0,5} R' _{1,5} PbSi ₂ S ₈	La _{1,0} R' _{1,0} PbSi ₂ S ₈	La _{1,5} R' _{0,5} PbSi ₂ S ₈
Tb	0,89011; 2,62960	0,89492; 2,65060	0,89945; 2,67240
Dy	0,88938; 2,62390	0,89500; 2,64920	0,90005; 2,67360
Y	0,88949; 2,62030	0,89480; 2,64500	0,90030; 2,67510
Ho	0,88860; 2,61780	0,89474; 2,64750	0,90041; 2,67470
Er	0,88819; 2,61080	0,89416; 2,64200	0,89970; 2,67170

Таблиця 5.2

Параметри елементарних комірок (*a* і *c*) в межах твердих розчинів

Ce₂PbSi₂S₈ – R'₂PbSi₂S₈ (R' – Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho та Er)

R'	Склад твердого розчину. Параметри комірки (<i>a</i> , нм; <i>c</i> , нм).		
	Ce _{0,5} R' _{1,5} PbSi ₂ S ₈	Ce _{1,0} R' _{1,0} PbSi ₂ S ₈	Ce _{1,5} R' _{0,5} PbSi ₂ S ₈
Pr	0,89800; 2,66740	0,89880; 2,67150	0,89920; 2,67250
Sm	0,89218; 2,64320	0,89516; 2,65630	0,89617; 2,66000
Tb	0,88913; 2,62750	0,89294; 2,64300	0,89654; 2,66190
Dy	0,88858; 2,62130	0,89238; 2,64160	0,89634; 2,65980
Y	0,88848; 2,61690	0,89224; 2,63781	0,89876; 2,66960
Ho	0,88782; 2,61540	0,89179; 2,63610	0,89956; 2,67310
Er	0,88604; 2,60450	0,89144; 2,63150	0,89654; 2,65840

Таблиця 5.3

Параметри елементарних комірок (*a* і *c*) в межах твердих розчинів

Pr₂PbSi₂S₈ – R'₂PbSi₂S₈ (R' – Sm, Tb, Dy, Y, Ho та Er)

R'	Склад твердого розчину. Параметри комірки (<i>a</i> , нм; <i>c</i> , нм).		
	Pr _{0,5} R' _{1,5} PbSi ₂ S ₈	Pr _{1,0} R' _{1,0} PbSi ₂ S ₈	Pr _{1,5} R' _{0,5} PbSi ₂ S ₈
Sm	0,89140; 2,63920	0,89351; 2,64840	0,89520; 2,65570
Tb	0,88872; 2,62530	0,89153; 2,63880	0,89337; 2,64850
Dy	0,88720; 2,61530	0,89020; 2,63070	0,89400; 2,63970

R'	Склад твердого розчину. Параметри комірки (<i>a</i> , нм; <i>c</i> , нм).		
	Pr _{0,5} R' _{1,5} PbSi ₂ S ₈	Pr _{1,0} R' _{1,0} PbSi ₂ S ₈	Pr _{1,5} R' _{0,5} PbSi ₂ S ₈
Y	0,88786; 2,61600	0,89093; 2,63270	0,89390; 2,65040
Ho	0,88661; 2,61230	0,88990; 2,62920	0,89373; 2,64690
Er	0,886500, 2,60560	0,89018; 2,62810	0,89363; 2,64840

Для сульфідних фаз La(Ce,Pr)R'PbSi₂S₈ (R' – РЗМ) на рис. 5.2, рис. 5.2 і рис. 5.3 представлено залежності параметрів елементарної комірки *a*, *c* та *V* від іонних радіусів РЗМ.

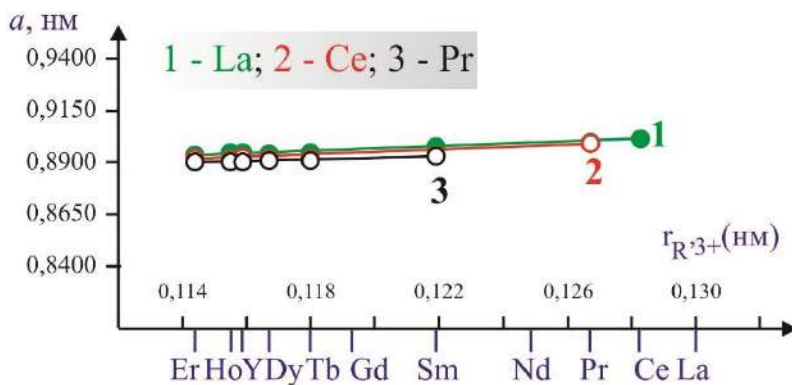


Рисунок 5.2. Параметр *a* елементарних комірок у структурі сульфідних фаз La(Ce, Pr)R'PbSi₂S₈ (R' – РЗМ)

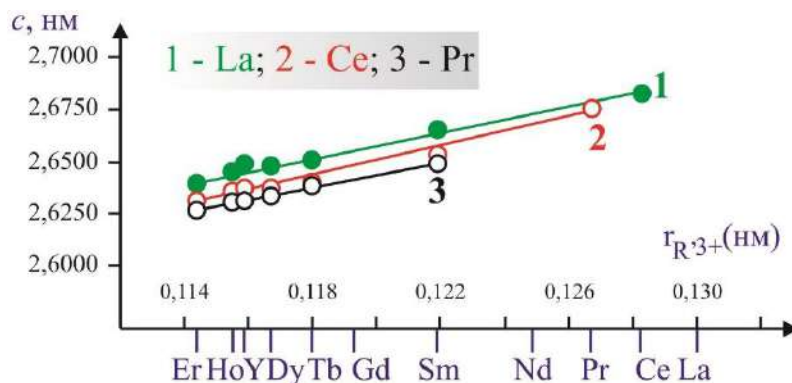


Рисунок 5.3. Параметр *c* елементарних комірок у структурі сульфідних фаз La(Ce, Pr)R'PbSi₂S₈ (R' – РЗМ)

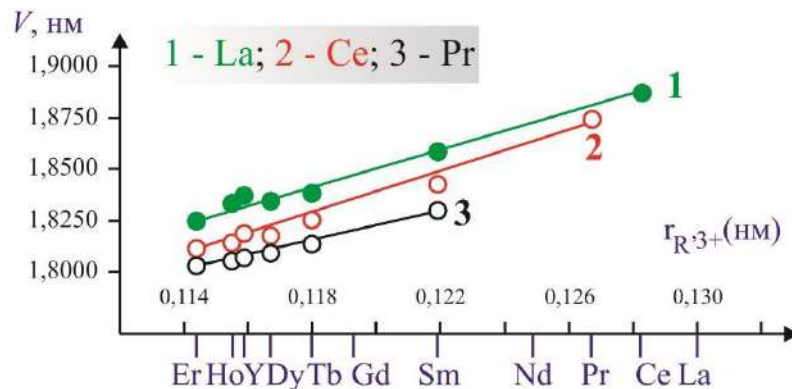


Рисунок 5.4. Параметр *V* La(Ce, Pr)R'PbSi₂S₈ (R' – РЗМ)

Аналіз цих залежностей дає підстави констатувати, що заміна атомів La, Ce або Pr меншим за радіусом атомом рідкісноземельного елемента призводить до зменшення параметрів ґратки *a*, *c* та *V*. У середині кожної підгрупи

спостерігаються майже лінійні зміни. В ряду $\text{La} \rightarrow \text{Ce} \rightarrow \text{Pr}$ спостерігається значне зростання параметрів ґратки c і V , параметр a залишається практично незмінним.

Структура всіх досліджених твердих розчинів сформована тригональними призмами з двома додатковими атомами сульфуру (рис. 5.5). В середині цих призм розташовані атоми статистичних сумішей M1 (0,33 La + 0,33 R' + 0,33 Pb), M2 (0,33 Ce + 0,33 R' + 0,33 Pb) або M3 (0,33 Pr + 0,33 R' + 0,33 Pb). Тригональні призми об'єднуються спільними вершинами і ребрами та утворюють пустоти, в центрі яких розташовані ізольовані симетричні тетраедри $[\text{Si} 4\text{S}]$, які попарно розвернуті на 180° (рис. 5.6).

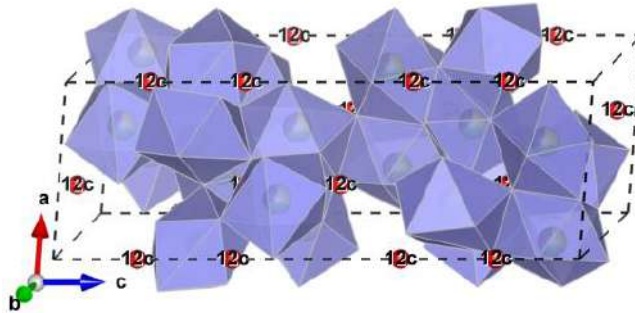


Рисунок 5.5. Координаційні поліедри $[\text{M1 } 8\text{S}]$ у структурі сульфідних фаз $\text{La}(\text{Ce}, \text{Pr})\text{R}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{PЗМ}$)

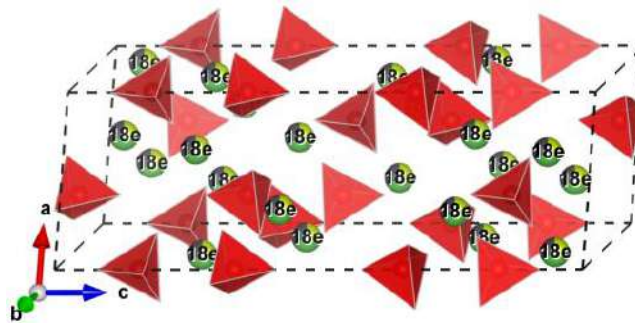


Рисунок 5.6. Координаційні поліедри $[\text{Si } 4\text{S}]$ у структурі сульфідних фаз $\text{La}(\text{Ce}, \text{Pr})\text{R}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{PЗМ}$)

Кристалічна структура твердих розчинів $\text{La}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$), $\text{Ce}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$) і $\text{Pr}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$), де $x = 1,5, 1,0$ і $0,5$, є складнішою у порівнянні з структурою вихідних тетрарнарних сульфідів $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і

$\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, відповідно. Це пов'язано з тим, що збільшення кількості компонентів сприяє дефектності структури. Відомо, що зі збільшенням дефектності кристалів зростає напівширина характеристичних смуг в Раманівських спектрах.

Як приклад, на рис. 5.7 представлено Раманівські спектри халькогенідних фаз $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Y, Tb, Er}$), що є окремими складами твердих розчинів $\text{Ce}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ [262]. Характеристичною смугою у всіх спектрах є смуга з частотою 405 cm^{-1} , яка відноситься до повносиметричних коливань сульфуру в тетраедрах, в центрі яких знаходяться атоми силіцію. Смуги з $\Delta\nu$, близькими до цієї частоти ($\sim 397 \text{ cm}^{-1}$), є характерними для Раманівських спектрів халькогенідів $\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$ [263] та $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ [264], в яких вони обумовлені коливаннями атомів сульфуру в тетраедрах, у центрах яких знаходилися атоми силіцію.

Напівширини характеристичних смуг добре корелюють з величинами, що дорівнюють різниці іонних радіусів двох РЗМ, які входять до кожної з халькогенідних фаз (рис. 5.8). Такі кореляції можуть бути причиною появи цікавих фізичних властивостей синтезованих речовин.

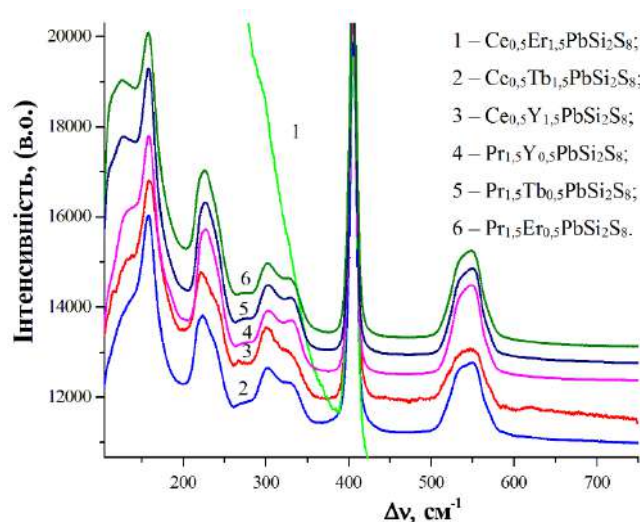


Рисунок 5.7. Раманівські спектри халькогенідних фаз $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Tb, Y, Er}$)

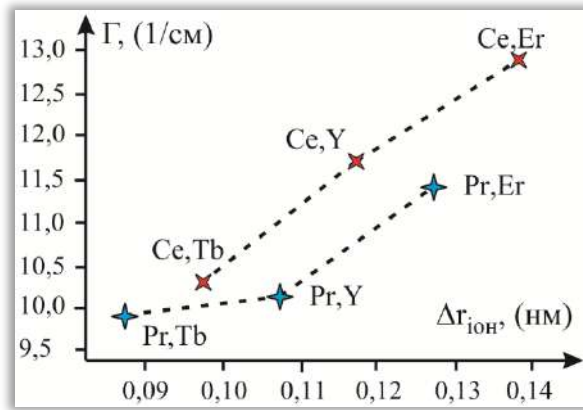


Рисунок 5.8. Залежність напівширини характеристичної смуги (405 см^{-1}) від різниці іонних радіусів РЗМ

У сполуках $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ статистичні суміші $0,67 \text{ La} + 0,33 \text{ Pb}$, $0,67 \text{ Ce} + 0,33 \text{ Pb}$ і $0,67 \text{ Pr} + 0,33 \text{ Pb}$ займають одиничні положення в ПСТ 18e. У випадку сульфідних 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 $\text{PrR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$) атоми в статистичних сумішах займають розщеплені позиції. Позиції атомів РЗМ та атомів Pb у тригональних призмах демонструють тенденцію до “поділу”, що проявляється в збільшенні відстаней $\delta(\text{R}-\text{S})$ та зменшенні відстаней $\delta(\text{Pb}-\text{S})$ в порівнянні з відповідними відстанями у вихідних сполуках $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$.

5.1.2. Магнітні властивості халькогенідних фаз $\text{RR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R} - \text{La, Ce, Pr; R}' - \text{Y, La, Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Ho}$ і Er)

Двадцять халькогенідних фаз $\text{RR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R} - \text{La, Ce, Pr; R}' - \text{Y, Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$) є окремими складами неперервних рядів твердих розчинів $\text{La}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' = \text{Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho}$ і Er), $\text{Ce}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' = \text{Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho}$ і Er) та $\text{Pr}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' = \text{Sm, Tb, Dy, Y, Ho}$ і Er). Для кожної із фаз були проведені дослідження магнітних властивостей в інтервалі температур від 1,72 до 400 К [261].

На рис. 5.9-5.28 представлено узагальнені дані магнітної поведінки La-вмісних халькогенідних фаз $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (**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).

Характер температурної залежності молярної магнітної сприйнятливості сульфідної фази $\text{LaY}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ та залежність її намагніченості від напруженості поля за температури 1,72 К (рис. 5.9) свідчить про слабкий діамагнетизм $\text{LaY}\text{PbSi}_2\text{S}_8$.

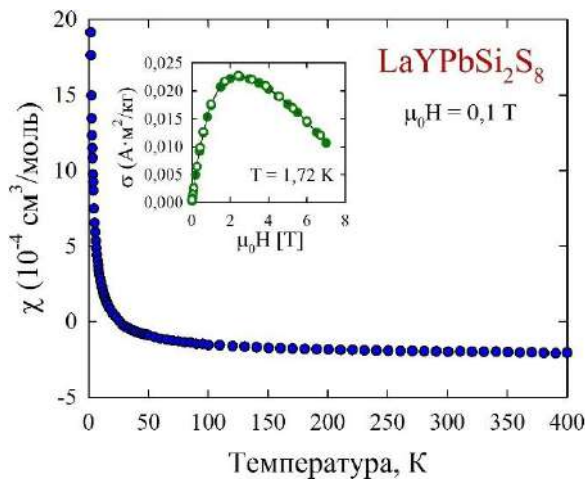


Рисунок 5.9. Залежність значень магнітної сприйнятливості від температури для сульфідної фази $\text{LaY}\text{PbSi}_2\text{S}_8$. **Вставка:** залежність намагніченості від напруженості поля за температури 1,72 К

У випадку всіх інших досліджених фаз стехіометричного складу $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$, результати експерименту свідчать про їх парамагнітну поведінку в інтервалі температур 0 – 400 К. Температурну залежність магнітної сприйнятливості халькогенідних фаз $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (за виключенням $\text{LaSm}\text{PbSi}_2\text{S}_8$) можна описати рівнянням Кюрі-Вейса $\chi = \frac{C}{T - T_c}$. Основні характеристики магнітної сприйнятливості халькогенідних фаз $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ узагальнено в таблиці 5.4.

З формули $C_{\text{teo}} = \mu_{\text{eff}}^2/8$ (в одиницях $\text{cm}^3/\text{моль}$), де $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}$ = 9,72, 10,65, 10,61 і 9,58 для Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} і Er^{3+} відповідно (g – коефіцієнт Ланде, J – загальний кутовий імпульс), розраховано значення C_{teo} (див.

таблицю 5.4). Експериментальні дані дуже близькі до теоретичних, розбіжності між двома наборами значень не перевищують 6 %.

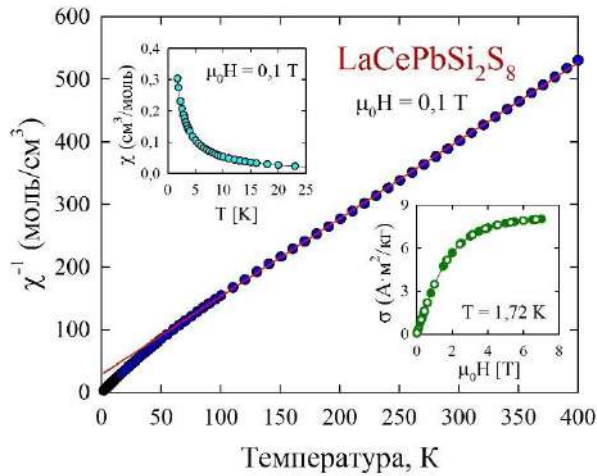


Рисунок 5.10. Залежність значень оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сульфідної фази $\text{LaCePbSi}_2\text{S}_8$

Обернена магнітна сприйнятливість $\text{LaSmPbSi}_2\text{S}_8$ є криволінійною в усьому дослідженому діапазоні температур. Вище температури 100 К магнітна сприйнятливість халькогеніду $\text{LaSmPbSi}_2\text{S}_8$ може бути описана модифікованим рівнянням Кюрі-Вейса $\chi(T) = \frac{C}{T-T_c} + \chi_0$, ($\chi_0 = 6,87 \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль}$). Всі халькогеніди $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$, (за виключенням $\text{LaYpSi}_2\text{S}_8$) характеризуються наявністю значних магнітних моментів. Проте в дослідженому інтервалі температур не спостерігається магнітного впорядкування. Це підтверджується однотипним характером температурної залежності магнітної сприйнятливості за низьких температур, а також парамагнітно-подібною поведінкою намагніченості за температури 1,72 К в магнітному полі до 7 Т. Останні залежності або демонструють тенденцію до насичення у зростаючих магнітних полях для $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($R' - \text{Ce, Sm, Ho, Er}$), або виявляють чітке плато в сильних полях для $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($R' - \text{Tb, Dy}$). Намагніченість халькогенідних фаз $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$, виміряна в магнітному полі з напруженістю 7 Т дає магнітний момент $m_{1,72\text{K},7\text{T}}$, що набагато менший, ніж магнітний момент $m_{\text{тео}}$, обчислений для відповідного вільного тривалентного іона R' (таблиця 5.4).

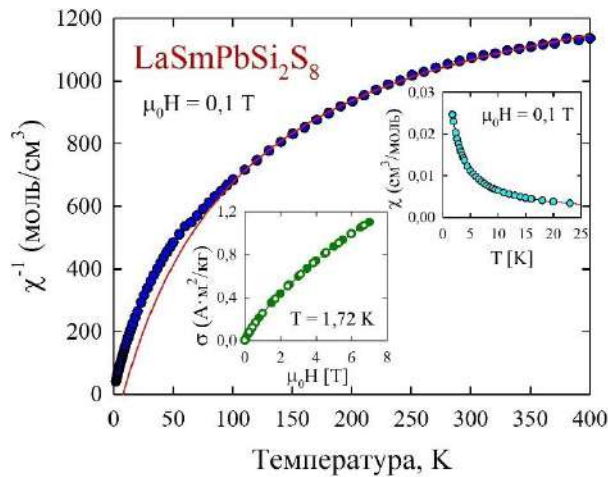


Рисунок 5.11. Залежність значень оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сульфідної фази $\text{LaSmPbSi}_2\text{S}_8$

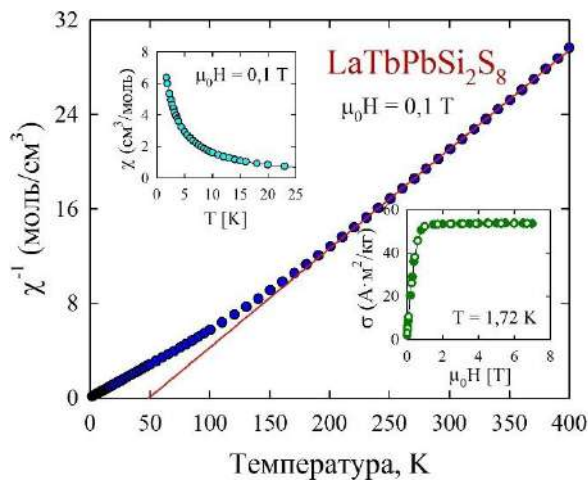


Рисунок 5.12. Залежність значень оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сульфідної фази $\text{LaTbPbSi}_2\text{S}_8$

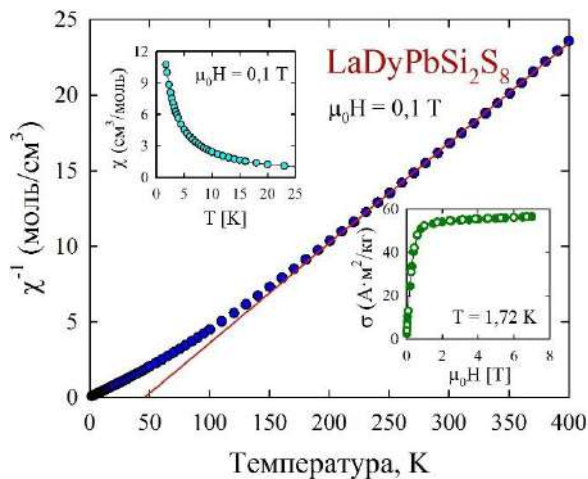


Рисунок 5.13. Залежність значень оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сульфідної фази $\text{LaDyPbSi}_2\text{S}_8$

Відхилення від закону Кюрі-Вейса найбільш виражені для фаз, що містять Tb і Dy. Оскільки лише компоненти R' (R' – Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er) у всіх цих матеріалах мають власні магнітні моменти, експериментальні значення параметра C можна порівняти з константою Кюрі, обчисленою для відповідних тривалентних атомів R' за рівнянням Рассела-Сандерса.

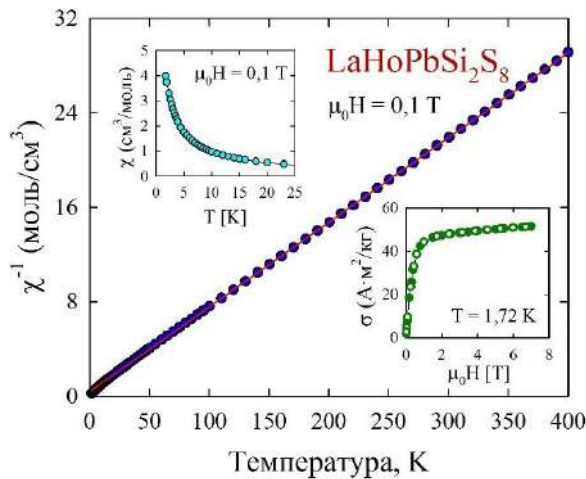


Рисунок 5.14. Залежність значень оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сульфідної фази LaHoPbSi₂S₈

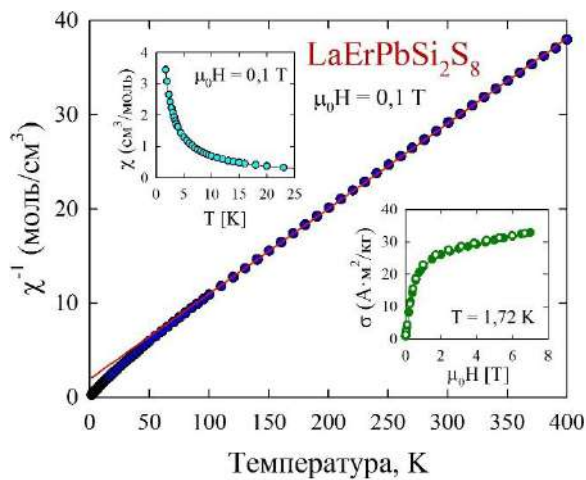


Рисунок 5.15. Залежність значень оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сульфідної фази LaErPbSi₂S₈

Магнітні властивості серій сполук CeR'PbSi₂S₈ і PrR'PbSi₂S₈ представлені на рис. 5.16 - 5.22 і рис. 5.23 - 5.28, відповідно. Магнетизм сульфідних фаз CeY'PbSi₂S₈ і PrY'PbSi₂S₈ виникає виключно із-за наявності у їхній структурі атомів Ce або Pr відповідно. При оцінці магнітних даних, отриманих для сульфідних фаз CeR'PbSi₂S₈ і PrR'PbSi₂S₈ (R'– Pr, Tb, Dy, Ho і Er), необхідно враховувати внески, пов'язані з обома магнітними складовими. А отже, константи Кюрі C , отримані із аналізу рівняння $\chi(T) = \frac{C}{T-T_c}$ слід порівнювати із C_{teo} , обчисленими як суми значень, що отримані для кожного окремо взятого компонента.

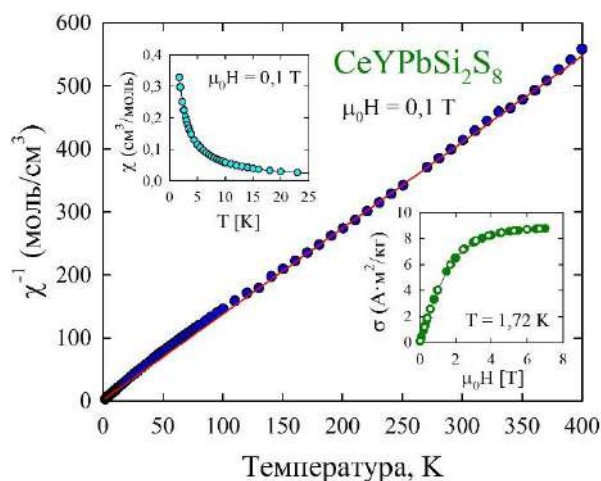


Рисунок 5.16. Залежність значень оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сульфідної фази CeYPbSi₂S₈

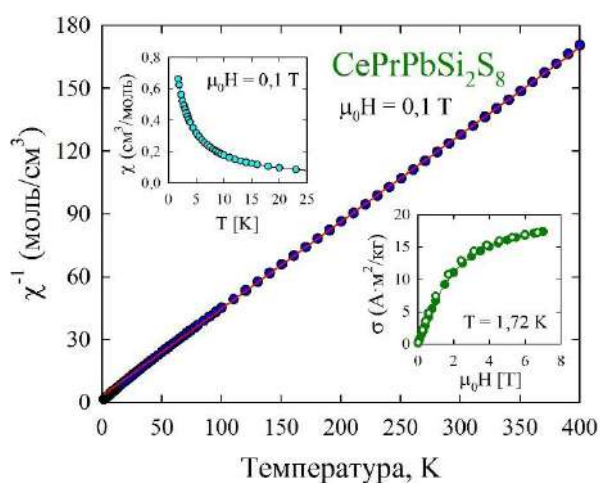


Рисунок 5.17. Залежність значень оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сульфідної фази CePrPbSi₂S₈

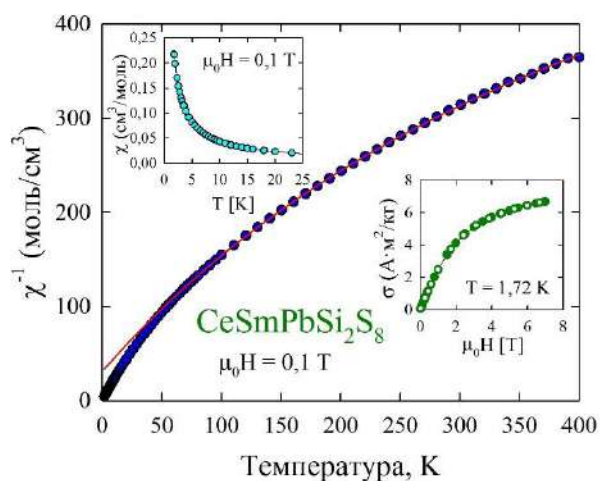


Рисунок 5.18. Залежність значень оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сульфідної фази CeSmPbSi₂S₈

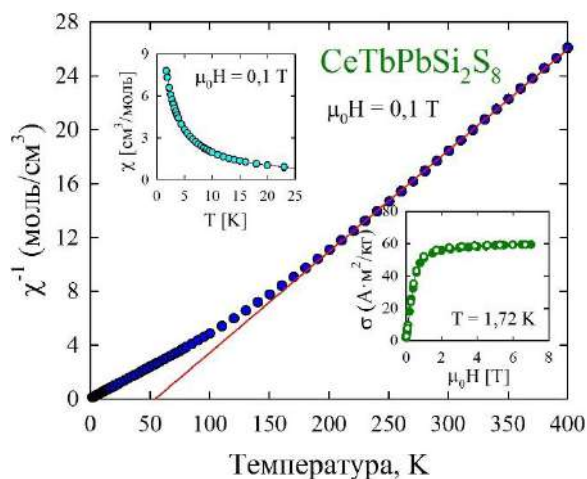


Рисунок 5.19. Залежність значень оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сульфідної фази $\text{CeTbPbSi}_2\text{S}_8$

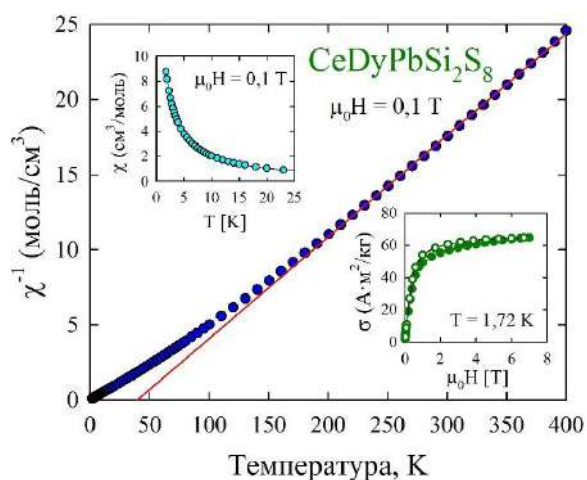


Рисунок 5.20. Залежність значень оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сульфідної фази $\text{CeDyPbSi}_2\text{S}_8$

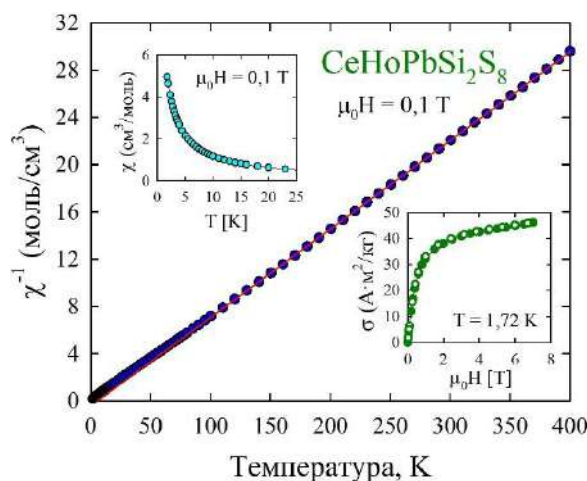


Рисунок 5.21. Залежність значень оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сульфідної фази $\text{CeHoPbSi}_2\text{S}_8$

Аналогічний аналіз в рамках модифікованого закону Кюрі-Вейса $\chi = \frac{C}{T-T_C} + \chi_0$ можна застосувати до фаз $\text{CeSmPbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{PrSmPbSi}_2\text{S}_8$. Як впливає з таблиці 5.4. у кожному конкретному випадку експериментальне значення C добре узгоджується із $C_{\text{тео}}$.

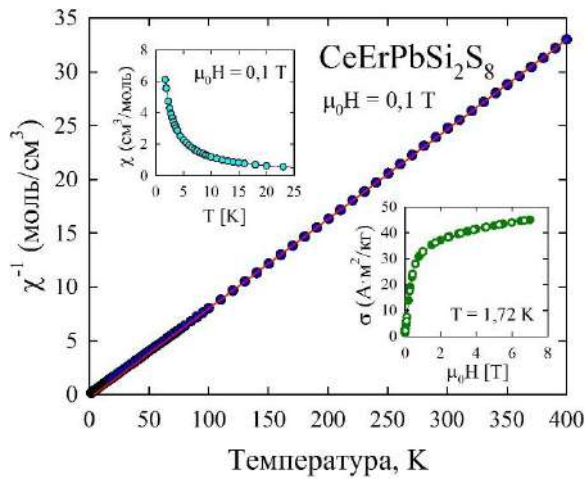


Рисунок 5.22. Залежність значень оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сульфідної фази $\text{CeErPbSi}_2\text{S}_8$

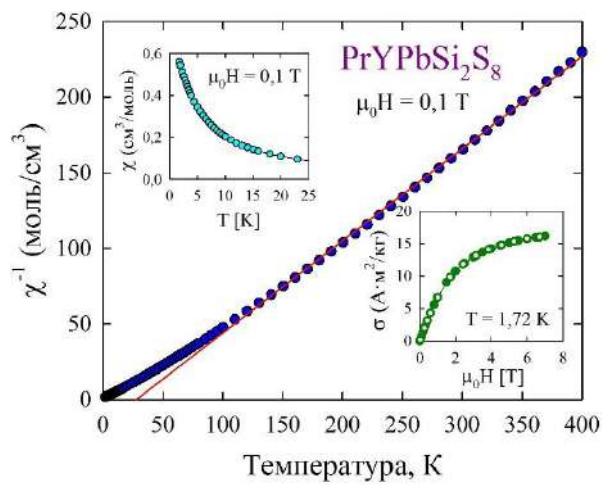


Рисунок 5.23. Залежність значень оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сульфідної фази $\text{PrYbSi}_2\text{S}_8$

Таблиця 5.4

Характеристики магнітної сприйнятливості сульфідних фаз $\text{RR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($R = \text{La, Ce, Pr}$; $R' = \text{Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$)

Фаза	T_c , (K)	C , cm^3/mole	C_{teo} , cm^3/mole	$\sigma_{1.72\text{K}, 7\text{T}}$ ($\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{g}$)	$m_{1.72\text{K}, 7\text{T}}$ (μB)	m_{teo} (μB)
$\text{LaCePbSi}_2\text{S}_8$	-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

Фаза	T_c , (К)	C , см ³ /моль	C_{teo} , см ³ /моль	$\sigma_{1.72K,7T}$ (А·м ² /Г)	$m_{1.72K,7T}$ (μВ)	m_{teo} (μВ)
CePrPbSi ₂ S ₈	-7,7	2,406	2,408	17,4	2,49	5,34
CeSmPbSi ₂ S ₈ **	-20,5	0,637	0,896	6,7	0,97	2,85
CeTbPbSi ₂ S ₈	54,2	13,313	12,616	59,3	8,69	11,14
CeDyPbSi ₂ S ₈	39,4	14,785	14,984	64,7	9,53	12,14
CeHoPbSi ₂ S ₈	5,5	13,359	14,877	46,1	6,81	12,14
CeErPbSi ₂ S ₈	3,8	12,018	12,278	45,0	6,66	11,14
PrYPbSi ₂ S ₈	27,6	1,642	1,602	16,2	2,17	3,20
PrSmPbSi ₂ S ₈ **	-3,7	2,232	1,692	14,6	2,12	3,91
PrTbPbSi ₂ S ₈	56,9	15,771	13,412	69,1	10,14	12,20
PrDyPbSi ₂ S ₈	42,5	15,597	15,780	50,5	7,44	13,20
PrHoPbSi ₂ S ₈	1,7	16,569	15,673	87,4	12,92	13,20
PrErPbSi ₂ S ₈	0,1	12,878	13,074	45,6	6,76	12,20

** $\chi_0 = 6,87 \times 10^{-4}$; $12,05 \times 10^{-4}$; $2,87 \times 10^{-4}$ см³/моль для LaSmPbSi₂S₈, CeSmPbSi₂S₈ і PrSmPbSi₂S₈ відповідно.

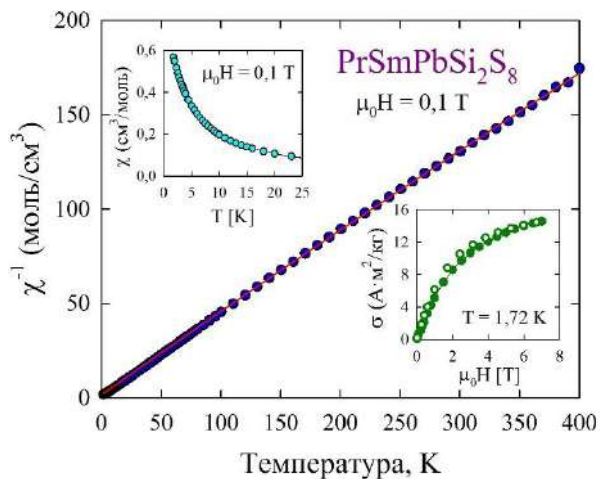


Рисунок 5.24. Залежність значень оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сульфідної фази PrSmPbSi₂S₈

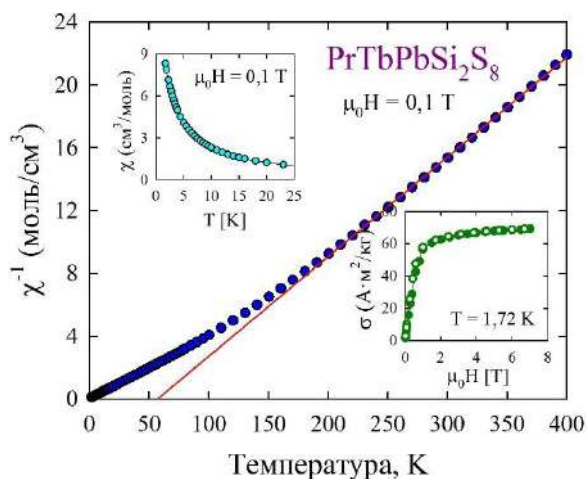


Рисунок 5.25. Залежність значень оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сульфідної фази PrTbPbSi₂S₈

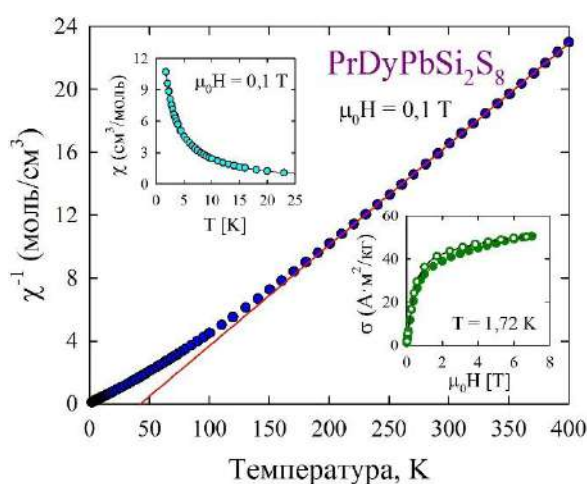


Рисунок 5.26. Залежність значень оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сульфідної фази PrDyPbSi₂S₈

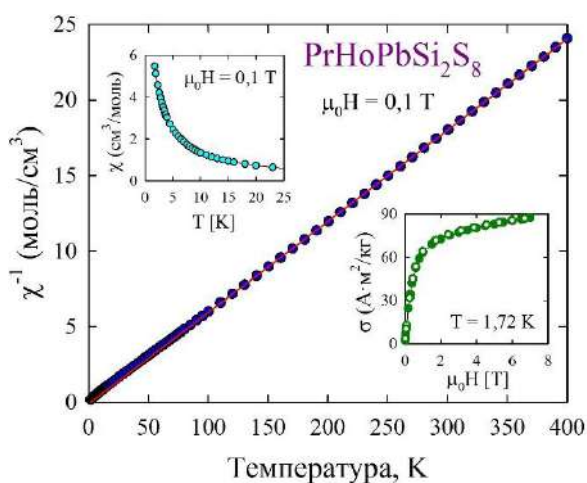


Рисунок 5.27. Залежність значень оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сульфідної фази PrHoPbSi₂S₈

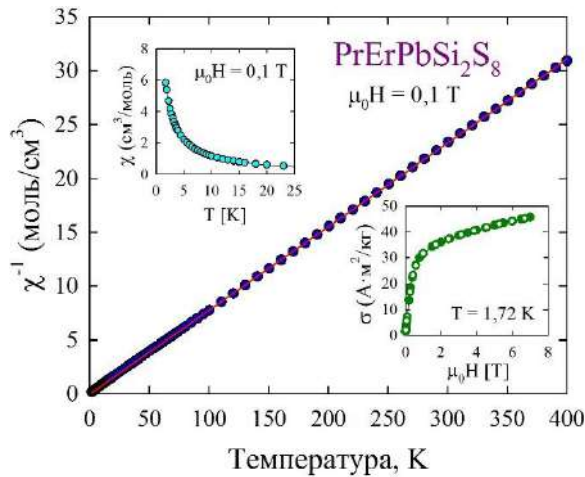


Рисунок 5.28. Залежність значень оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сульфідної фази $\text{PrErPbSi}_2\text{S}_8$

Примітно, що навіть за наявності двох сильно магнітних підґраток, сульфіди $\text{CeR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{PrR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ залишаються парамагнетиками до температури 1,72 К. Низькотемпературні коливання магнітної сприйнятливості цих матеріалів та польові залежності їх намагніченості майже не відрізняються від тих, що отримані для аналогів, до складу яких входить один магнітний іон.

5.2. Системи $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{R}'_2\text{S}_3 - \text{R}''_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SiS}_2$

Нами вперше отримано халькогеніди, у структурі яких одночасно є атоми трьох РЗМ (лантану, тербію та ербію) [265]. Ці халькогеніди представляють собою окремі склади неперервного твердого розчину, що утворюється у квазіпотрійній системі $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Tb}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Er}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$.

5.2.1. Кристалічна структура халькогенідів $\text{La}_x\text{Tb}_y\text{Er}_z\text{PbSi}_2\text{S}_8$

Дифрактограми сплавів 1, 2, 4, 5, 9 – 13, 15, 16 (рис. 5.29 і рис. 5.30) зі стехіометричними складами $\text{La}_{1,6}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{0,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,6}\text{Er}_{0,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{0,6}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{0,6}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{1,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{1,2}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{0,4}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{1,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{1,6}\text{Er}_{0,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{1,2}\text{Er}_{0,6}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{0,6}\text{Er}_{1,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{1,6}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, відповідно, та окремих сплавів твердого розчину $\text{Tb}_{2-x}\text{Er}_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{Tb}_{1,5}\text{Er}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{TbErPbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Tb}_{0,5}\text{Er}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$) були отримані на рентгенівському дифрактометрі DRON 4-13 ($\text{CuK}\alpha$ - випромінювання, $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$, крок

зйомки $0,05^\circ$, експозиція у кожній точці 20 с). Для цих сплавів було проведено лише розрахунок параметрів елементарних комірок.

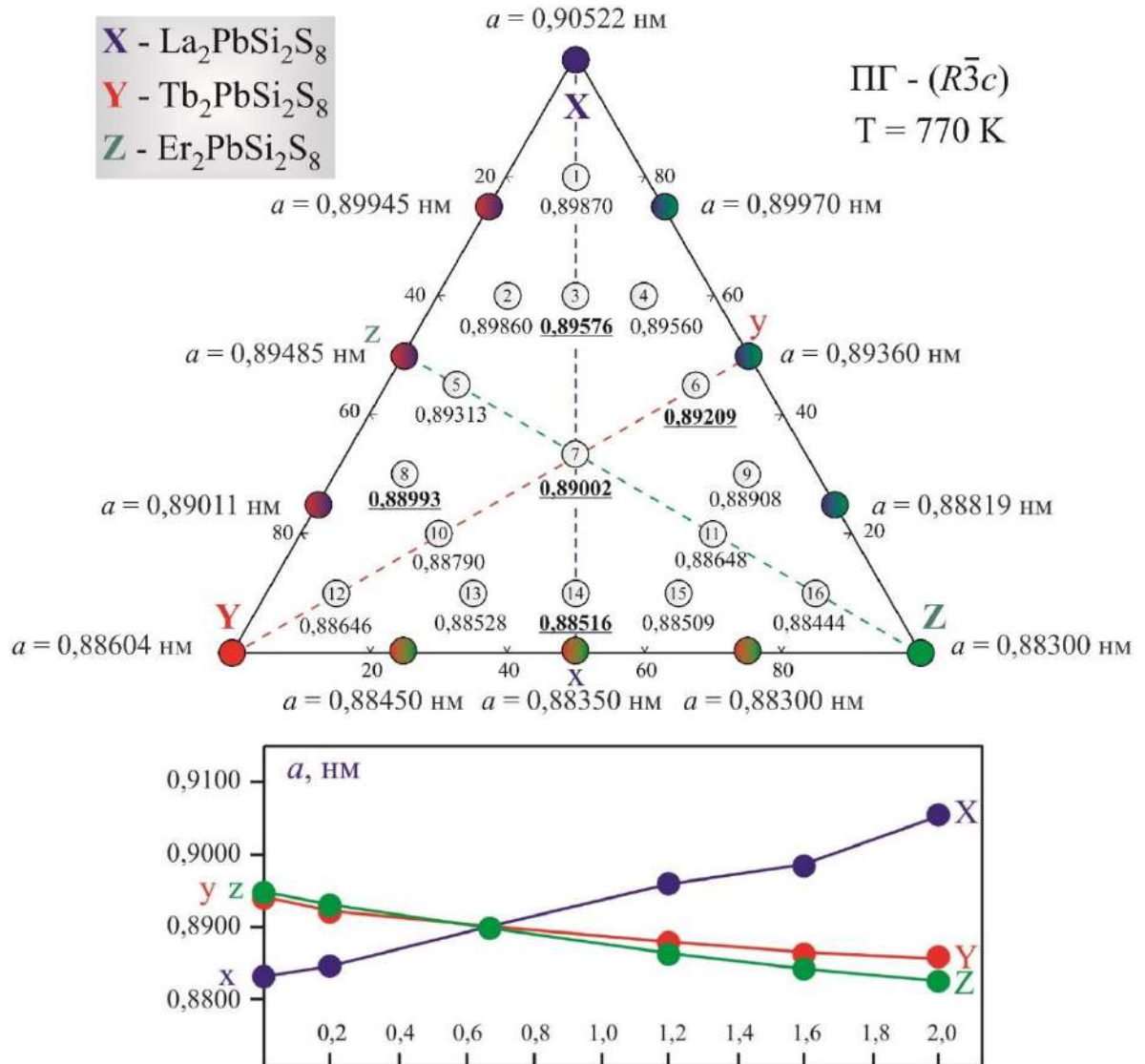


Рисунок. 5.29. Параметр a елементарних комірок сульфідів

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

Дифрактограми сплавів 3, 6, 7, 8 і 14 із стехіометричним складом $\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{0,67}\text{Tb}_{0,67}\text{Er}_{0,67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{0,6}\text{Tb}_{1,2}\text{Er}_{0,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ відповідно, були отримані на рентгенівському дифрактометрі Bruker D8 ($\text{CuK}\alpha$ - випромінювання, $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, експозиція у кожній точці 20 с). Уточнення кристалічних структур $\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$,

$\text{La}_{0,67}\text{Tb}_{0,67}\text{Er}_{0,67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{0,6}\text{Tb}_{1,2}\text{Er}_{0,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ проведено методом Рітвельда (пакет програм WinCSD [160]). Дифрактограми цих халькогенідів (рис. 5.31 - 5.35) проіндексовані в тригональній сингонії (ПГ $R\bar{3}c$) в моделі структурного типу $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$.

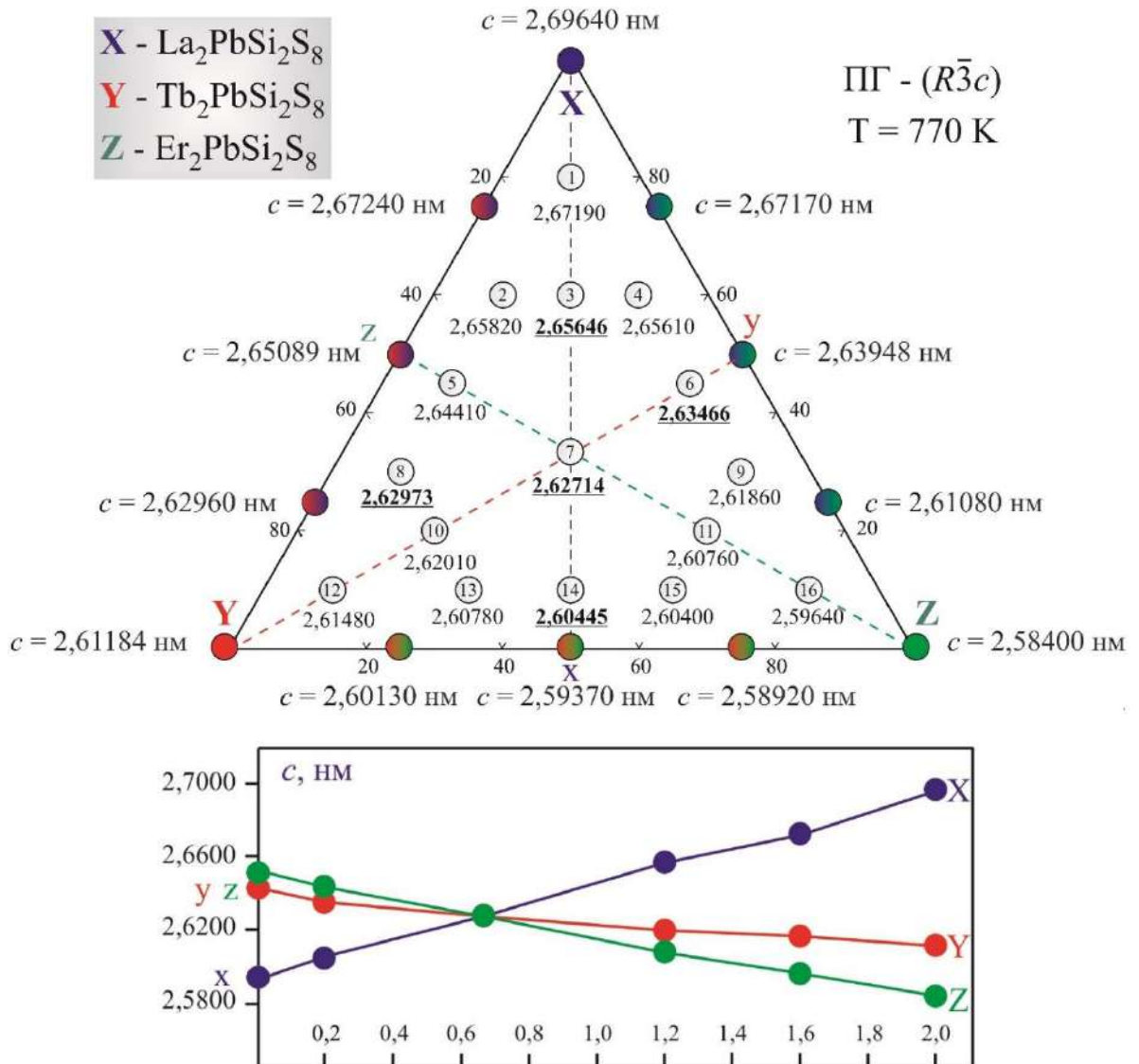


Рисунок. 5.30. Параметр c елементарних комірок сульфідів

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

У таблицях 5.5 і 5.6 представлено умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури синтезованих сульфідів. Аналіз індексів hkl рефлексів та їх інтенсивностей вказує на належність структури синтезованих сульфідів до структурного типу $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($hR26,167$). Уточнення координат та ізотропних

теплових параметрів атомів (таблиця 5.7) в цій моделі привело до задовільних значень факторів розбіжності.

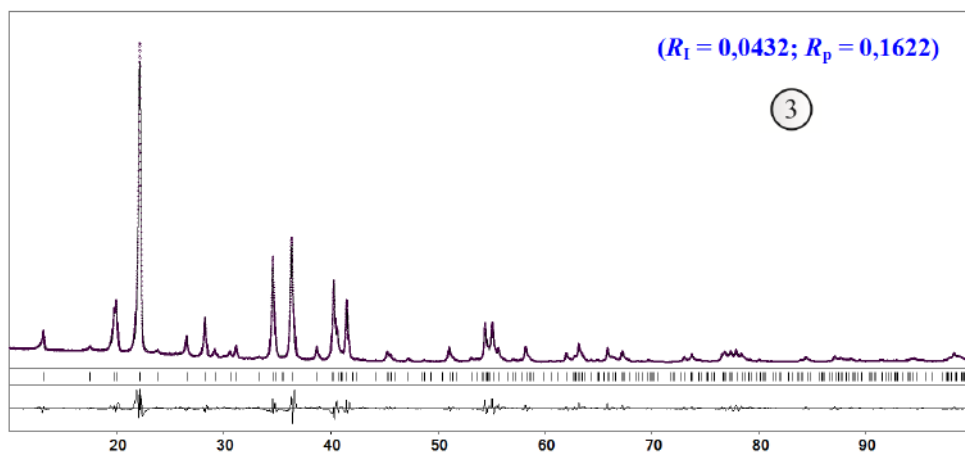


Рис. 5.31. Експериментальний, розрахований та різницевий між ними профілі дифрактограми сульфїду $\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$

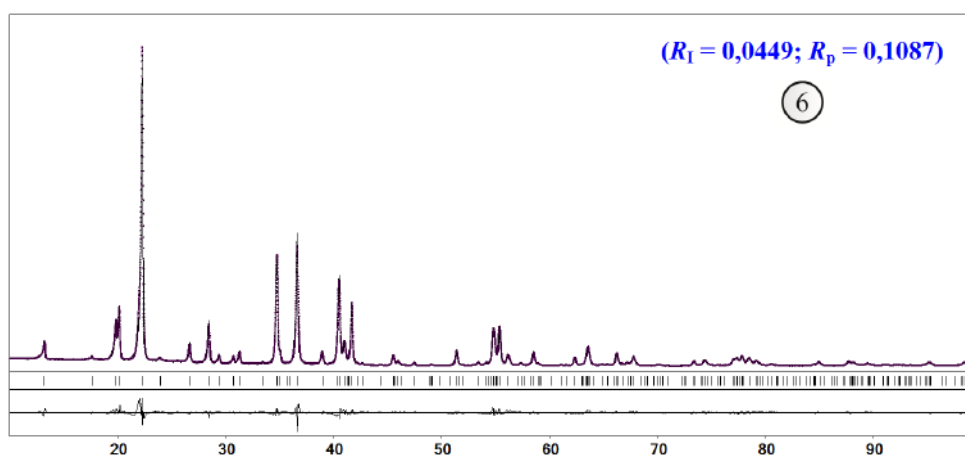


Рис. 5.32. Експериментальний, розрахований та різницевий між ними профілі дифрактограми сульфїду $\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$

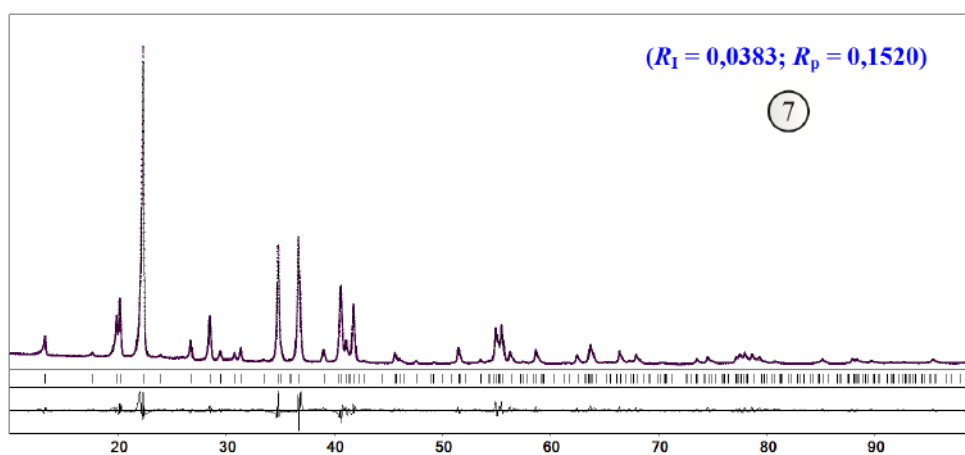


Рис. 5.33. Експериментальний, розрахований та різницевий між ними профілі дифрактограми сульфїду $\text{La}_{0,67}\text{Tb}_{0,67}\text{Er}_{0,67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$

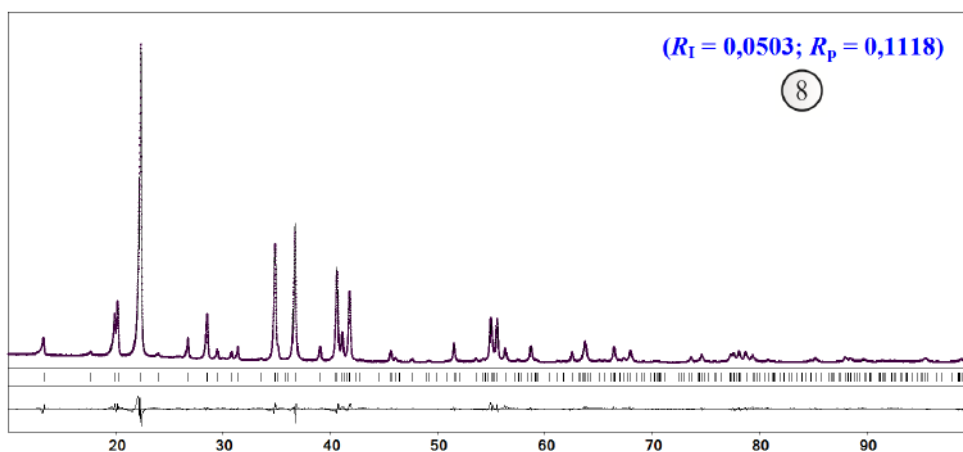


Рис. 5.34. Експериментальний, розрахований та різницевий між ними профілі дифрактограми сульфїду $\text{La}_{0,6}\text{Tb}_{1,2}\text{Er}_{0,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$

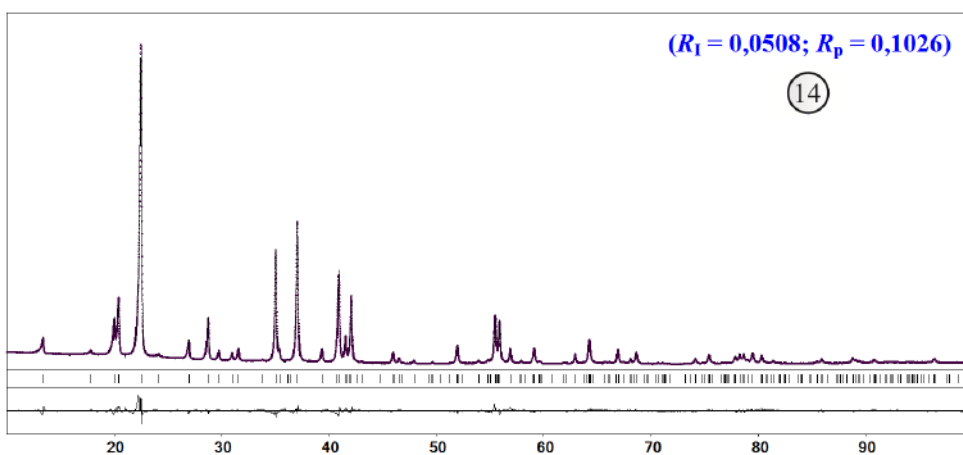


Рис. 5.35. Експериментальний, розрахований та різницевий між ними профілі дифрактограми сульфїду $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$

У структурі досліджених халькогенїдів атоми статистичних сумїшей M1, M2, M3, M4 і M5 локалізовані в ПСТ 18e. Статистичні сумїші мають такий склад: M1 – 41% La 13% Tb, 13% Er, 33% Pb, M2 – 30% La, 7% Tb, 30% Er, 33% Pb, M3 – 22% La, 22% Tb, 22% Er, 33% Pb, M4 – 20% La, 40% Tb, 7% Er, 33% Pb і M5 – 7% La, 30% Tb, 30% Er, 33% Pb.

Таблиця 5.5

Результати уточнення кристалїчної структури сульфїдів

$\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (A), $\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (B) і $\text{La}_{0,67}\text{Tb}_{0,67}\text{Er}_{0,67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (C)

Сульфїд	A	B	C
a , (нм)	0,89576(3)	0,89209(1)	0,99002(2)

Сульфід	A	B	C
c , (нм)	2,65646(8)	2,63466(5)	2,62714(7)
V , (нм ³)	1,8459(2)	1,8158(8)	1,8022(1)
Кількість атомів в комірці	78	78	78
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,4585(4)	4,5325(2)	4,5666(3)
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	777,79	790,69	796,64
2θ ; $\sin\theta/\lambda$ (макс)	100,20; 0,498	99,56; 0,496	99,17; 0,494
R_I , R_P	0,0432; 0,1622	0,0449; 0,1087	0,0383; 0,1520
Фактор шкали	0,09792(0)	0,09834(0)	0,09738(0)

Таблиця 5.6

Результати уточнення кристалічної структури сульфідів

$\text{La}_{0,6}\text{Tb}_{1,2}\text{Er}_{0,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (D) і $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (E)

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

Атоми Si займають одне положення (12*c*), а атоми сульфуру дві ПСТ – 12*c* і 36*f* (рис. 5.36 *a*). Атоми статистичних сумішей M(1-5) координують по вісім атомів сульфуру, утворюючи тригональні призми з двома додатковими атомами [M(1-5) 6S2 2S1] (рис. 5.36 *b*), а атоми Si, займаючи ПСТ 12*c*, мають найближче

тетраедричне оточення $[\text{Si } 1\text{S}_1 \text{ } 3\text{S}_2]$ (рис. 5.36 в). На (рис. 5.36 з) представлено 3D-модель елементарної комірки у структурі вище описаних халькогенідів.

Таблиця 5.7

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

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

АТОМ	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}} \times 10^{-2} \text{ (нм}^2\text{)}$
Si	12c	1/3	2/3	0,3252(2)	3,00(1)
S1	12c	1/3	2/3	0,2434(2)	3,00(1)
S2	36f	0,0357(3)	0,2420(3)	0,18706(7)	3,00(1)

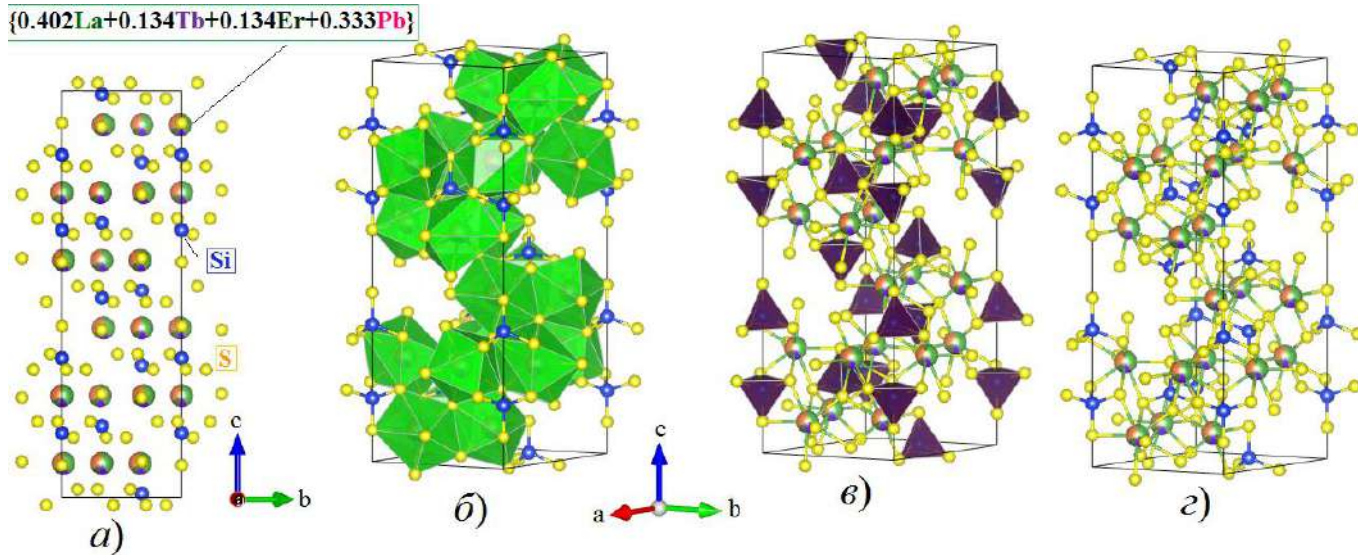


Рис. 5.36. Проекція елементарної комірки та координаційні поліедри у структурі халькогенідів $\text{La}_x\text{Tb}_y\text{Er}_z\text{PbSi}_2\text{S}_8$

Міжатомні відстані $\delta(\text{M1} - \text{S})$, $\delta(\text{M2} - \text{S})$, $\delta(\text{M3} - \text{S})$, $\delta(\text{M4} - \text{S})$, $\delta(\text{M5} - \text{S})$ і $\delta(\text{Si} - \text{S})$ у структурі халькогенідних фаз $\text{La}_x\text{Tb}_y\text{Er}_z\text{PbSi}_2\text{S}_8$ наведені в табл. 5.8 і табл. 5.9.

Таблиця 5.8

Експериментальні значення міжатомних віддалей δ (нм) у структурі сульфідів

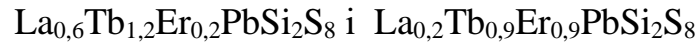
$\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{La}_{0,67}\text{Tb}_{0,67}\text{Er}_{0,67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$

АТОМИ	δ , нм	АТОМИ	δ , нм	АТОМИ	δ , нм
$\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$		$\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$		$\text{La}_{0,67}\text{Tb}_{0,67}\text{Er}_{0,67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	
M1 – 2S2	0,2840(4)	M2 – 2S2	0,2822(3)	M3 – 2S2	0,2808(3)
– 2S2	0,2955(4)	– 2S2	0,2941(3)	– 2S2	0,2942(3)
– 2S1	0,3050(1)	– 2S1	0,30335(8)	– 2S1	0,3026(1)
– 2S2	0,3282(4)	– 2S2	0,3263(3)	– 2S2	0,3254(3)

Si	- 1S1	0,2099(11)	Si	- 1S1	0,2085(7)	Si	- 1S1	0,2109(8)
	- 3S2	0,2129(5)		- 3S2	0,2139(3)		- 3S2	0,2163(4)

Таблиця 5.9

Експериментальні значення міжатомних віддалей δ (нм) у структурі сульфідів



Зв'язок		δ , нм	Атоми		δ , нм
$\text{La}_{0,6}\text{Tb}_{1,2}\text{Er}_{0,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$			$\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$		
M4	- 2S2	0,2827(3)	M5	- 2S2	0,2794(2)
	- 2S2	0,2915(3)		- 2S2	0,2910(2)
	- 2S1	0,30268(9)		- 2S1	0,30084(7)
	- 2S2	0,3269(3)		- 2S2	0,3241(2)
Si	- 1S1	0,2120(8)		- 1S1	0,2130(6)
	- 3S2	0,2124(3)		- 3S2	0,2137(3)

Варто відзначити закономірну зміну міжатомних віддалей $\delta(\text{M-S})$ у структурі халькогенідів $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{0,67}\text{Tb}_{0,67}\text{Er}_{0,67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (рис. 5.37), стехіометричний склад яких попадає на висоту xX трикутника Гіббса-Розебома (рис. 5.29 і рис. 5.30).

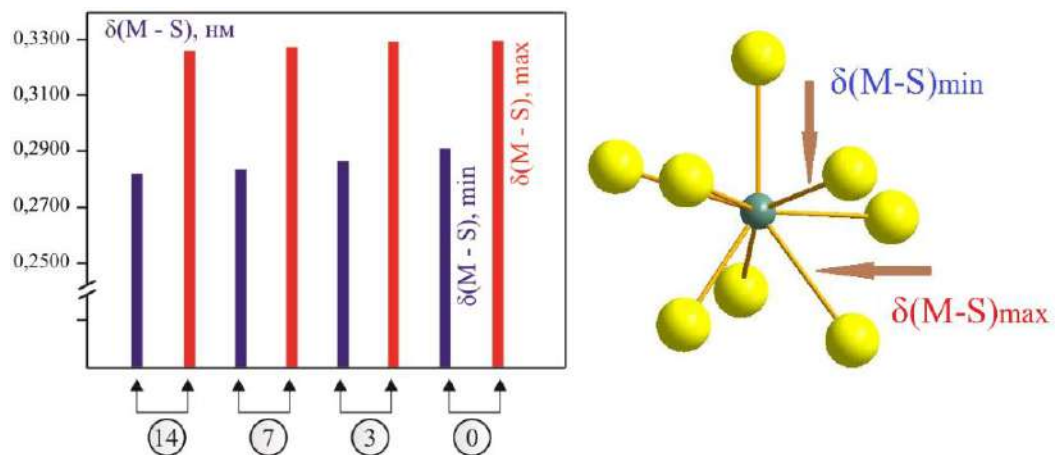


Рис. 5.37. Міжатомні відстані $\delta(\text{M-S})$ у структурі сульфідів:

$\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (14); $\text{La}_{0,67}\text{Tb}_{0,67}\text{Er}_{0,67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (7); $\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (3) і $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (0)

Зі збільшенням вмісту La ($r(\text{La}^{3+}) = 0,130$ нм), [266]) і, відповідно, зменшенням вмісту Tb ($r(\text{Tb}^{3+}) = 0,118$ нм) і Er ($r(\text{Er}^{3+}) = 0,114$ нм) в ПСТ 18e

спостерігається закономірне зростання міжатомних віддалей $\delta(M-S)_{\min}$ від 0,2794 до 0,2880 нм; міжатомні відстані $\delta(M-S)_{\max}$ зростають від 0,3241 до 0,3278 нм. Для висот yY і zZ (рис. 5.29 і рис. 5.30 закономірно слід очікувати зменшення міжатомних віддалей $\delta(M-S)$, оскільки в ПСТ 18e зростатиме вміст РЗМ, що має менший іонний радіус. Відзначені закономірності добре корелюють із зміною параметрів a і c елементарної комірки сульфідів, стехіометричний склад яких попадає на висоти xX , yY і zZ трикутника Гіббса-Розебома.

5.2.2. Кристалічна структура халькогенідів $R_xSm_yEr_zPbSi_2S_8$ (R – La, Ce, Pr)

Дифрактограми сплавів (рис. 5.38, рис. 5.39 і рис. 5.40) із стехіометричним складом $LaSm_{0,25}Er_{0,75}PbSi_2S_8$, $CeSm_{0,75}Er_{0,25}PbSi_2S_8$ і $PrSm_{0,25}Er_{0,75}PbSi_2S_8$, відповідно, були отримані на рентгенівському дифрактометрі Bruker D8 (CuK α - випромінювання, $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, експозиція у кожній точці 20 с). Уточнення кристалічних структур $LaSm_{0,25}Er_{0,75}PbSi_2S_8$, $CeSm_{0,75}Er_{0,25}PbSi_2S_8$ і $PrSm_{0,25}Er_{0,75}PbSi_2S_8$ [267], [268] проведено методом Рітвельда (пакет програм WinCSD [160]). Дифрактограми халькогенідів проіндексовані в тригональній сингонії (ПГ $R-3c$) у моделі структурного типу $La_2PbSi_2S_8$.

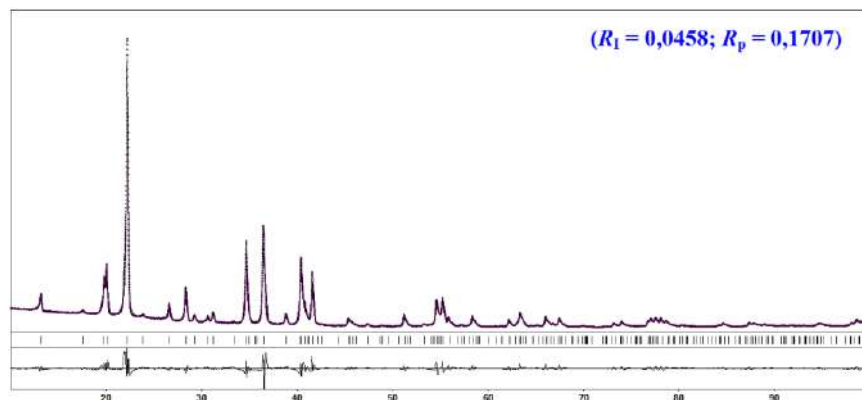


Рис. 5.38. Експериментальний, розрахований та різницевий між ними профілі дифрактограми сульфїду $LaSm_{0,25}Er_{0,75}PbSi_2S_8$

У таблиці 5.10 представлено умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури синтезованих сульфідів. Аналіз індексів hkl рефлексів та їх інтенсивностей вказує на належність структури синтезованих сульфідів до структурного типу $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($hR26,167$). Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів (таблиця 5.11) в цій моделі привело до задовільних значень факторів розбіжності.

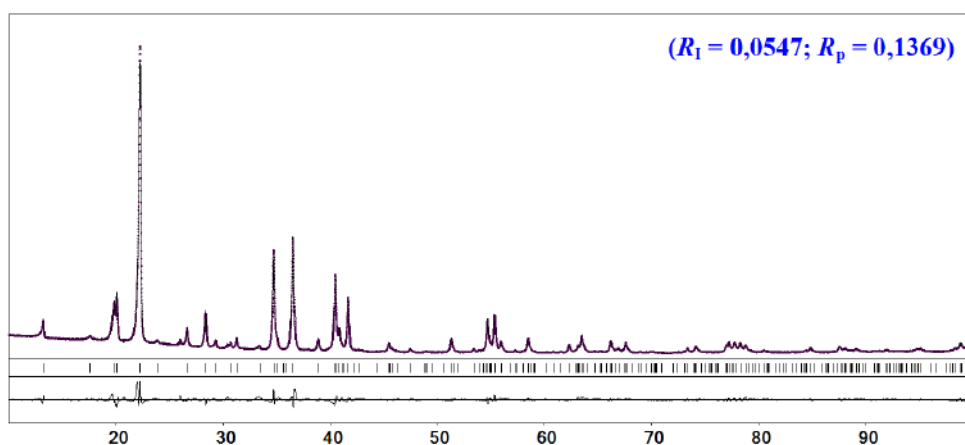


Рис. 5.39. Експериментальний, розрахований та різницевий між ними профілі дифрактограми сульфїду $\text{CeSm}_{0,25}\text{Er}_{0,75}\text{PbSi}_2\text{S}_8$

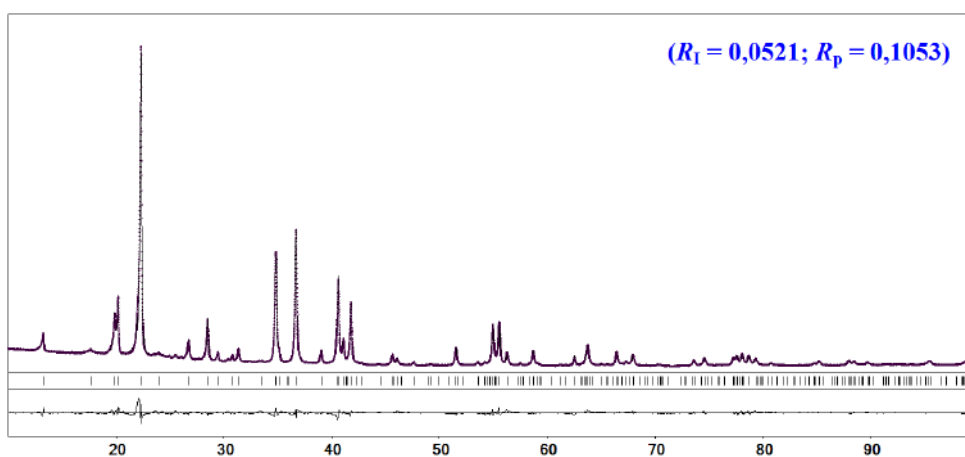


Рис. 5.40. Експериментальний, розрахований та різницевий між ними профілі дифрактограми сульфїду $\text{PrSm}_{0,25}\text{Er}_{0,75}\text{PbSi}_2\text{S}_8$

У структурі досліджених халькогенїдів атоми РЗМ і Рb формують статистичні суміші, що локалізовані в ПСТ 18e. Статистичні суміші М6 (М6 =

0,33 La + 0,09 Sm + 0,25 Er + 0,33 Pb), M7 (M7 = 0,33 Ce + 0,25 Sm + 0,09 Er + 0,33 Pb) і M8 (M8 = 0,33 Pr + 0,09 Sm + 0,25 Er + 0,33 Pb) координують по вісім атомів сульфуру.

Таблиця 5.10

Результати уточнення кристалічної структури сульфідів

LaSm_{0,25}Er_{0,75}PbSi₂S₈ (F), CeSm_{0,75}Er_{0,25}PbSi₂S₈ (G) і PrSm_{0,25}Er_{0,75}PbSi₂S₈ (H)

Сульфід	F	G	H
<i>a</i> , (нм)	0,89348(2)	0,89291(1)	0,89018(1)
<i>c</i> , (нм)	2,64461(8)	2,64622(5)	2,63101(4)
<i>V</i> , (нм ³)	1,8283(2)	1,82714(8)	1,80556(7)
Кількість атомів в комірці	78	78	78
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,5014(4)	4,5109(2)	4,5692(2)
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	785,26	796,43	816,04
2θ; sinθ/λ (макс)	100,20; 0,498	100,20; 0,498	99,77; 0,496
<i>R</i> _i , <i>R</i> _p	0,0458; 0,1707	0,0547; 0,1369	0,0521; 0,1053
Фактор шкали	0,10324(0)	0,10667(0)	0,10121(0)

Таблиця 5.11

Координати та анізотропні теплові параметри атомів

у структурі R_xSm_yEr_zPbSi₂S₈ (R – La, Ce, Pr)

Атом	ПСТ	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> _{ізо} × 10 ⁻² (нм ²)
LaSm _{0,25} Er _{0,75} PbSi ₂ S ₈					
M6	18 <i>e</i>	0,3209(1)	0,3209(1)	1/4	2,29(2)
Si	12 <i>c</i>	1/3	2/3	0,3242(3)	2,29(2)
S1	12 <i>c</i>	1/3	2/3	0,2453(3)	2,29(2)
S2	36 <i>f</i>	0,0383(5)	0,2389(4)	0,1863(1)	2,29(2)
CeSm _{0,75} Er _{0,25} PbSi ₂ S ₈					
M7	18 <i>e</i>	0,31988(10)	0,31988(10)	1/4	2,52(2)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{iso} \times 10^{-2} \text{ (нм}^2\text{)}$
Si	12c	1/3	2/3	0,3255(3)	2,52(2)
S1	12c	1/3	2/3	0,2454(3)	2,52(2)
S2	36f	0,0353(4)	0,2414(3)	0,1856(1)	2,52(2)
PrSm_{0,25}Er_{0,75}PbSi₂S₈					
M8	18e	0,32010(8)	0,32010(8)	1/4	2,66(1)
Si	12c	1/3	2/3	0,3240(2)	2,66(1)
S1	12c	1/3	2/3	0,2434(2)	2,66(1)
S2	36f	0,0353(4)	0,2414(3)	0,18666(8)	2,66(1)

Міжатомні відстані $\delta(M6 - S)$, $\delta(M7 - S)$, $\delta(M8 - S)$ і $\delta(Si - S)$ у структурі халькогенідних фаз

Таблиця 5.12

Експериментальні значення міжатомних віддалей δ (нм) у структурі сульфідів

LaSm_{0,25}Er_{0,75}PbSi₂S₈, CeSm_{0,75}Er_{0,25}PbSi₂S₈ і PrSm_{0,25}Er_{0,75}PbSi₂S₈

АТОМИ	δ , нм	АТОМИ	δ , нм	АТОМИ	δ , нм
LaSm _{0,25} Er _{0,75} PbSi ₂ S ₈		CeSm _{0,75} Er _{0,25} PbSi ₂ S ₈		PrSm _{0,25} Er _{0,75} PbSi ₂ S ₈	
M6 – 2S2	0,2811(4)	M7 – 2S2	0,2841(3)	M8 – 2S2	0,2823(3)
– 2S2	0,2951(3)	– 2S2	0,2923(3)	– 2S2	0,2929(2)
– 2S1	0,3038(1)	– 2S1	0,30407(9)	– 2S1	0,30329(8)
– 2S2	0,3294(4)	– 2S2	0,3282(3)	– 2S2	0,3250(3)
Si – 1S1	0,2086(11)	Si – 1S1	0,2118(9)	Si – 1S1	0,2121(7)
– 3S2	0,2126(5)	– 3S2	0,2137(4)	– 3S2	0,2159(3)

Міжатомні відстані $\delta(M6 - S)_{min}$, $\delta(M7 - S)_{min}$ і $\delta(M8 - S)_{min}$ є меншими за $\delta(M - S)_{min}$ для вихідних халькогенідів La₂PbSi₂S₈ (0,2880 нм), Ce₂PbSi₂S₈ (0,2860 нм) Pr₂PbSi₂S₈ (0,2841 нм). Це пов'язано із розмірним фактором, а саме із меншими іонними радіусами самарію та ербію в порівнянні із лантаном.

5.2. Висновки до Розділу 5

1. Вперше синтезовано та рентгенівськими методами порошку та монокристала вивчено кристалічну структуру двадцяти восьми халькогенідів $\text{LaRPbSi}_2\text{S}_8$ ($R - \text{Ce, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$), $\text{CeRPbSi}_2\text{S}_8$ ($R - \text{Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$), $\text{PrRPbSi}_2\text{S}_8$ ($R - \text{Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$), $\text{La}_{1,2}\text{Tb}_{0,4}\text{Er}_{0,4}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,2}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{0,67}\text{Tb}_{0,67}\text{Er}_{0,67}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{0,6}\text{Tb}_{1,2}\text{Er}_{0,2}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{0,9}\text{Er}_{0,9}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{LaSm}_{0,25}\text{Er}_{0,75}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{CeSm}_{0,75}\text{Er}_{0,25}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{PrSm}_{0,25}\text{Er}_{0,75}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, у структуру яких “вмонтовано” атоми різних РЗМ.
2. На основі проведених розрахунків координат атомів, їх теплових параметрів і міжатомних віддалей, а також їх аналізу, встановлено приналежність кристалічної структури синтезованих багатокомпонентних сульфідів до структурного типу $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (СП $hR78$; ПГ $R-3c$).
3. Експериментально обґрунтовано, що кристалічну структуру халькогенідів $\text{RR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{RR}'\text{R}''\text{PbSi}_2\text{S}_8$ можна цілеспрямовно формувати шляхом заповнення ПСТ $18e$ у структурі $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ атомами різних РЗМ. Це дає можливість синтезувати халькогеніди із наперед заданими структурними параметрами.
4. Для окремих складів твердих розчинів $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($R' - \text{Tb, Y, Er}$) встановлено існування взаємозв'язку між напівшириною характеристичних смуг в раманівських спектрах з величинами, що дорівнюють різниці іонних радіусів двох РЗМ, які входять до складу кожної з халькогенідних фаз.
5. Існування за температури 770 K рядів неперервних твердих розчинів $\text{La}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($R' - \text{Y, Ho}$ або Er), вихідними компонентами яких є сульфід $\text{Y}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($0,5$ “ $\text{Y}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$ ” + $0,5 \text{ Pb}_2\text{SiS}_4$), $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($0,5$ “ $\text{La}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$ ” + $0,5 \text{ Pb}_2\text{SiS}_4$), $\text{Ho}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($0,5$ “ $\text{Ho}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$ ” + $0,5 \text{ Pb}_2\text{SiS}_4$) і $\text{Er}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($0,5$ “ $\text{Er}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$ ” + $0,5 \text{ Pb}_2\text{SiS}_4$), вказує на можливість утворення сульфідів “ $\text{R}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$ ” ($R - \text{La, Y, Ho, Er}$) за умов використання спеціального обладнання. Підтвердженням цієї гіпотези є те, що авторам нещодавнього

дослідження [269] вдалось синтезувати сульфід $Y_4Si_3S_{12}$ методом високотемпературних газотранспортних реакцій.

6. На основі аналізу температурних залежностей оберненої магнітної сприйнятливості халькогенідів $LaR'PbSi_2S_8$ ($R = Ce, Sm, Tb, Dy, Ho, Er$), $CeR'PbSi_2S_8$ ($R' = Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er$) і $PrR'PbSi_2S_8$ ($R' = Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er$) встановлено, що останні є типовими прамагнетиками.

РОЗДІЛ 6

Системи на основі халькогенідів

R_2Se_3 , R'_2Se_3 , $SiSe_2$ і $SiSe$ ($R, R' - PЗМ$)

6.1. Системи $R_2Se_3 - R'_2Se_3 - SiSe_2 - SiSe$

Взаємодія халькогенідів R_2Se_3 , R'_2Se_3 , $SiSe_2$ і $SiSe$ вивчалась у потрійних системах $YLaSe_3 - SiSe_2 - SiSe$ (**a**) та $YPrSe_3 - SiSe_2 - SiSe$ (**b**) за температури 770 К. Зазначені системи представляють собою один із можливих перерізів концентраційних тетраедрів $Y_2Se_3 - La_2Se_3 - SiSe_2 - SiSe$ та $Y_2Se_3 - Pr_2Se_3 - SiSe_2 - SiSe$. У системах (**a**) і (**b**) при співвідношенні вихідних компонентів 6 : 3 : 4 (рис. 6.1) утворюються селеніди $Y_{1,5}La_{1,5}Si^{IV}_{0,75}Si^{II}Se_7$ і $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si^{IV}_{0,75}Si^{II}Se_7$ [270 -273].

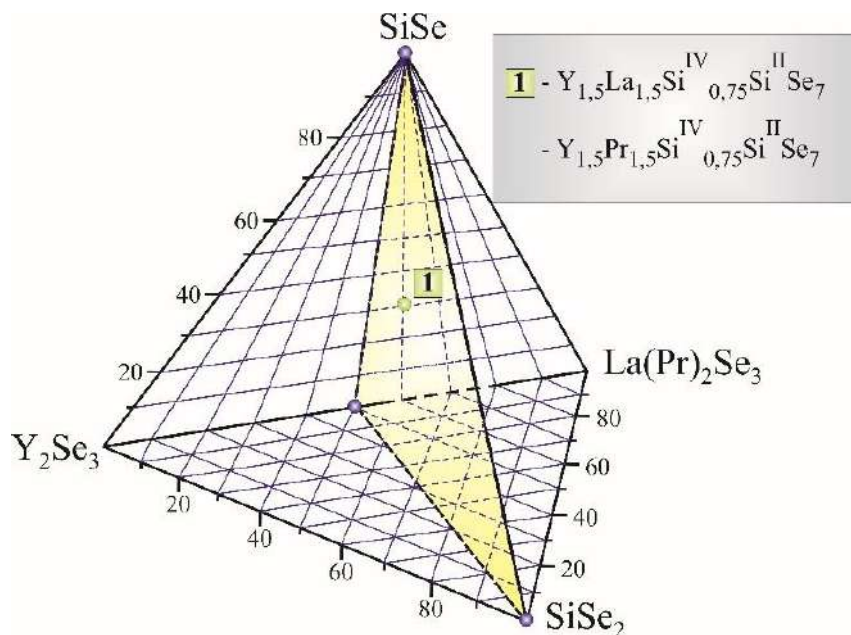
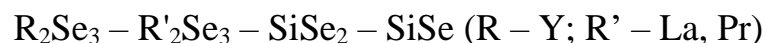


Рисунок 6.1. Концентраційний тетраедр селенідних систем



6.1.1. Кристалічна структура $Y_{1,5}R'_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ ($R' - La, Pr$) та її особливості

Дифрактограми тетраарних селенідів $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ і $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ (Додаток И) проіндексовані у гексагональній сингонії у моделі СТ $Pr_3Si_{1,25}Se_7$ (СП $hP23$; ПГ $P6_3$).

У структурі селенідів $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ (рис. 6.2) і $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ атоми статистичних сумішей (0,5 Y + 0,5 La) і (0,5 Y + 0,5 Pr), займаючи положення атомів празеодиму у сполучі $Pr_3Si_{1,25}Se_7$, координують по вісім атомів селену.

Атоми Si займають положення двох правильні систем точок $2a$ (Si(II), КЗП = 1,0) та $2b$ (Si(IV), КЗП = 0,75).

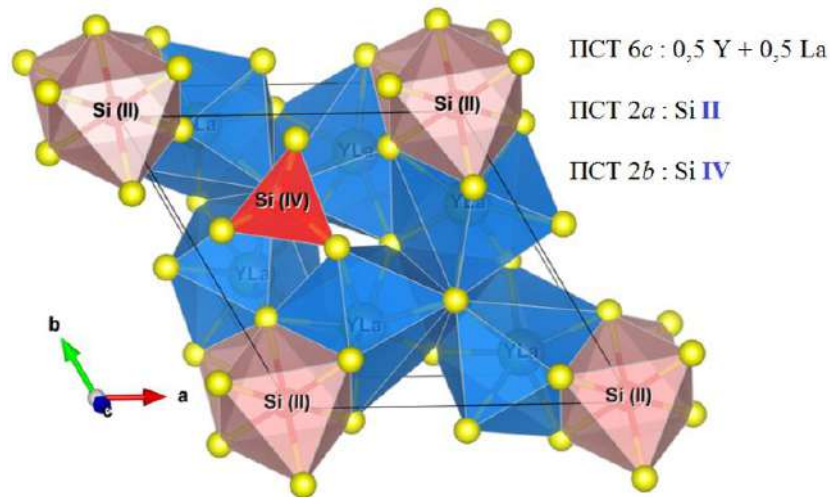


Рисунок 6.2. Елементарна комірка та координаційне оточення атомів у структурі $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$

Відстані між атомами M {0,5 Y + 0,5 La} та селену у структурі $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ знаходяться в межах від $\delta(M-Se)_{\min} = 0,2981(2)$ нм до $\delta(M-Se)_{\max} = 0,3240(4)$ нм. Відстані між атомами силіцію та селену в тетраедрах $[Si1\ 1Se_3\ 3Se_2]$ становлять від $\delta(Si1-Se)_{\min} = 0,2193(10)$ нм до $\delta(Si1-Se)_{\max} = 0,2290(4)$ нм. Відстані між атомами силіцію та селену в октаедрах $[Si2\ 6Se_1]$ становлять від $\delta(Si2-Se)_{\min} = 0,2740(9)$ нм до $\delta(Si2-Se)_{\max} = 0,2911(11)$ нм. Координати і теплові параметри атомів у структурі $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ представлено в таблиці 6.1.

Таблиця 6.1

Координати і теплові параметри атомів у структурі $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$B_{iso} \times 10^2$ (нм ²)
Y	6c	0,5	0,1296(1)	0,3591(1)	0,0357(4)	1,47(5)
La	6c	0,5	0,1296(1)	0,3591(1)	0,0357(4)	1,47(5)

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{изо}} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$
Si1	$2b$	0,75	1/3	2/3	0,6182(15)	1,8(3)
Si2	$2a$	1,0	0	0	-0,204(3)	0,5(2)
Se1	$6c$	1,0	0,2573(2)	0,1645(2)	0,0193(5)	2,01(8)
Se2	$6c$	1,0	0,5215(2)	0,1080(2)	0,2714(4)	1,40(7)
Se3	$2b$	1,0	1/3	2/3	0,2525(6)	1,19(8)

У структурі селеніду $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ відстані між атомами М {0,5 Y + 0,5 Pr} та селену знаходяться в межах від $\delta(M-Se)_{\text{min}} = 0,2950(3)$ нм до $\delta(M-Se)_{\text{max}} = 0,3247(3)$ нм. Відстані між атомами силіцію та селену в тетраедрах [Si1 1Se₃3Se₂] становлять від $\delta(Si1-Se)_{\text{min}} = 0,2193(10)$ нм до $\delta(Si1-Se)_{\text{max}} = 0,2290(4)$ нм. Відстані між атомами силіцію та селену в октаедрах [Si2 6Se₁] становлять від $\delta(Si2-Se)_{\text{min}} = 0,2772(10)$ нм до $\delta(Si2-Se)_{\text{max}} = 0,2849(11)$ нм. Координати і теплові параметри атомів у структурі $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ представлено в таблиці 6.2.

Таблиця 6.2

Координати і теплові параметри атомів у структурі $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{изо}} \times 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$
Y	$6c$	0,5	0,1297(1)	0,3591(1)	0,0336(4)	0,58(2)
Pr	$6c$	0,5	0,1297(1)	0,3591(1)	0,0336(4)	0,58(2)
Si1	$2b$	0,75	1/3	2/3	0,614(2)	0,3(4)
Si2	$2a$	1,0	0	0	-0,204(3)	0,7(2)
Se1	$6c$	1,0	0,2583(2)	0,1649(2)	0,0183(5)	1,17(4)
Se2	$6c$	1,0	0,5210(2)	0,1072(2)	0,2686(4)	0,56(4)
Se3	$2b$	1,0	1/3	2/3	0,2505(6)	0,72(7)

Аналіз кристалохімічних складів синтезованих селенідів (надлишок позитивного заряду) дає підстави стверджувати про наявність у їх структурі атомів

силіцію з нижчим ступенем окиснення або про існування катіон-катіонних пар $\delta(\text{Si}-\text{Si})$. Такі пари можуть існувати за умови, що $\delta(\text{Si}-\text{Si}) \leq 0,240$ нм ($\text{Na}_4\text{PbSi}_2\text{Se}_6$ [274], $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Se}_6$ [275] і ін.), (рис. 6.3).

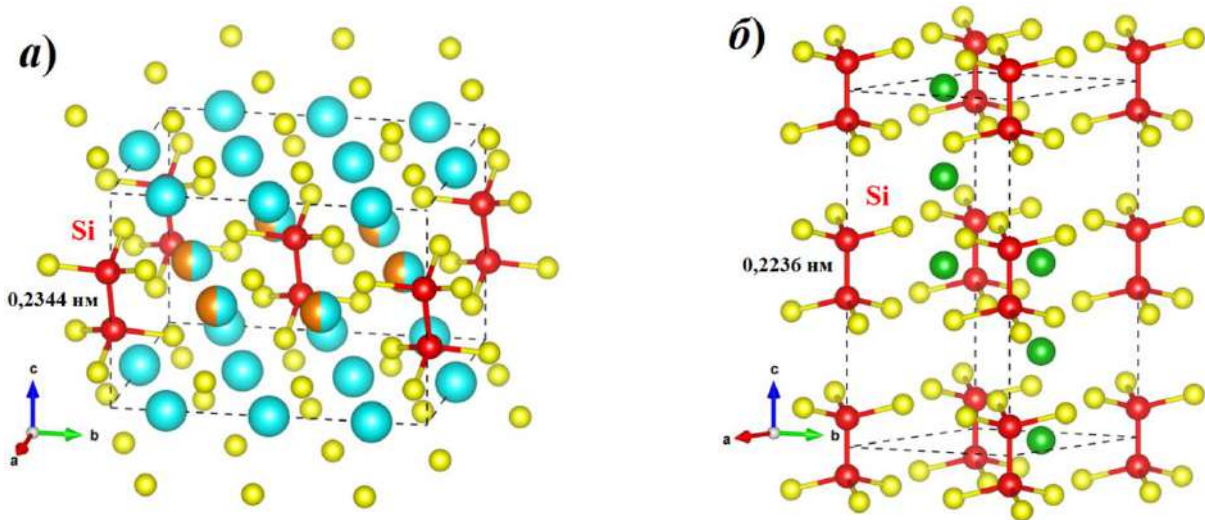


Рисунок 6.3. Катіон-катіонні пари у структурі сполук $\text{Na}_4\text{PbSi}_2\text{Se}_6$ (ПГ $C2/m$, (а)) і $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Se}_6$ (ПГ $P3-1c$), (б))

Величини міжатомних віддалей $\delta(\text{Si}-\text{Si})_{\text{min}}$ у досліджених структурах становлять 0,2999 нм (для $\text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$) та 0,2984 нм (для $\text{Y}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$) і є більшими за 0,240 нм, а отже, такі пари не утворюються,

6.1.2. Квантово-хімічне моделювання структури $\text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$

Із метою підтвердження гіпотези про існування у структурі селеніду $\text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$ атомів силіцію із двома валентними станами (II і IV) проведено квантово-хімічний розрахунок рівноважної просторової будови зарядово-стехіометричних молекулярних моделей [276]. Для спрощення розрахунків вважали, що усі атоми статистичної суміші ($0,5 \text{ Y} + 0,5 \text{ La}$) є атомами ітрію.

Згідно цих розрахунків, структуру селеніду $\text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$ можна розглядати як таку, що сформована РЗМ-селеновими трубками (рис. 6.4), всередині яких розміщуються атоми Si (II) (в октаедрах) або атоми Si (IV) (в тетраедрах); трубки сполучені між собою атомами статистичної суміші ($0,5 \text{ Y} + 0,5 \text{ La}$).

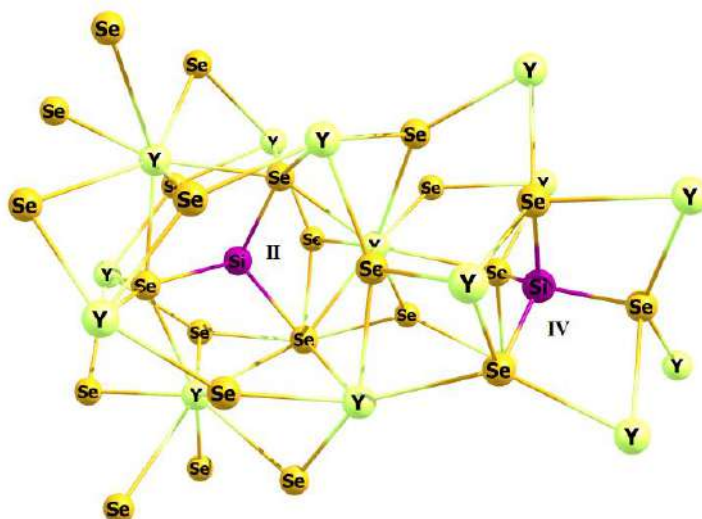


Рисунок 6.4. Розташування атомів в комірці змішаного селеносилікату

Окремо були здійснені квантовохімічні розрахунки рівноважної просторової будови зарядово-стехіометричних молекулярних моделей окремих фрагментів кристалічної структури змішаного селеносилікату, що включають центральні атоми силіцію (IV) (рис. 6.5 а – $Y_{12}SiSe_{20}$), атоми ітрію (рис. 6.5 б – Y_8Se_{12}) та атоми силіцію (II) (рис. 6.5 в – $Y_{18}H_2Si_{10}Se_{38}$). У фрагменті $Y_{18}H_2Si_{10}Se_{38}$ атоми Гідрогену імітують $\frac{1}{4}$ атома Силіцію в тетраедричному оточенні.

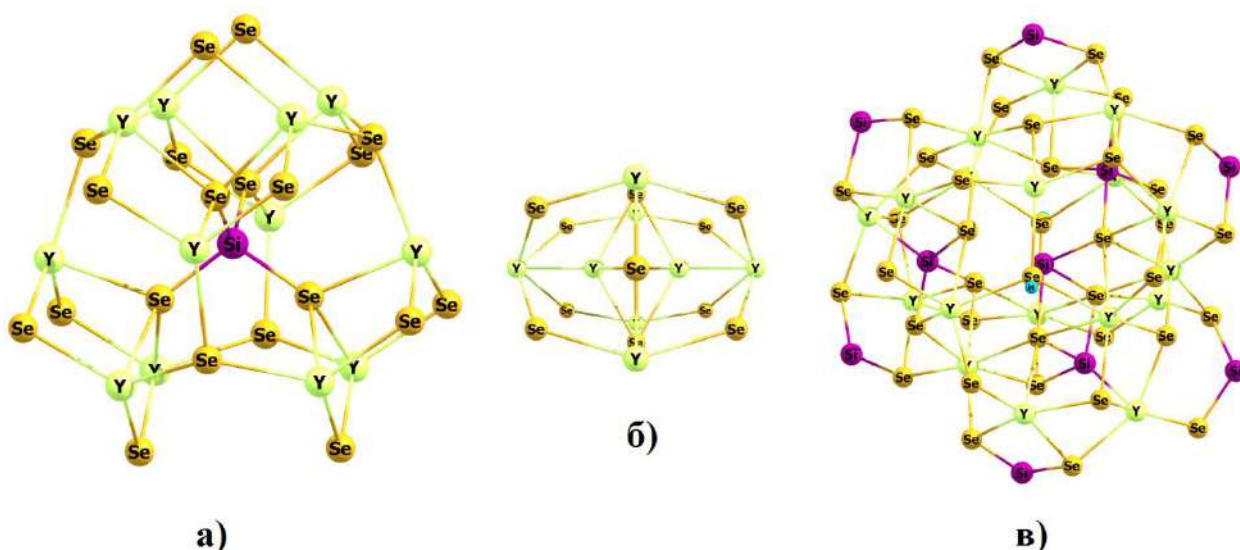


Рисунок 6.5. Будова зарядово-стехіометричних молекулярних моделей окремих фрагментів кристалічної структури селеніду $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$

Результати моделювання структури селеніду $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ добре узгоджуються із результатами кристалографічного розрахунку міжатомних віддалей (табл. 6.3).

Таблиця 6.3

Міжатомні відстані у структурі селеніду $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$

АТОМИ		δ^* , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
М	– Se1	0,2981(2)	8	М	– Se1	0,3040(4)	8
	– Se1	0,2982(2)			– Se1	0,3040(4)	
	– Se2	0,2988(2)			– Se2	0,3040(4)	
	– Se1	0,3052(4)			– Se1	0,3040(4)	
	– Se2	0,3057(2)			– Se2	0,3228(4)	
	– Se3	0,3153(2)			– Se3	0,3228(4)	
	– Se2	0,3181(2)			– Se2	0,3228(4)	
	– Se1	0,3240(4)			– Se1	0,3228(4)	
Si(IV)	– 1Se3	0,2193(10)	4	Si(IV)	– 1Se3	0,2269(4)	4
	– 1Se2	0,2290(4)			– 1Se2	0,2269(4)	
	– 1Se2	0,2290(4)			– 1Se2	0,2269(4)	
	– 1Se2	0,2290(4)			– 1Se2	0,2269(4)	
Si (II)	– 1Se1	0,2740(9)	6	Si (II)	– 1Se1	0,2675(4)	6
	– 1Se1	0,2740(9)			– 1Se1	0,2675(4)	
	– 1Se1	0,2740(9)			– 1Se1	0,2788(4)	
	– 1Se1	0,2911(11)			– 1Se1	0,2814(4)	
	– 1Se1	0,2911(11)			– 1Se1	0,3078(4)	
	– 1Se1	0,2911(11)			– 1Se1	0,3290(4)	

М – 0,5 Y + 0,5 La; * – кристалографічні розрахунки; ** – квантово-хімічне моделювання.

За результатами квантово-хімічних розрахунків встановлено, що у тетрадрах $[\text{Si}^{\text{IV}} 4\text{Se}]$ атом Si з атомами Se утворює порівняно короткі, переважно ковалентні зв'язки, тоді як в октадрах $[\text{Si}^{\text{II}} 6\text{Se}]$ величини довжин зв'язків $\delta(\text{Si} - \text{Se})$ значно більші і мають переважно іонний характер.

6.2. Висновки до Розділу 6

1. Вперше синтезовано та рентгенівським методом порошку вивчено кристалічну структуру 2 селенідів $\text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$ і $\text{Y}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$, які є продуктом взаємодії компонентів у потрійних системах: $\text{YLaSe}_3 - \text{SiSe}_2 - \text{SiSe}$ та $\text{YPrSe}_3 - \text{SiSe}_2 - \text{SiSe}$, відповідно.
2. На основі аналізу експериментальних даних встановлено приналежність кристалічної структури синтезованих селенідів до структурного типу $\text{Pr}_3\text{Si}_{1,25}\text{Se}_7$ (СП $hP23$; ПГ $P6_3$). Кристалічні структури $\text{Y}_{1,5}\text{La}(\text{Pr})_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$ формуються шляхом ізовалентного заміщення атомів празеодиму в ПСТ $6c$ атомами статистичних сумішей $M \{0,5 \text{Y} + 0,5 \text{La}\}$ або $M \{0,5 \text{Y} + 0,5 \text{Pr}\}$.
3. На основі квантово-хімічних розрахунків рівноважної просторової будови зарядово-стехіометричних молекулярних моделей обґрунтовано існування у структурі змішаних селеносилікатів атомів силіцію із двома валентними станами (II і IV).

РОЗДІЛ 7

Системи на основі халькогенідів R_2X_3 , R'_2X_3 і GeX_2

(R, R' – РЗМ; X – S, Se)

7.1. Системи $R_2S_3 - R'_2S_3 - GeS_2$

Системи $R_2S_3 - R'_2S_3 - GeS_2$ (R – La; R' – Tb, Dy, Y, Ho, Er) представляють собою один із можливих перерізів концентраційного тетраедра R – R' – Ge – S (рис. 7.1). Взаємодія компонентів у цих системах за температури 770 К супроводжується утворенням твердих розчинів [277 -279] значної протяжності на основі тернарної сполуки $La_4Ge_3S_{12}$ (СТ власний, ПГ R-3с, [85]).

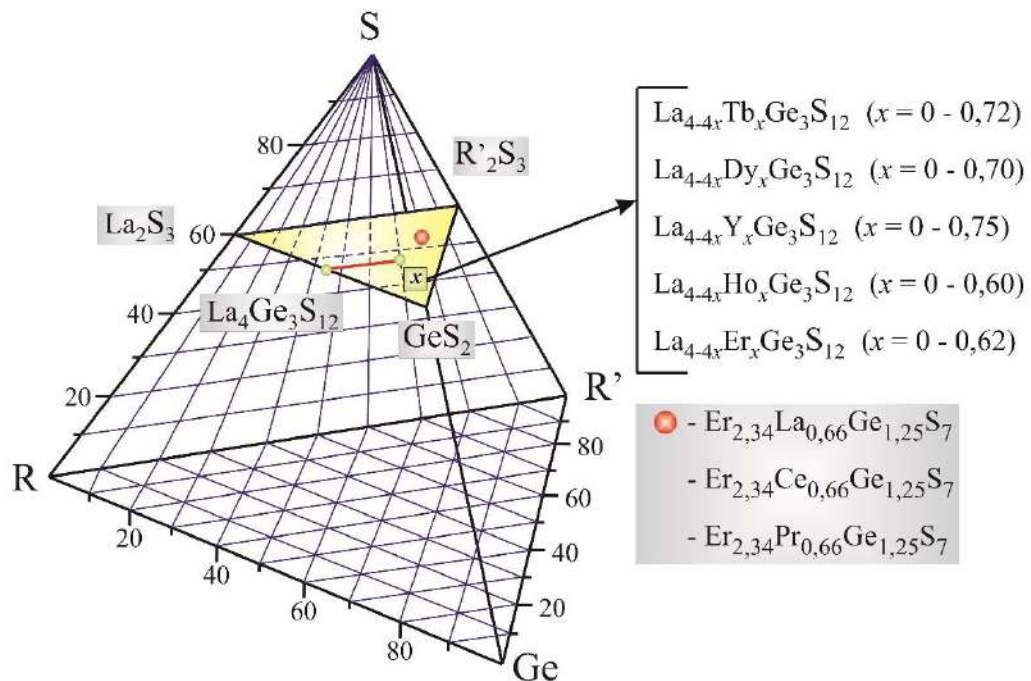


Рис. 7.1. Концентраційний тетраедр сульфідної системи

R – R' – Ge – S (R – La; R' – Tb, Dy, Y, Ho, Er)

Тверді розчини $La_{4-4x}R'_xGe_3S_{12}$ утворюється шляхом заміщення атомів лантану атомами тербію, диспрозію, ітрію, гольмію та ербію з меншим радіусом [280]: $r_{La^{+3}}/r_{Tb^{+3}} = 1,11$ (для КЧ = 8); $r_{La^{+3}}/r_{Dy^{+3}} = 1,10$ (для КЧ = 9); $r_{La^{+3}}/r_{Dy^{+3}} = 1,11$ (для КЧ = 8), $r_{La^{+3}}/r_{Dy^{+3}} = 1,11$ (для КЧ = 9); $r_{La^{+3}}/r_{Y^{+3}} = 1,12$ (для КЧ = 8), $r_{La^{+3}}/r_{Y^{+3}} = 1,11$ (для КЧ = 9); $r_{La^{+3}}/r_{Ho^{+3}} = 1,13$ (для КЧ = 8), $r_{La^{+3}}/r_{Ho^{+3}} = 1,12$ (для КЧ = 9); $(r_{La^{+3}}/r_{Er^{+3}} = 1,14$ (для КЧ = 8); $r_{La^{+3}}/r_{Er^{+3}} = 1,13$ (для КЧ = 9).

Зміну параметрів елементарних комірок в межах твердих розчинів проілюстровано на (рис. 7.2 - 7.6), значення параметрів елементарних комірок для окремих складів твердих розчинів представлено у (табл. 7.1).

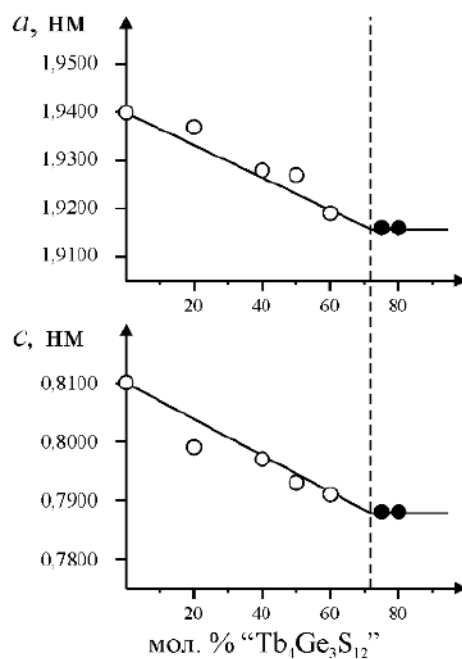


Рис. 7.2. Зміна параметрів елементарної комірки в межах твердого розчину $\text{La}_{4-4x}\text{Tb}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0 - 0,72$)

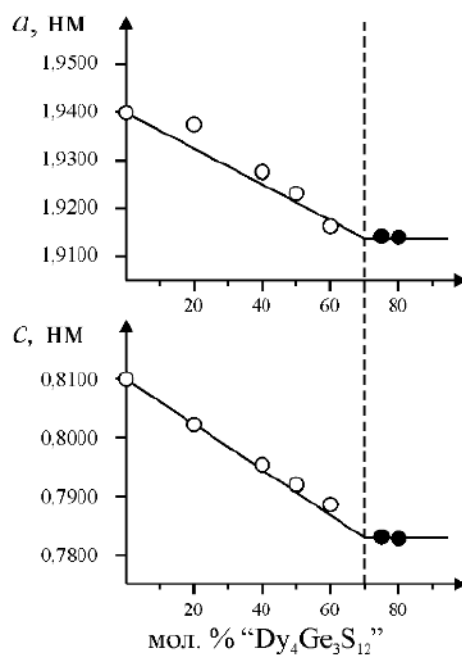


Рис. 7.3. Зміна параметрів елементарної комірки в межах твердого розчину $\text{La}_{4-4x}\text{Dy}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0 - 0,70$)

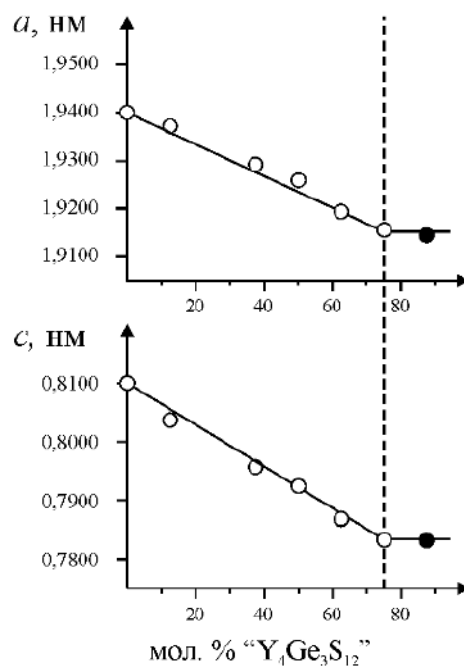


Рис. 7.4. Зміна параметрів елементарної комірки в межах твердого розчину $La_{4-4x}Y_{4x}Ge_3S_{12}$ ($x = 0 - 0,75$)

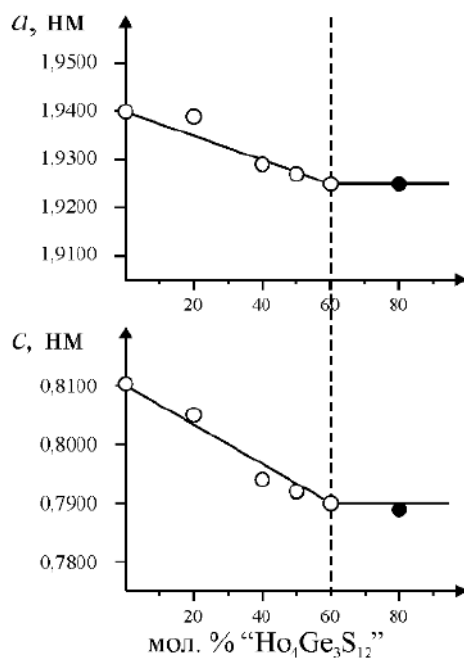


Рис. 7.5. Зміна параметрів елементарної комірки в межах твердого розчину $La_{4-4x}Ho_{4x}Ge_3S_{12}$ ($x = 0 - 0,60$)

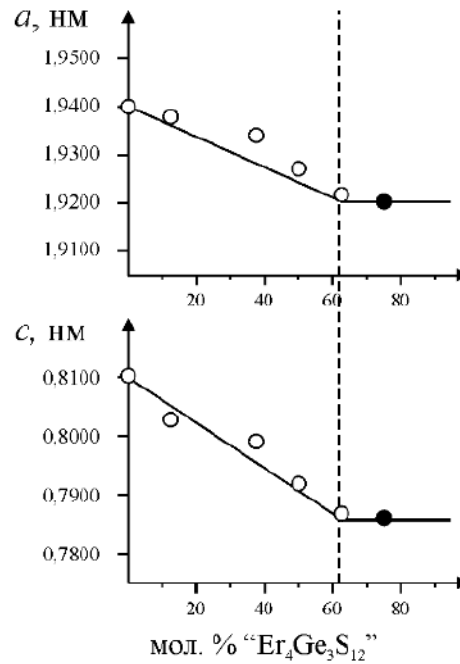


Рис. 7.6. Зміна параметрів елементарної комірки в межах твердого розчину $\text{La}_{4-4x}\text{Er}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0 - 0,62$)

Найширші межі зміни параметрів елементарної комірки спостерігаються для твердого розчину $\text{La}_{4-4x}\text{Dy}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0 \div 0,70$): параметр a зменшується від 1,9400 нм до 1,9137 нм ($\Delta a = \mathbf{0,0263}$), параметр c зменшується від 0,8100 нм до 0,7829 нм ($\Delta c = \mathbf{0,0271}$), об'єм елементарної комірки зменшується від 2,6400 нм³ до 2,4847 нм³ ($\Delta V = \mathbf{0,1553}$).

Таблиця 7.1

Параметри елементарних комірок

для окремих складів розчинів $\text{La}_{4-4x}\text{R}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (R – Tb, Dy, Y, Ho, Er)

Склад фази	a , нм	Δa , нм	c , нм	Δc , нм	V , нм ³	ΔV , нм ³
$\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$	1,9400	–	0,8100	–	2,6400	–
$\text{La}_{4-4x}\text{Tb}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0,72$)	1,9157	0,0243	0,7878	0,0222	2,5035	0,1365
$\text{La}_{4-4x}\text{Dy}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0,70$)	1,9137	0,0263	0,7829	0,0271	2,4847	0,1553
$\text{La}_{4-4x}\text{Y}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0,75$)	1,9152	0,0248	0,7834	0,0266	2,4886	0,1514
$\text{La}_{4-4x}\text{Ho}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0,60$)	1,9149	0,0251	0,7900	0,0200	2,5366	0,1034
$\text{La}_{4-4x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0,62$)	1,9203	0,0197	0,7858	0,0242	2,5117	0,1283

7.1.1. Ізотермічні перерізи $Y(Er)_2S_3 - La(Pr)_2S_3 - GeS_2$

Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $Y_2S_3 - La_2S_3 - GeS_2$ [277], $Y_2S_3 - Pr_2S_3 - GeS_2$ [281], $Er_2S_3 - La_2S_3 - GeS_2$ (вивчалась частково) [282] і $Er_2S_3 - Pr_2S_3 - GeS_2$ [283], [284] за температури 770 К представлено на рисунках 7.7 - 7.10. Характер фазових рівноваг у зазначених системах зумовлений існуванням потрійних сполук у відповідних квазібінарних системах, утворенням твердих розчинів $La_{4-4x}Y_{4x}Ge_3S_{12}$ ($x = 0 - 0,75$), $La_{4-4x}Er_{4x}Ge_3S_{12}$ ($x = 0,62$) та тетрарних сполук $Er_{2,34}La_{0,66}Ge_{1,28}S_7$ і $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$.

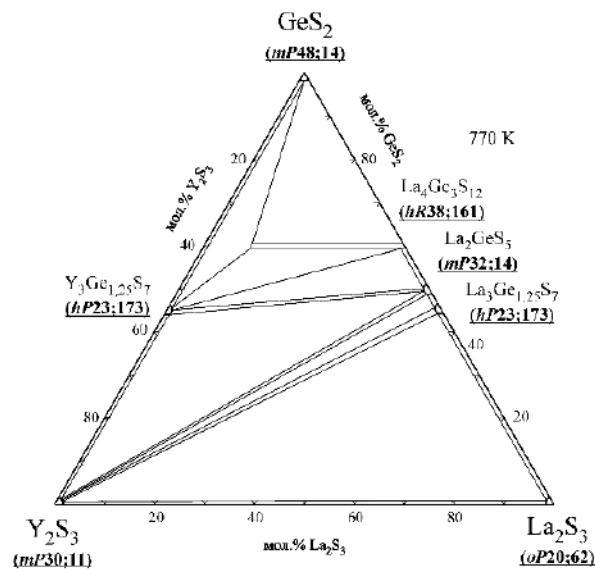


Рисунок 7.7. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Y_2S_3 - La_2S_3 - GeS_2$

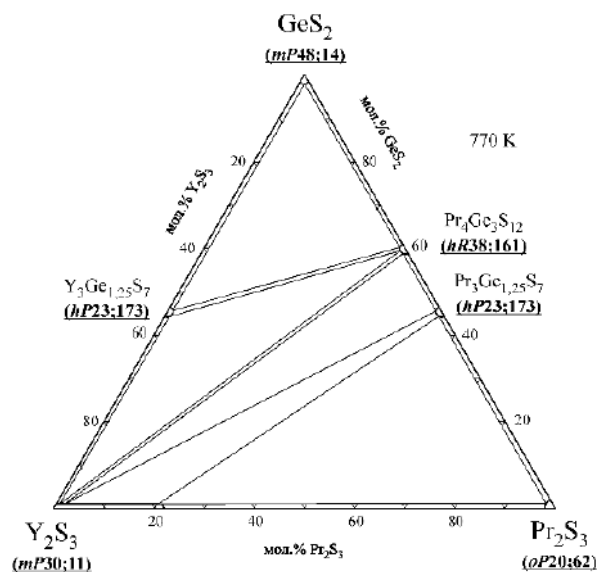


Рисунок 7.8. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Y_2S_3 - Pr_2S_3 - GeS_2$

Переріз $Y_2S_3 - La_2S_3 - GeS_2$ характеризується утворення двофазних областей: $\{GeS_2$ (СП *mP48;14*) + $La_{4-4x}Y_{4x}Ge_3S_{12}$ ($x = 0,75$) (СП *hR38;191*) $\}$, $\{Y_2S_3$ (СП *mP30;11*) + La_2GeS_5 (СП *mP32;14*) $\}$, $\{Y_2S_3$ (СП *mP30;11*) + $La_3Ge_{1,25}S_7$ (СП *hP23;173*) $\}$, $\{Y_3Ge_{1,25}S_7$ (СП *hP23;173*) + La_2GeS_5 (СП *mP32;14*) $\}$ і $\{Y_3Ge_{1,25}S_7$ (СП *hP23;173*) + $La_{4-4x}Y_{4x}Ge_3S_{12}$ ($x = 0,75$) (СП *hR38;191*) $\}$.

Переріз $Y_2S_3 - Pr_2S_3 - GeS_2$ характеризується утворення двофазних областей $\{Y_2S_3$ (СП *mP30;11*) + $Pr_4Ge_3S_{12}$ (СП *hR38;161*) $\}$, $\{Y_2S_3$ (СП *mP30;11*) + $Pr_3Ge_{1,25}S_7$ (СП *hP23;173*) $\}$ і $\{Y_3Ge_{1,25}S_7$ (СП *hP23;173*) + $Pr_4Ge_3S_{12}$ (СП *hR38;161*) $\}$.

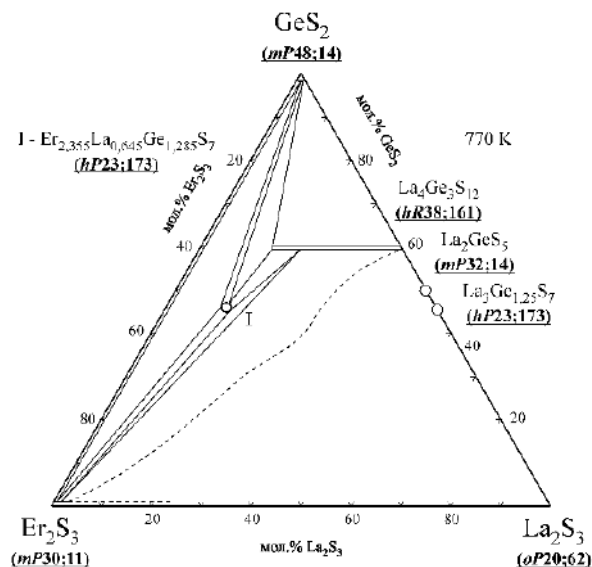


Рисунок 7.9. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Er_2S_3 - La_2S_3 - GeS_2$

За умов експерименту $Er_{2,34}La_{0,66}Ge_{1,28}S_7$ (СП *hP23;173*) у системі $Er_2S_3 - La_2S_3 - GeS_2$ перебуває в стані термодинамічної рівноваги із бінарними халькогенідами GeS_2 (СП *mP48;14*) і Er_2S_3 (СП *mP30;11*), а також із твердим розчином на основі $La_{4-4x}Er_{4x}Ge_3S_{12}$ ($x = 0,50 - 0,62$).

Переріз $Er_2S_3 - Pr_2S_3 - GeS_2$ характеризується утворення двофазних областей за участю тернарної сполуки $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$: $\{Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$ (СП *hP23;173*) + GeS_2 (СП *mP48;14*) $\}$, $\{Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$ (СП *hP23;173*) + Er_2S_3 (СП *mP30;11*) $\}$, $\{Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$ (СП *hP23;173*) + $Pr_4Ge_3S_{12}$ (СП *hR38;161*) $\}$, а

також двофазних областей: $\{\text{Er}_2\text{S}_3$ (СП $mP30;11$) + $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (СП $hR38;161\}$ і $\{\text{Er}_2\text{S}_3$ (СП $mP30;11$) + $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СП $hP23;173\}$.

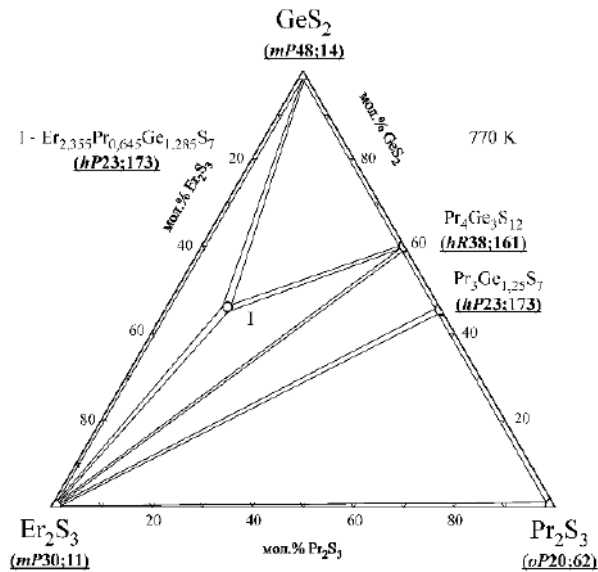


Рисунок 7.10. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

7.1.2. Кристалічна структура $\text{La}_{4-4x}\text{R}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($\text{R} - \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$)

Кристалічна структура окремих складів твердих розчинів $\text{R}_{4x}\text{La}_{4-4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (таблиця 7.2) вивчена методом рентгенівської дифракції монокристала (для $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ і $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$) та методом рентгенівської дифракції порошку (для $\text{La}_2\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{S}_{12}$).

Деталі експерименту, параметри зміщення атомів уточнені в анізотропному наближенні для $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ і $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ та міжатомні відстані наведені у Додатку М.

Таблиця 7.2

Параметри елементарних комірок

окремих складів твердих розчинів $\text{La}_{4-4x}\text{R}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($\text{R} - \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$)

Сполука	Метод		Параметри комірки, нм		
	⊗ (п)	⊕ (м)	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм
$\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$		⊕ (м)	1,92627(5)	1,92627(5)	0,79263(2)
$\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$		⊕ (м)	1,92868(5)	1,92868(5)	0,79498(2)

Сполука	Метод		Параметри комірки, нм		
	⊗ (п)	⊕ (м)	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм
La ₂ Y ₂ Ge ₃ S ₁₂	⊗ (п)		1,92587(9)	1,92587(9)	0,79121(5)
La _{2,25} Ho _{1,75} Ge ₃ S ₁₂		⊕ (м)	1,92448(6)	1,92448(6)	0,79096(4)
La _{2,16} Er _{1,84} Ge ₃ S ₁₂		⊕ (м)	1,92165(4)	1,92165(4)	0,78757(2)

⊗ (п) – метод порошку; ⊕ (м) – метод монокристалу.

Структура твердих розчинів La_{4-4x}Tb_xGe₃S₁₂ ($x = 0 - 0,72$), La_{4-4x}Dy_{4x}Ge₃S₁₂ ($x = 0 - 0,70$), La_{4-4x}Y_{4x}Ge₃S₁₂ ($x = 0 - 0,75$), La_{4-4x}Ho_{4x}Ge₃S₁₂ ($x = 0 - 0,60$) і La_{4-4x}Er_{4x}Ge₃S₁₂ ($x = 0 - 0,62$) є похідною від структури сполуки La₄Ge₃S₁₂ (СТ власний; СП *hR38*; ПГ *R3c*). У їх структурі (рис. 7.11) ПСТ 6*a* і одна із ПСТ 18*b* заповнені атомами статистичних сумішей M1 (R + La) і M2 (La + R), відповідно.

Статистичні суміші M1 (ПСТ 6*a*) вирізняються більшим вмістом атомів R (R – Tb, Dy, Y, Ho або Er), а статистичні суміші M2 (ПСТ 18*b*) – більшим вмістом атомів La. Атоми цих сумішей з атомами сульфуру формують два види поліедрів: тригональні призми [M1 9S] з трьома додатковими атомами і тригональні призми [M2 8S] з двома додатковими атомами. Для атомів Ge характерним є тетраедричне оточення. Координати і теплові параметри атомів у структурі халькогенідів La_{2,02}Tb_{1,98}Ge₃S₁₂, La_{2,64}Dy_{1,36}Ge₃S₁₂, La₂Y₂Ge₃S₁₂, La_{2,25}Ho_{1,75}Ge₃S₁₂ і La_{2,16}Er_{1,84}Ge₃S₁₂ наведені в табл. 7.3 і табл. 7.4.

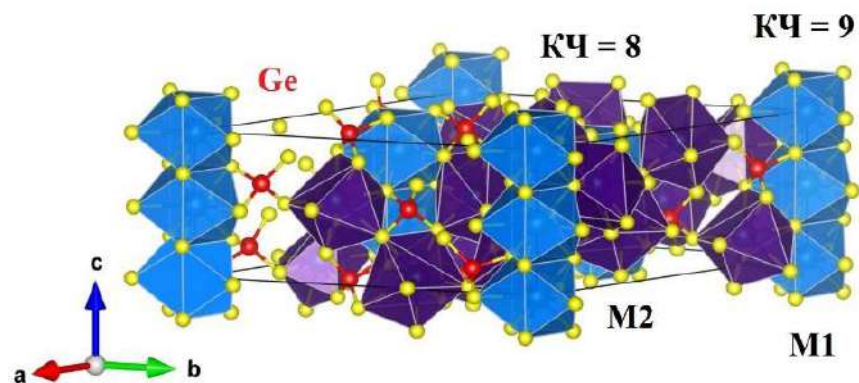


Рисунок 7.11. Координаційні поліедри M1 – (0,80 Er + 0,20 La) та M2 – (0,65 La + 0,35 Er) у структурі сульфїду La_{2,16}Er_{1,84}Ge₃S₁₂

Таблиця 7.3

Координати і теплові параметри атомів у структурах халькогенідів

 $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ і $\text{La}_2\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

	$\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$	$\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$	$\text{La}_2\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{S}_{12}$
M1 $6a$ (0, 0, 0)	0,87 Tb + 0,13 La	0,65 Dy + 0,35 La	0,91 Y + 0,09 La
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,01507(16)	0,01332(19)	
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			0,61(6)
M2 $18b$ (x, y, z)	0,63 La + 0,37 Tb	0,76 La + 0,24 Dy	0,63 La + 0,37 Y
x	0,23214(2)	0,23180(2)	0,0046(2)
y	0,00481(2)	0,00440(2)	0,2302(1)
z	0,29107(5)	0,29217(5)	0,2083(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,01602(10)	0,01431(11)	
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			0,38(3)
Ge $18b$ (x, y, z)			
x	0,18612(3)	0,18617(4)	0,1964(2)
y	0,19854(3)	0,19870(4)	0,1862(2)
z	0,34133(7)	0,34239(8)	0,1638(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,01108(17)	0,01012(19)	
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			0,88(9)
S1 $18b$ (x, y, z)			
x	0,17791(9)	0,17763(11)	0,1581(4)
y	0,28680(8)	0,28681(10)	0,3758(4)
z	0,50334(19)	0,5037(2)	0,1721(11)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0181(3)	0,0167(4)	
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			0,4(2)
S2 $18b$ (x, y, z)			
x	0,05962(9)	0,06020(10)	0,1211(4)
y	0,12026(9)	0,12063(10)	0,0635(4)

	La_{2,02}Tb_{1,98}Ge₃S₁₂	La_{2,64}Dy_{1,36}Ge₃S₁₂	La₂Y₂Ge₃S₁₂
<i>z</i>	0,2509(2)	0,2507(2)	0,2440(9)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0156(3)	0,0143(4)	
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			0,4(3)
S3 18b (<i>x, y, z</i>)			
<i>x</i>	0,20154(9)	0,20135(11)	0,1116(5)
<i>y</i>	0,11378(9)	0,11384(10)	0,2013(4)
<i>z</i>	0,50011(19)	0,5012(2)	1,0048(9)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0162(3)	0,0153(4)	
			0,3(3)
S4 18b (<i>x, y, z</i>)			
<i>x</i>	0,27040(9)	0,27045(10)	0,3928(4)
<i>y</i>	0,27465(9)	0,27455(11)	0,0574(4)
<i>z</i>	0,14436(18)	0,1456(2)	0,1916(10)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0171(3)	0,0154(4)	
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)			1,0(2)

Таблиця 7.4

Координати і теплові параметри атомів у структурах халькогенідів

La_{2,25}Ho_{1,75}Ge₃S₁₂ і La_{2,16}Er_{1,84}Ge₃S₁₂

	La_{2,25}Ho_{1,75}Ge₃S₁₂	La_{2,16}Er_{1,84}Ge₃S₁₂
M1 6a (0, 0, 0)	0,78 Ho + 0,22 La	0,80 Er + 0,20 La
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,01514(17)	0,0156(2)
M2 18b (<i>x, y, z</i>)	0,68 La + 0,32 Ho	0,65 La + 0,35 Er
<i>x</i>	0,00512(2)	0,00561(2)
<i>y</i>	0,23235(2)	0,23269(2)
<i>z</i>	0,20972(4)	0,21091(5)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,01557(10)	0,01575(13)

	La_{2,25}Ho_{1,75}Ge₃S₁₂	La_{2,16}Er_{1,84}Ge₃S₁₂
Ge 18b (x, y, z)		
x	0,19840(3)	0,19819(4)
y	0,18600(4)	0,18583(4)
z	0,15939(7)	0,16050(9)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,01083(17)	0,0106(2)
S1 18b (x, y, z)		
x	0,28676(9)	0,28665(10)
y	0,17798(10)	0,17814(12)
z	-0,0029(19)	-0,0030(3)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0188(4)	0,0197(4)
S2 18b (x, y, z)		
x	0,12012(9)	0,11948(11)
y	0,05927(9)	0,05862(10)
z	0,2489(2)	0,2486(3)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0156(3)	0,0156(4)
S3 18b (x, y, z)		
x	0,11377(9)	0,11378(11)
y	0,20170(10)	0,20200(11)
z	0,00018(18)	0,0004(2)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0164(3)	0,0159(4)
S4 18b (x, y, z)		
x	0,27474(10)	0,27482(11)
y	0,27032(9)	0,27028(11)
z	0,35681(18)	0,3586(2)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0171(4)	0,0174(4)

У структурі La_{2,02}Tb_{1,98}Ge₃S₁₂ відстані між атомами M1 {0,87 Tb + 0,13 La} та сульфуру в тригональних призмах [M1 9S] знаходяться в межах від $\delta(\text{M1-S})_{\text{min}} = 0,28148(16)$ нм до $\delta(\text{M1-S})_{\text{max}} = 0,33714(15)$ нм, відстані між атомами

M2 {0,63 La + 0,37 Tb} та сульфур у в тригональних призмах [M2 8S] знаходяться в межах від $\delta(\text{M2-S})_{\min} = 0,28514(17)$ нм до $\delta(\text{M2-S})_{\max} = 0,35354(17)$ нм.

У структурі $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ відстані між атомами M1 {0,65 Dy + 0,35 La} та сульфур у в тригональних призмах [M1 9S] знаходяться в межах від $\delta(\text{M1-S})_{\min} = 0,28261(17)$ нм до $\delta(\text{M1-S})_{\max} = 0,33727(18)$ нм. Відстані між атомами M2 {0,76 La + 0,24 Dy} та сульфур у в тригональних призмах [M2 8S] знаходяться в межах від $\delta(\text{M2-S})_{\min} = 0,28538(19)$ нм до $\delta(\text{M2-S})_{\max} = 0,3528(2)$ нм.

У структурі $\text{La}_2\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ відстані між атомами M1 {0,91 Y + 0,09 La} та сульфур у в тригональних призмах [M1 9S] знаходяться в межах від $\delta(\text{M1-S})_{\min} = 0,2794(3)$ нм до $\delta(\text{M1-S})_{\max} = 0,3364(2)$ нм. Відстані між атомами M2 {0,63 La + 0,37 Y} та сульфур у в тригональних призмах [M2 8S] знаходяться в межах від $\delta(\text{M2-S})_{\min} = 0,2787(9)$ нм до $\delta(\text{M2-S})_{\max} = 0,3442(9)$ нм.

У структурі $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ відстані між атомами M1 {0,78 Ho + 0,22 La} та сульфур у в тригональних призмах [M1 9S] знаходяться в межах від $\delta(\text{M1-S})_{\min} = 0,28201(16)$ нм до $\delta(\text{M1-S})_{\max} = 0,33708(16)$ нм. Відстані між атомами M2 {0,68 La + 0,32 Ho} та сульфур у в тригональних призмах [M2 8S] знаходяться в межах від $\delta(\text{M2-S})_{\min} = 0,28512(17)$ нм до $\delta(\text{M2-S})_{\max} = 0,35387(19)$ нм.

У структурі $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ відстані між атомами M1 {0,80 Er + 0,20 La} та сульфур у в тригональних призмах [M1 9S] знаходяться в межах від $\delta(\text{M1-S})_{\min} = 0,2791(3)$ нм до $\delta(\text{M1-S})_{\max} = 0,33706(18)$ нм. Відстані між атомами M2 {0,65 La + 0,35 Er} та сульфур у в тригональних призмах [M2 7S] знаходяться в межах від $\delta(\text{M2-S})_{\min} = 0,28772(16)$ нм до $\delta(\text{M2-S})_{\max} = 0,3546(3)$ нм.

Відстані між атомами германію та сульфур у в тетраедрах [Ge 4S] становлять від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,21960(16)$ до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,22472(16)$ нм (для $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,21993(19)$ до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,22456(18)$ нм (для $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,2160(8)$ до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,2303(10)$ нм

(для $\text{La}_2\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{S}_{12}$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,21958(16)$ до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,22461(16)$ нм
 (для $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$), від $\delta(\text{Ge-S})_{\min} = 0,2195(2)$ до $\delta(\text{Ge-S})_{\max} = 0,22466(19)$ нм
 (для $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$).

У таблиці 7.5 наведено параметри (об'єм, ефективне координаційне число та індекс спотворення) тригональних призм [M1 9S] і [M2 8S] у структурі сульфідів $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ і $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$.

Таблиця 7.5

Параметри поліедрів [M1 9S] і [M2 8S] у структурі сульфідів

$\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$,

$\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

Сульфідна фаза	[M1 9S]			[M2 8S]		
	V, нм ³	KЧ _{еф}	IC	V, нм ³	KЧ _{еф}	IC
$\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$	0,05715	7,49	0,0677	0,04833	7,11	0,0440
$\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$	M1 = 0,87 Tb + 0,13 La			M2 = 0,63 La + 0,37 Tb		
	0,05321	7,01	0,0816	0,04644	7,15	0,0454
$\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$	M1 = 0,75 Dy + 0,25 La			M2 = 0,76 La + 0,24 Dy		
	0,05364	7,07	0,0801	0,04674	7,16	0,0443
$\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$	M1 = 0,78 Ho + 0,22 La			M2 = 0,68 La + 0,32 Ho		
	0,05296	6,98	0,0825	0,04621	7,14	0,0458
$\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$	M1 = 0,80 Er + 0,20 La			M2 = 0,65 La + 0,35 Er		
	0,05233	6,90	0,0851	0,04582	7,14	0,0460

У випадку статистичних сумішей M1 (R + La) з переважаючим вмістом атомів Tb, Dy, Ho або Er (рис. 7.12) спостерігається значне зменшення об'ємів тригональних призм [M1 9S], у порівнянні із об'ємом тригональної призми [La 9S] у структурі $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$. Заміщення атомів лантану у тригональних призмах [La 9S] атомами Tb, Dy, Ho або Er спричинює зростання індексу

спотворення (IC), а отже тригональні призми [M1 9S] є менш симетричними в порівнянні із тригональною призмою [La 9S] у структурі $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$.

У тригональних призмах M2 (La + R) з переважаючим вмістом атомів La (рис. 7.13) зменшення об'ємів тригональних призм [M2 8S], у порівнянні із об'ємом тригональної призми [La 8S], у структурі $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ є незначним.

Зменшення об'ємів тригональних призм [M1 9S] і [M2 8S] добре корелює із зміною параметрів елементарних комірок у структурі сульфідів $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ і $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (рис. 7.14 і рис. 7.15).

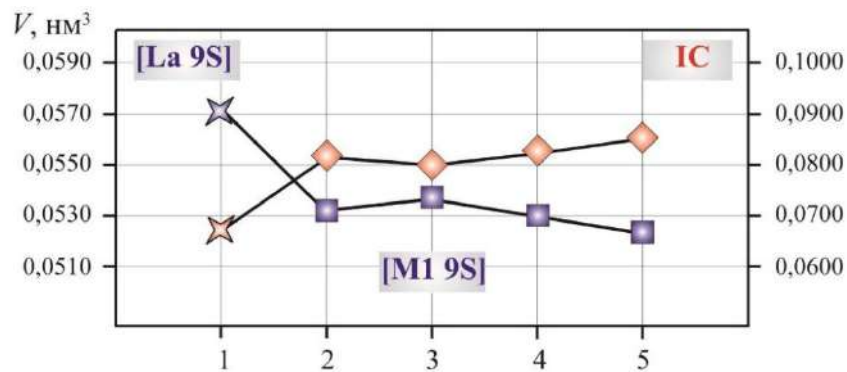


Рис. 7.12. Параметри поліедрів [La 9S] і [M1 9S] (об'єм та індекс спотворення) у структурі сульфідів: $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (1), $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (2), $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (3), $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (4), $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (5)

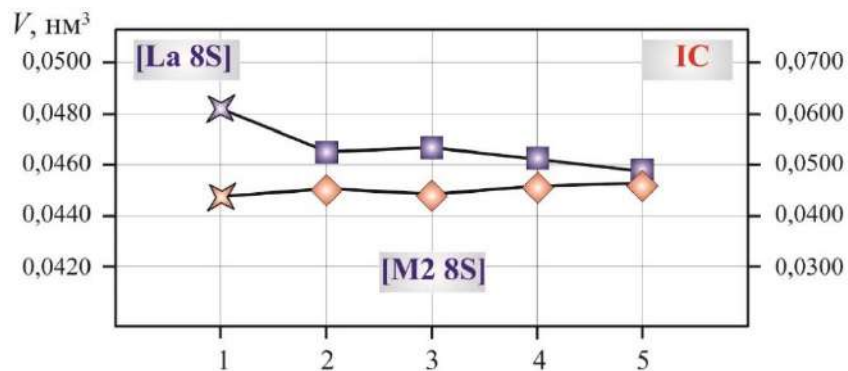


Рис. 7.13. Параметри поліедрів [La 8S] і [M2 8S] (об'єм та індекс спотворення) у структурі сульфідів: $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (1), $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (2), $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (3), $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (4), $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (5)

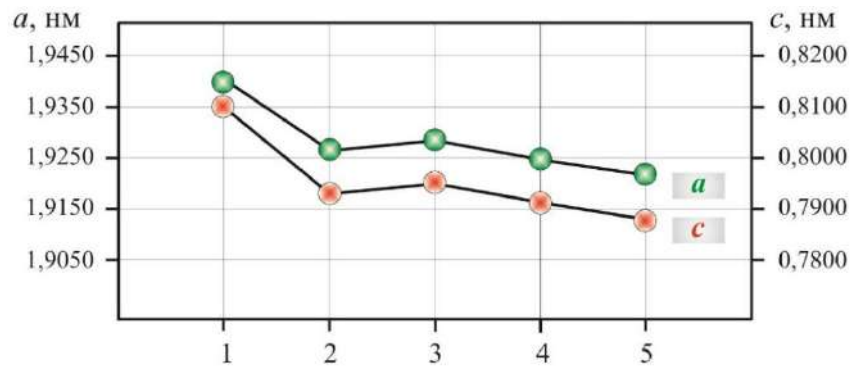


Рис. 7.14. Параметри елементарних комірок a і c у структурі сульфідів:

$\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (1), $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (2), $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (3),
 $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (4), $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (5)

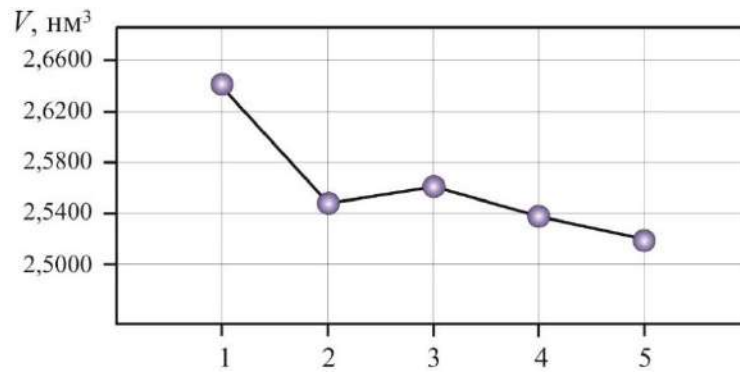


Рис. 7.15. Об'єми елементарних комірок у структурі сульфідів:

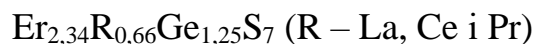
$\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (1), $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (2), $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (3),
 $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (4), $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (5)

7.1.3. Кристалічна структура $\text{Er}_{2,34}\text{R}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (R – La, Ce, Pr)

Тетрарні фази $\text{Er}_{2,34}\text{La}(\text{Ce},\text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СТ $\text{Dy}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$; СП $hP23$; ПГ $P6_3$) утворюються у квазіпотрійних системах $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{R}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ (R – La, Ce, Pr) за температури 770 К [285 -287]. Їх кристалічна структура вивчена методом рентгенівської дифракції монокристала (для $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$) та методом рентгенівської дифракції порошку (для $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ і $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$), (таблиця 7.6). Деталі експерименту, параметри зміщення атомів, уточнено в анізотропному наближенні для $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$, та міжатомні відстані для кристалічних структур $\text{Er}_{2,34}\text{R}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (R – La, Ce і Pr) наведені у Додатку М.

Таблиця 7.6

Параметри елементарних комірок тетраєрних сульфідів



Сполука	Метод		Параметри комірки, нм		
	⊗ (п)	⊕ (м)	а, нм	б, нм	с, нм
$\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$		⊕ (м)	0,96934(3)	0,96934(3)	0,58680(2)
$\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$	⊗ (п)		0,97386(5)	0,97386(5)	0,58698(5)
$\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$	⊗ (п)		0,97481(5)	0,97481(5)	0,58459(4)

⊗ (п) – метод порошку; ⊕ (м) – метод монокристала.

Координати і теплові параметри атомів у структурах $\text{Er}_{2,34}\text{R}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (R – La, Ce, Pr) наведені в табл. 7.7.

Таблиця 7.7

Координати і теплові параметри атомів у структурах



	$\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$	$\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$	$\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$
М бс (x, y, z)	0,78 Er + 0,22 La	0,78 Er + 0,22 Ce	0,78 Er + 0,22 Pr
x	0,21319(7)	0,3573(3)	0,3557(4)
y	0,35880(7)	0,1419(3)	0,1452(4)
z	0,5443(2)	0,2814(10)	0,2482(7)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0254(2)		
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)		0,62(14)	0,00(2)
Ge1 2b (1/3, 2/3, z)			
z	0,1199(3)	0,2003(14)	0,225(6)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0138(7)		
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)		0,9(4)	0,5(7)
Ge2 2a (0, 0, z)	КЗП = 0,25	КЗП = 0,25	КЗП = 0,25
z	0,2296(13)	0,046(3)	0,047(2)

	Er_{2,34}La_{0,66}Ge_{1,25}S₇	Er_{2,34}Ce_{0,66}Ge_{1,25}S₇	Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,25}S₇
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,009(3)		
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)		0,7(15)	0,4(3)
S1 6c (x, y, z)			
x	0,2533(5)	0,245(2)	0,252(2)
y	0,1053(4)	0,1086(11)	0,1021(5)
z	0,4911(7)	0,814(3)	0,818(2)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0288(12)		
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)		0,9(8)	0,9(8)
S2 6c (x, y, z)			
x	0,4747(5)	0,5577(13)	0,5231(4)
y	0,5693(5)	0,469(2)	0,4242(6)
z	0,2778(5)	0,508(2)	0,5051(9)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0197(9)		
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)		0,8(10)	0,7(2)
S3 2b (1/3, 2/3, z)			
z	0,7475(10)	0,575(3)	0,5942(12)
$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)	0,0168(14)		
$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)		0,9(9)	1,1(11)

Синтезовані сульфіді $\text{Er}_{2,34}\text{La}(\text{Ce},\text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (рис. 7.16) кристалізуються в гексагональній сингонії (СТ $\text{Dy}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$; СП $hP23$; ПГ $P6_3$). У структурах тетрарних сульфідів $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$, $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ і $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ положення ПСТ 6c заповнені атомами статистичних сумішей М (0,78 Er + 0,22 La), М (0,78 Er + 0,22 Ce) та М (0,78 Er + 0,22 Pr), відповідно. Атоми германію заповнюють позиції ПСТ 2a (КЗП = 0,25) і 2b.

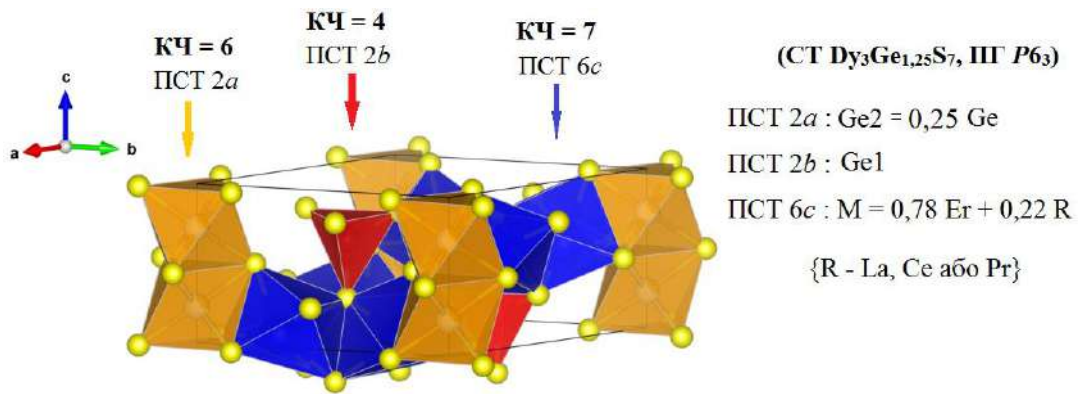


Рис. 7.16. Елементарна комірка та укладка поліедрів у структурах $Er_{2,34}La_{0,66}Ge_{1,25}S_7$, $Er_{2,34}Ce_{0,66}Ge_{1,25}S_7$ і $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,25}S_7$

Атоми статистичних сумішей з атомами сульфуру формують тригональні призми $[M\ 7S]$ з одним додатковим атомом. Ці призми утворюють “блоки” (по три призми в кожному), в яких призми сполучаються між собою спільними ребрами (рис. 7.17). Для атомів Ge характерним є утворення двох видів поліедрів: тетраедрів і октаедрів. Октаедри $[Ge_2\ 6S]$ в напрямку осі c формують “колони” зі спільними гранями. Тетраедри $[Ge_1\ 4S]$ розташовані ізольовано один від одного, і з “блоками” із призм сполучаються однією вершиною та трьома ребрами.

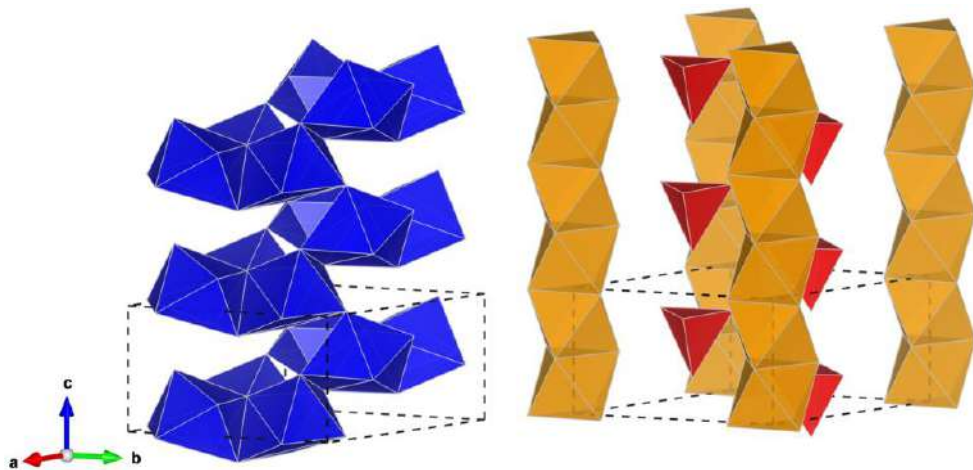


Рис. 7.17. “Блоки” та “колони” у структурах $Er_{2,34}La_{0,66}Ge_{1,25}S_7$, $Er_{2,34}Ce_{0,66}Ge_{1,25}S_7$ і $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,25}S_7$

В тригональних призмах [M 7S] відстані між атомами статистичної суміші {0,78 Er + 0,22 La} та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(M-S)_{\min} = 0,2692(4)$ нм до $\delta(M-S)_{\max} = 0,3067(4)$ нм (для **Er_{2,34}La_{0,66}Ge_{1,25}S₇**), відстані між атомами статистичної суміші {0,78 Er + 0,22 Ce} та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(M-S)_{\min} = 0,240(2)$ нм до $\delta(M-S)_{\max} = 0,3275(15)$ нм (для **Er_{2,34}Ce_{0,66}Ge_{1,25}S₇**), а між атомами статистичної суміші {0,78 Er + 0,22 Pr} та сульфуру знаходяться в межах від $\delta(M-S)_{\min} = 0,2664(10)$ нм до $\delta(M-S)_{\max} = 0,3117(6)$ нм (для **Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,25}S₇**). Відстані між атомами германію та сульфуру в тетраедрах [Ge1 4S] становлять від $\delta(Ge1-S)_{\min} = 0,2186(6)$ нм до $\delta(Ge1-S)_{\max} = 0,2218(4)$ нм (для **Er_{2,34}La_{0,66}Ge_{1,25}S₇**), від $\delta(Ge1-S)_{\min} = 0,220(2)$ нм до $\delta(Ge1-S)_{\max} = 0,235(2)$ нм (для **Er_{2,34}Ce_{0,66}Ge_{1,25}S₇**) та від $\delta(Ge1-S)_{\min} = 0,216(3)$ нм до $\delta(Ge1-S)_{\max} = 0,237(2)$ нм (для **Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,25}S₇**). В октаедрах [Ge2 6S] відстані між атомами германію та сульфуру становлять від $\delta(Ge2-S)_{\min} = 0,2554(6)$ нм до $\delta(Ge2-S)_{\max} = 0,2631(6)$ нм (для **Er_{2,34}La_{0,66}Ge_{1,25}S₇**), від $\delta(Ge2-S)_{\min} = 0,2477(15)$ нм до $\delta(Ge2-S)_{\max} = 0,260(2)$ нм (для **Er_{2,34}Ce_{0,66}Ge_{1,25}S₇**) та від $\delta(Ge2-S)_{\min} = 0,2524(12)$ нм до $\delta(Ge2-S)_{\max} = 0,2663(12)$ нм (для **Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,25}S₇**).

7.2. Ізотермічні перерізи Y(Er)₂Se₃ – La(Pr)₂Se₃ – GeSe₂

Заміна сульфуру на селен (рис. 7.18 і рис. 7.19) у системах Y₂S₃ – La(Pr)₂S₃ – GeS₂ і Er₂S₃ – La(Pr)₂S₃ – GeS₂ спричинює структурні перетворення Y(Er)₂S₃ (СП *mP30*;11) → Y(Er)₂Se₃ (СП *oF80*;70) і La(Pr)₂S₃ (СП *oP20*;62) → La(Pr)₂Se₃ (СП *cI27*;220), сприяє зменшенню кількості тернарних сполук у бінарних системах La(Pr)₂Se₃ – GeSe₂ та призводить до зміни характеру взаємодії бінарних селенідів у квазіпотрійних системах Y₂Se₃ – La₂Se₃ – GeSe₂, Y₂Se₃ – Pr₂Se₃ – GeSe₂, Er₂Se₃ – La₂Se₃ – GeSe₂ і Er₂Se₃ – Pr₂Se₃ – GeSe₂ [288].

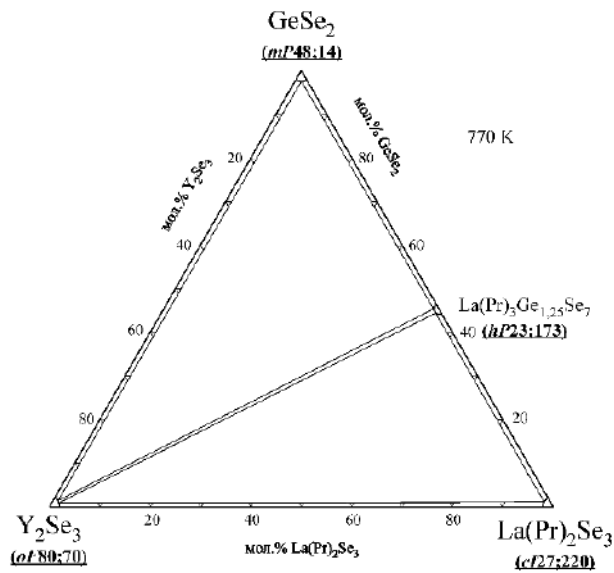


Рисунок 7.18. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $Y_2Se_3 - La(Pr)_2Se_3 -$

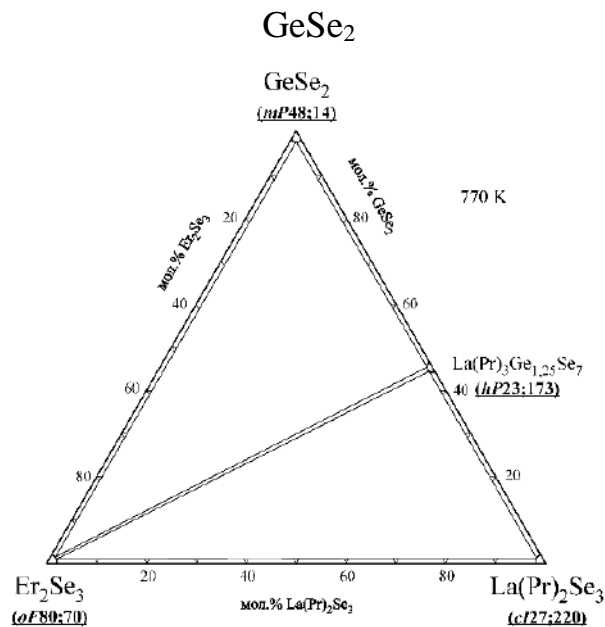


Рисунок 7.19. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $Er_2Se_3 - La(Pr)_2Se_3 -$
 $GeSe_2$

Ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $Y(Er)_2Se_3 - La(Pr)_2Se_3 - GeSe_2$ за температури 770 К характеризуються існуванням бінарних рівноваг $\{Y(Er)_2Se_3$ (СП *oF80;70*) + $La(Pr)_3Ge_{1,25}Se_7$ (*hP23;173*) $\}$.

7.3. Висновки до Розділу 7

1. Природу взаємодії халькогенідів R_2X_3 , R'_2X_3 , і GeX_2 ($X - S, Se$) вивчено шляхом побудови 8 ізотермічних перерізів у системах $R_2X_3 - R'_2X_3 - GeX_2$ ($R - Y, Er$; $R' - La, Pr$) за температури 770 К на основі аналізу літературних даних та результатів РФА понад 250 синтезованих сплавів.
2. У системі $Y_2S_3 - La_2S_3 - GeS_2$ та споріднених за температури 770 К на основі сполуки $La_4Ge_3S_{12}$ (СП *hR38,161*; ПГ *R3c*) встановлено утворення твердих розчинів значної протяжності: $La_{4-4x}Er_xGe_3S_{12}$ ($x = 0 - 0,62$), $La_{4-4x}Ho_xGe_3S_{12}$ ($x = 0 - 0,60$), $La_{4-4x}Y_xGe_3S_{12}$ ($x = 0 - 0,75$), $La_{4-4x}Dy_xGe_3S_{12}$ ($x = 0 - 0,70$) і $La_{4-4x}Tb_xGe_3S_{12}$ ($x = 0 - 0,72$) та вивчено їх кристалічну структуру.
3. З'ясовано, що синтезовані тверді розчини утворюються шляхом ізоморфного заміщення атомів лантану у сполуці $La_4Ge_3S_{12}$ атомами РЗМ з меншим радіусом.
4. У системі $Er_2S_3 - La_2S_3 - GeS_2$ та споріднених встановлено утворення тетрарних сульфідів $Er_{2,34}R_{0,66}Ge_{1,25}S_7$ ($R - La, Ce, Pr$). На основі аналізу масиву експериментальних даних, встановлено приналежність їх кристалічної структури до структурного типу $Dy_3Ge_{1,25}S_7$ (СП *hP23*; ПГ *P6_3*).
5. Селеновмісні системи характеризуються відсутністю тетрарних сполук та утворенням бінарних рівноваг $\{Y_2Se_3$ (СП *oF80,70*) + $La(Pr)_3Ge_{1,25}Se_7$ (СП *hP23,173*) $\}$ і $\{Er_2Se_3$ (СП *oF80,70*) + $La(Pr)_3Ge_{1,25}Se_7$ (СП *hP23,173*) $\}$.

РОЗДІЛ 8

Особливості кристалічної структури і взаємодії халькогенідів *p*-, *d*- і *f*- елементів

Вибрані для дослідження халькогенідні системи характеризуються тим, що до їх складу входять атоми хімічних елементів з різною електронною будовою. Вони належать до трьох груп: *p*-елементи (Si, Ge, Sn, Pb, S, Se), *d*- елементи (Mn, Fe, Co, Ni) і *f*- елементи (РЗМ). Значення електронегативностей за Полінгом (рис. 8.1) та атомних радіусів (нм) цих елементів теж різняться (рис. 8.2).

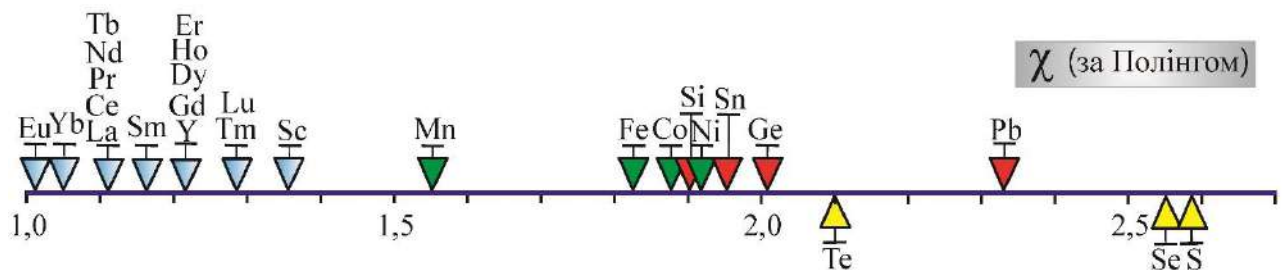


Рисунок 8.1. Значення електронегативностей (за Полінгом) *p* (Si, Ge, Sn, Pb, S, Se), *d* (Mn, Fe, Co, Ni) і *f* (РЗМ) хімічних елементів

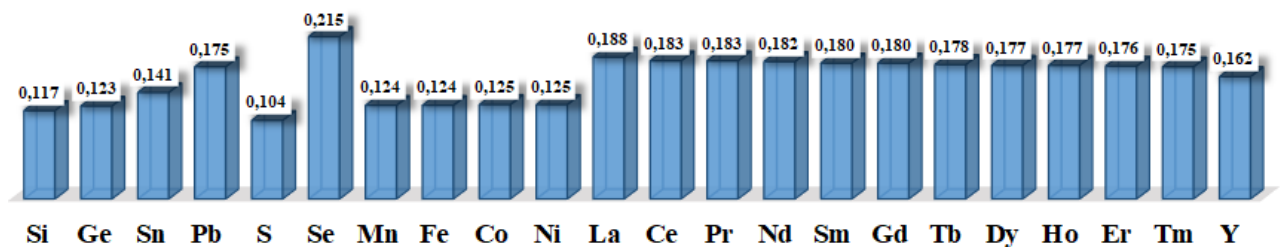


Рисунок 8.2. Атомні радіуси (нм) *p* (Si, Ge, Sn, Pb, S, Se), *d* (Mn, Fe, Co, Ni) і *f* (РЗМ) хімічних елементів

Така відмінність у природі компонентів при їх поєднанні спричинює утворення бінарних, тернарних та більш складніших халькогенідів, кристалічна структура яких належить до різних структурних типів.

8.1. Особливості кристалічної структури бінарних та тернарних РЗМ-вмісних сульфідів

Аналіз експериментальних даних дозволяє стверджувати, що за температури 770 К кристалічна структура сульфідів РЗМ (R_2S_3) належить до двох структурних типів $\alpha\text{-La}_2S_3$ і Ho_2S_3 (рис. 8.3).

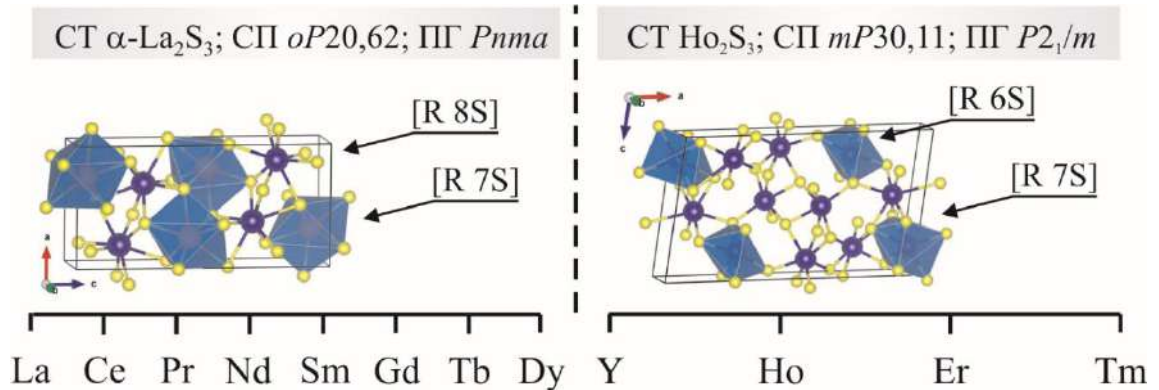


Рисунок 8.3. Кристалічна структура сульфідів РЗМ (R_2S_3) за температури 770 К

У структурі R_2S_3 ($R - Y, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$; СТ Ho_2S_3 ; СП $mP30,11$; ПГ $P2_1/m$) атоми R займають ПСТ $2e$. Атоми РЗМ із атомами сульфуру утворюють два види поліедрів: октаедри і тригональні призми з одним додатковим атомом. Параметри поліедрів у структурі R_2S_3 ($R - Y, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) представлено у табл. 8.1. Величина індексу спотворення (IC) для поліедрів $[R 7S]$ є меншою від індексу спотворення для поліедрів $[R 6S]$, а отже поліедри $[R 7S]$ є більш симетричними та стабільнішими.

Таблиця 8.1

Параметри поліедрів у структурах R_2S_3 ($R - \text{РЗМ}$; СП $mP30,11$)

Сполука	Поліедр	Середня довжина зв'язку, нм	Об'єм поліедра, нм ³	Індекс спотворення	КЧ _{еф}
Y_2S_3	[Y 6S]	0,2738	0,0271	0,0377	5,60
	[Y 7S]	0,2811	0,0307	0,0253	6,79
Ho_2S_3	[Ho 6S]	0,2706	0,0262	0,0274	5,79
	[Ho 7S]	0,2789	0,0310	0,0222	6,79

Сполука	Поліедр	Середня довжина зв'язку, нм	Об'єм поліедра, нм ³	Індекс спотворення	КЧ _{еф}
Er ₂ S ₃	[Er 6S]	0,2689	0,0257	0,0266	5,80
	[Er 7S]	0,2773	0,0305	0,0211	6,82
Tm ₂ S ₃	[Tm 6S]	0,2707	0,0256	0,0257	5,84
	[Tm 7S]	0,2758	0,0300	0,0202	6,84

У структурі сполук R₂S₃ (R – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy; СТ α-La₂S₃; СП *oP20,62*; ПГ *Pnma*) атоми R заселяють ПСТ 4с. Для половини з них характерне координаційне число 7, для другої половини – 8. Параметри поліедрів у структурі R₂S₃ (R – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy) представлено у табл. 8.2.

Таблиця 8.2

Параметри поліедрів у структурах R₂S₃ (R – РЗМ; СП *oP20,62*)

Сполука	Поліедр	Середня довжина зв'язку, нм	Об'єм поліедра, нм ³	Індекс спотворення	КЧ _{еф}
La ₂ S ₃	[La 7S]	0,2969	0,0379	0,0166	6,91
	[La 8S]	0,3051	0,0494	0,0226	7,71
Ce ₂ S ₃	[Ce 7S]	0,2973	0,0382	0,0194	6,85
	[Ce 8S]	0,3060	0,0497	0,0273	7,69
Pr ₂ S ₃	[Pr 7S]	0,2891	0,0349	0,0185	6,89
	[Pr 8S]	0,2965	0,0454	0,0244	7,64
Nd ₂ S ₃	[Nd 7S]	0,2872	0,0341	0,0238	6,79
	[Nd 8S]	0,2949	0,0447	0,0261	7,66
Sm ₂ S ₃	[Sm 7S]	0,2839	0,0332	0,0179	6,88
	[Sm 8S]	0,2916	0,0433	0,0263	7,61
Gd ₂ S ₃	[Gd 7S]	0,2818	0,0324	0,0189	6,88
	[Gd 8S]	0,2895	0,0424	0,0276	7,58
Tb ₂ S ₃	[Tb 7S]	0,2783	0,0312	0,0058	6,99

Сполука	Поліедр	Середня довжина зв'язку, нм	Об'єм поліедра, нм ³	Індекс спотворення	КЧ _{еф}
	[Tb 8S]	0,2908	0,0426	0,0359	7,43
Dy ₂ S ₃	[Dy 7S]	0,2797	0,0317	0,0199	6,89
	[Dy 8S]	0,2882	0,0418	0,0294	7,53

Величина ІС для поліедрів [R 7S] у структурі сполук R₂S₃ (R – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy; СТ α-La₂S₃; СП *oP*20,62; ПГ *Pnma*) є меншою від індексу спотворення для поліедрів [R 8S], а отже поліедри [R 7S] є більш симетричними та стабільнішими за поліедри [R 8S].

Взаємодія R₂S₃ (R – РЗМ) із D^{IV}S₂ (D^{IV} – Si, Ge, Sn) в системах R₂S₃ – D^{IV}S₂ приводить до утворення тернарних сполук, що кристалізуються у структурних типах La₂GeS₅ (СП *mP*32; ПГ *P*2₁/*c*), Tb₄Si₃S₁₂ (СП *mP*76; ПГ *P*2₁/*c*), La₄Ge₃S₁₂ (СП *hR*38,161; ПГ *R*3*c*), Ce₆Si₄S₁₇ (СП *aP*54; ПГ *P*-1), Dy₃Ge_{1,25}S₇ (СП *hP*24; ПГ *P*6₃) і La₂SnS₅ (СП *oP*16,55; ПГ *Pbam*).

У структурах R₂SiS₅ (R – La, Ce, Pr, Nd), (СТ La₂GeS₅, СП *mP*32, ПГ *P*2₁/*c*) атоми РЗМ координують по сім або вісім атомів сульфуру, атоми Si локалізовані в найближчому тетраедричному координаційному оточенні з атомів сульфуру. Параметри поліедрів у структурі R₂SiS₅ представлено у табл. 8.3.

Таблиця 8.3

Параметри поліедрів у структурі R₂SiS₅ (СТ La₂GeS₅, СП *mP*32, ПГ *P*2₁/*c*)

Сполука	Поліедр	Середня довжина зв'язку, нм	Об'єм поліедра, нм ³	Індекс спотворення	КЧ _{еф}
La ₂ SiS ₅	[La 7S]	0,2804	0,0312	0,0588	4,22
	[La 8S]	0,2888	0,0419	0,0496	6,11
	[Si 4S]	0,2891	0,0056	0,0188	3,91
Ce ₂ SiS ₅	[Ce 7S]	0,2783	0,0304	0,0588	4,22
	[Ce 8S]	0,2864	0,0409	0,0497	6,10

Сполука	Поліедр	Середня довжина зв'язку, нм	Об'єм поліедра, нм ³	Індекс спотворення	КЧ _{еф}
	[Si 4S]	0,2867	0,0055	0,0188	3,91
Pr ₂ SiS ₅	[Pr 7S]	0,2773	0,0301	0,0589	4,22
	[Pr 8S]	0,2855	0,0406	0,0497	6,10
	[Si 4S]	0,2858	0,0055	0,0188	3,91
Nd ₂ SiS ₅	[Nd 7S]	0,2761	0,0297	0,0591	4,21
	[Nd 8S]	0,2842	0,0400	0,0498	6,09
	[Si 4S]	0,2844	0,0054	0,0188	3,91

У структурах R₂SiS₅ (ПГ *P2₁/c*; СП *mP32*) середня довжина зв'язку δ(R-S) є суттєво меншою ніж середня довжина зв'язку δ(R-S) у структурі відповідних бінарних R₂S₃ (ПГ *Pnma*; СП *oP20*) сполук. При переході від бінарної до тернарної сполуки спостерігається зменшення об'єму поліедра [La 7S] на 18 %, поліедра [La 8S] на 15 %; поліедра [Ce 7S] на 20 %, поліедра [Ce 8S] на 17,6 %; поліедра [Pr 7S] на 14 %, поліедра [Pr 8S] на 10,7 %; поліедра [Nd 7S] на 12,7 %, поліедра [Nd 8S] на 10,4 %. Індекс спотворення поліедра [La 7S] зростає в 3,5, поліедра [La 8S] в 2,2 рази; індекс спотворення поліедра [Ce 7S] зростає в 3,0, поліедра [Ce 8S] в 1,8 рази; індекс спотворення поліедра [Pr 7S] зростає в 3,2, поліедра [Pr 8S] в 2,0 рази; індекс спотворення поліедра [Nd 7S] зростає в 2,5, поліедра [Nd 8S] в 1,9 рази.

У структурах R₄Si₃S₁₂ (R – Gd, Tb, Dy) (СТ Tb₄Si₃S₁₂; ПГ *P2₁/c*; СП *mP76*) атоми РЗМ локалізовані в ПСТ 4e. Координуючи атоми сульфуру, ці вони утворюють три види поліедрів: тригональні призми, тригональні призми із одним або двома додатковими атомами. Параметри поліедрів у структурі R₄Si₃S₁₂ представлено у табл. 8.4.

Таблиця 8.4

Параметри поліедрів у структурі $R_4Si_3S_{12}$ (СТ $Tb_4Si_3S_{12}$; ПГ $P2_1/c$; СП $mP76$)

Сполука	Поліедр	Середня довжина зв'язку, нм	Об'єм поліедра, нм ³	Індекс спотворення	КЧ _{еф}
$Gd_4Si_3S_{12}$	[Gd 6S]	0,2825	0,0222	0,0199	5,84
	[Gd 7S]	0,2893	0,0324	0,0155	6,87
	[Gd 8S]	0,2908	0,0424	0,0362	7,51
	[Si 4S]	0,2118	0,0048	0,0088	3,98
$Tb_4Si_3S_{12}$	[Tb 6S]	0,2810	0,0218	0,0206	5,83
	[Tb 7S]	0,2878	0,0321	0,0155	6,88
	[Tb 8S]	0,2896	0,0421	0,0187	7,85
	[Si 4S]	0,2117	0,0048	0,0091	3,98
$Dy_4Si_3S_{12}$	[Dy 6S]	0,2799	0,0216	0,0199	5,84
	[Dy 7S]	0,2867	0,0318	0,0161	6,86
	[Dy 8S]	0,2890	0,0416	0,0402	7,39
	[Si 4S]	0,2119	0,0048	0,0095	3,98

Характерним для структури халькогенідів $R_4Si_3S_{12}$ (R – Gd, Tb, Dy) є те, що в межах поліедрів [R 7S] і [R 8S] величини середніх довжин зв'язків $\delta(R-S)$ є сіврозмірними із величинами середніх довжин зв'язків $\delta(R-S)$ в межах поліедрів [R 7S] і [R 8S] у структурі відповідних бінарних сполук R_2S_3 (ПГ $Pnma$; СП $oP20$).

У структурах $R_4Si_3S_{12}$ (R – Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) і $R_2Ge_3S_{12}$ (R – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) (СТ $La_4Ge_3S_{12}$, СП $hR38$, ПГ $R3c$) атоми РЗМ, займаючи ПСТ 18b, координують по вісім або дев'ять атомів сульфуру, атоми Si(Ge) локалізовані в найближчому тетраедричному координаційному оточенні з атомів сульфуру. Параметри поліедрів у структурах $R_4Si_3S_{12}$ і $R_4Si_3S_{12}$ представлено у табл. 8.5.

Таблиця 8.5

Параметри поліедрів у структурі $R_4Si(Ge)_3S_{12}$
(СТ $La_4Ge_3S_{12}$, СП $hR38$, ПГ $R3c$)

Сполука	Поліедр	Середня довжина зв'язку, нм	Об'єм поліедра, нм ³	Індекс спотворення	КЧ _{R,еф}
$Ce_4Si_3S_{12}$	[Ce 8S]	0,3019	0,0471	0,0443	7,14
	[Ce 9S]	0,3051	0,0561	0,0694	7,40
	[Si 4S]	0,2116	0,0048	0,0050	3,99
$Pr_4Si_3S_{12}$	[Pr 8S]	0,3003	0,0463	0,0445	7,12
	[Pr 9S]	0,3039	0,0554	0,0703	7,36
	[Si 4S]	0,2104	0,0047	0,0069	3,99
$Nd_4Si_3S_{12}$	[Nd 8S]	0,2994	0,0459	0,0445	7,12
	[Nd 9S]	0,3029	0,0549	0,0706	7,35
	[Si 4S]	0,2098	0,0047	0,0070	3,99
$Sm_4Si_3S_{12}$	[Sm 8S]	0,2975	0,0451	0,0443	7,14
	[Sm 9S]	0,3012	0,0539	0,0715	7,32
	[Si 4S]	0,2085	0,0046	0,0075	3,99
$Gd_4Si_3S_{12}$	[Gd 8S]	0,2961	0,0444	0,04423	7,14
	[Gd 9S]	0,2997	0,0531	0,07198	7,31
	[Si 4S]	0,2075	0,0045	0,00773	3,99
$La_4Ge_3S_{12}$	[La 8S]	0,3045	0,0483	0,0440	7,11
	[La 9S]	0,3069	0,0572	0,0677	7,49
	[Ge 4S]	0,2209	0,0054	0,0059	3,99
$Ce_4Ge_3S_{12}$	[Ce 8S]	0,3030	0,0476	0,0455	7,10
	[Ce 9S]	0,3053	0,0563	0,0698	7,42
	[Ge 4S]	0,2211	0,0054	0,0068	3,99
$Pr_4Ge_3S_{12}$	[Pr 8S]	0,3016	0,0469	0,0449	7,08
	[Pr 9S]	0,3044	0,0554	0,0798	7,01

Сполука	Поліедр	Середня довжина зв'язку, нм	Об'єм поліедра, нм ³	Індекс спотворення	КЧ _{R,ef}
	[Ge 4S]	0,2191	0,0053	0,0039	3,99
Nd ₄ Ge ₃ S ₁₂	[Nd 8S]	0,3002	0,0462	0,0489	7,06
	[Nd 9S]	0,3028	0,0548	0,0733	7,30
	[Ge 4S]	0,2212	0,0054	0,0068	3,99
Sm ₄ Ge ₃ S ₁₂	[Sm 8S]	0,2997	0,0459	0,0478	7,06
	[Sm 9S]	0,3018	0,0542	0,0736	7,30
	[Ge 4S]	0,2208	0,0054	0,0072	3,99
Gd ₄ Ge ₃ S ₁₂	[Gd 8S]	0,2980	0,0452	0,0478	7,06
	[Gd 9S]	0,3001	0,0533	0,0738	7,29
	[Ge 4S]	0,2195	0,0053	0,0074	3,99

В утворених тригональних призмах з двома або трьома додатковими атомами середня довжина зв'язку $\delta(R-S)$ є більшою за суму відповідних іонних радіусів: $r_{La^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,3000$ нм (КЧ_{La} = 8), $r_{La^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,3056$ нм (КЧ_{La} = 9); $(r_{Ce^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,2983$ нм (КЧ_{Ce} = 8), $r_{Ce^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,3036$ нм (КЧ_{Ce} = 9); $r_{Pr^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,2966$ нм (КЧ_{Pr} = 8), $r_{Pr^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,3019$ нм (КЧ_{Pr} = 9); $r_{Nd^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,2949$ нм (КЧ_{Nd} = 8), $r_{Nd^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,3003$ нм (КЧ_{Nd} = 9); $r_{Sm^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,2919$ нм (КЧ_{Sm} = 8), $r_{Sm^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,2972$ нм (КЧ_{Sm} = 9); $r_{Gd^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,2893$ нм (КЧ_{Nd} = 8), $r_{Gd^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,2947$ нм (КЧ_{Gd} = 9), [176]). Тригональні призми є деформованими, оскільки $KЧ_{R,ef} < KЧ_R$.

У структурі сполук R₆Si₄S₁₇ (R – Ce, Pr, Nd) і Ce₆Si₄Se₁₇ (СТ Ce₆Si₄S₁₇, СП *aP54*; ПГ $\bar{P}1$) атоми РЗМ, координуючи атоми сульфуру або селену, утворюють три види поліедрів (табл. 8.6). Тригональні призми є деформованими, оскільки $KЧ_{R,ef} < KЧ_R$.

Таблиця 8.6

Параметри полієдрів у структурах $R_6Si_4S(Se)_{17}$
(СТ $Ce_6Si_4S_{17}$, СП $aP54$; ПГ $\bar{P}1$)

Сполука	Поліедр	Середня довжина зв'язку, нм	Об'єм поліедра, нм ³	Індекс спотворення	КЧ _{R,еф}
$Ce_6Si_4S_{17}$	[Ce 7S]	0,2937	0,0368	0,0195	6,84
	[Ce 8S]	0,2996	0,0467	0,0275	7,63
	[Ce 9S]	0,3069	0,0572	0,0366	8,23
	[Si 4S]	0,2117	0,0048	0,0093	3,98
$Pr_6Si_4S_{17}$	[Pr 7S]	0,2918	0,0362	0,0198	6,84
	[Pr 8S]	0,2987	0,0471	0,0237	7,67
	[Pr 9S]	0,3046	0,0559	0,0375	8,21
	[Si 4S]	0,2115	0,0048	0,0068	3,99
$Nd_6Si_4S_{17}$	[Nd 7S]	0,2906	0,0359	0,0186	6,86
	[Nd 8S]	0,2978	0,0467	0,0236	7,66
	[Nd 9S]	0,3040	0,0557	0,0381	8,18
	[Si 4S]	0,2118	0,00486	0,0080	3,99

В тригональних призмах [R 7S], [R 8S] і [R 9S] середня довжина зв'язку $\delta(R-S)$ є більшою за суму відповідних іонних радіусів ($r_{Ce^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,2910$ нм (КЧ_{Ce} = 7), $r_{Ce^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,2983$ нм (КЧ_{Ce} = 8), $r_{Ce^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,3036$ нм (КЧ_{Ce} = 9); $r_{Pr^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,2898$ нм (КЧ_{Pr} = 7), $r_{Pr^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,2966$ нм (КЧ_{Pr} = 8), $r_{Pr^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,3019$ нм (КЧ_{Pr} = 9); $r_{Nd^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,2886$ нм (КЧ_{Nd} = 7), $r_{Nd^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,2949$ нм (КЧ_{Nd} = 8); $r_{Nd^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,3003$ нм (КЧ_{Nd} = 9), [176]).

У структурах сполук $R_3Si_{1,25}S_7$ (R – Gd, Tb, Dy, Y, Ho) і $R_3Ge_{1,25}S_7$ (R – La, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, Y, Ho) (СТ $Dy_3Ge_{1,25}S_7$; СП $hP23,173$; ПГ $P6_3$) атоми R заселяють ПСТ 6с. Атоми РЗМ із атомами сульфуру утворюють тригональні призми з двома додатковими атомами. Атоми Si(Ge) локалізовані в ПСТ 2а (КЗП

= 0,25) і $2b$ ($KЗП = 1$) та утворюють два види поліедрів [Si(Ge) 6S] і [Si(Ge) 4S], відповідно. Параметри поліедрів у структурах $R_2Si_{1,25}S_7$ і $R_3Ge_{1,25}S_7$ представлено у табл. 8.7 і табл. 8.8

Таблиця 8.7

Параметри поліедрів у структурі сполук $R_3Si_{1,25}S_7$
(СТ $Dy_3Ge_{1,25}S_7$, СП $hP23$, ПГ $P6_3$)

Сполука	Поліедр	Середня довжина зв'язку, нм	Об'єм поліедра, нм ³	Індекс спотворення	КЧ _{еф}
$Gd_3Si_{1,25}S_7$	[Gd 8S]	0,2898	0,0421	0,0322	7,52
	[Si 6S]	0,2564	0,0224	0,0074	5,98
	[Si 4S]	0,2064	0,0449	0,0035	3,99
$Tb_3Si_{1,25}S_7$	[Tb 8S]	0,2897	0,0418	0,0502	6,83
	[Si 6S]	0,2557	0,0221	0,0447	5,50
	[Si 4S]	0,2062	0,0447	0,0051	3,99
$Dy_3Si_{1,25}S_7$	[Dy 8S]	0,2893	0,0415	0,0341	6,81
	[Si 6S]	0,2542	0,0219	0,0063	5,99
	[Si 4S]	0,2047	0,0044	0,0083	3,98
$Y_3Si_{1,25}S_7$	[Y 8S]	0,2884	0,0412	0,0499	6,80
	[Si 6S]	0,2545	0,0218	0,0451	5,49
	[Si 4S]	0,2042	0,0043	0,0003	4,00
$Ho_3Si_{1,25}S_7$	[Ho 8S]	0,2880	0,0411	0,0510	6,74
	[Si 6S]	0,2542	0,0217	0,0453	5,49
	[Si 4S]	0,2048	0,0044	0,0014	3,99

Таблиця 8.8

Параметри поліедрів у структурі сполук $R_3Ge_{1,25}S_7$
(СТ $Dy_3Ge_{1,25}S_7$, СП $hP23$, ПГ $P6_3$)

Сполука	Поліедр	Середня довжина зв'язку, нм	Об'єм поліедра, нм ³	Індекс спотворення	$KЧ_{\text{еф}}$
$La_3Ge_{1,25}S_7$	[La 8S]	0,2992	0,0463	0,0285	7,60
	[Ge 4S]	0,2205	0,0055	0,0071	3,99
	[Ge 6S]	0,2634	0,0245	0,0012	5,99
$Ce_3Ge_{1,25}S_7$	[Ce 8S]	0,2976	0,0458	0,0314	7,52
	[Ge 4S]	0,2238	0,0057	0,0234	3,86
	[Ge 6S]	0,2736	0,0269	0,0363	5,68
$Pr_3Ge_{1,25}S_7$	[Pr 8S]	0,2951	0,0444	0,0319	7,49
	[Ge 4S]	0,2207	0,0055	0,0116	3,97
	[Ge 6S]	0,2653	0,0248	0,0072	5,98
$Gd_3Ge_{1,25}S_7$	[Gd 8S]	0,2905	0,0423	0,0351	7,37
	[Ge 4S]	0,2142	0,0050	0,0054	3,99
	[Ge 6S]	0,2578	0,0228	0,0000	6,00
$Tb_3Ge_{1,25}S_7$	[Tb 8S]	0,2898	0,0419	0,0381	7,22
	[Ge 4S]	0,2137	0,0049	0,0093	3,98
	[Ge 6S]	0,2546	0,0220	0,0013	6,00
$Dy_3Ge_{1,25}S_7$	[Dy 8S]	0,2892	0,0413	0,0617	6,66
	[Ge 4S]	0,2203	0,0054	0,0298	3,76
	[Ge 6S]	0,2581	0,0229	0,0267	5,83
$Y_3Ge_{1,25}S_7$	[Y 8S]	0,2889	0,0413	0,0482	6,97
	[Ge 4S]	0,2212	0,0055	0,0061	3,99
	[Ge 6S]	0,2589	0,0231	0,0199	5,91
$Ho_3Ge_{1,25}S_7$	[Ho 8S]	0,2880	0,0409	0,0497	6,93
	[Ge 4S]	0,2212	0,0055	0,0074	3,99

Сполука	Поліедр	Середня довжина зв'язку, нм	Об'єм поліедра, нм ³	Індекс спотворення	КЧ _{еф}
	[Ge 6S]	0,2579	0,0228	0,0196	5,91

Із зменшенням іонного радіуса R³⁺ для серій сполук R₃Si_{1,25}S₇ (R – Gd, Tb, Dy, Y, Ho) і R₃Ge_{1,25}S₇ (R – La, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, Y, Ho) значне спотворення поліедрів [R 8S], а отже зменшення КЧ_{еф} від 7,52 до 6,74 при переході від Gd до Ho (для Si-вмісних сульфідів) та зменшення КЧ_{еф} від 7,60 до 6,93 при переході від La до Ho (для Ge-вмісних сульфідів).

У структурах сполук R₂SnS₅ (R – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy), (СТ La₂SnS₅, СП *oP16*, ПГ *Pbam*), на відміну від структури сполук R₂S₃ ((R – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy; СТ α-La₂S₃; СП *oP20,62*; ПГ *Pnma*; КЧ_{РЗМ} = 7 або 8), атоми РЗМ координують по дев'ять атомів сульфуру. Атоми Sn локалізовані в найближчому октаедричному координаційному оточенні з атомів сульфуру. Параметри поліедрів у структурі R₂SnS₅ представлено у табл. 8.9.

Таблиця 8.9

Параметри поліедрів у структурі R₂SnS₅ (СТ La₂SnS₅, СП *oP16*, ПГ *Pbam*)

Сполука	Поліедр	Середня довжина зв'язку, нм	Об'єм поліедра, нм ³	Індекс спотворення	КЧ _{еф}
La ₂ SnS ₅	[La 9S]	0,3032	0,0558	0,0378	7,98
	[Sn 6S]	0,2580	0,0225	0,0105	5,97
Ce ₂ SnS ₅	[Ce 9S]	0,3017	0,0549	0,0394	7,94
	[Sn 6S]	0,2565	0,0222	0,0083	5,98
Pr ₂ SnS ₅	[Pr 9S]	0,3002	0,0541	0,0393	7,92
	[Sn 6S]	0,2552	0,0218	0,0087	5,98
Nd ₂ SnS ₅	[Nd 9S]	0,2991	0,0535	0,0392	7,96
	[Sn 6S]	0,2544	0,0216	0,0083	5,98

Сполука	Поліедр	Середня довжина зв'язку, нм	Об'єм поліедра, нм ³	Індекс спотворення	КЧ _{еф}
Sm ₂ SnS ₅	[Sm 9S]	0,2993	0,0533	0,0469	7,72
	[Sn 6S]	0,2576	0,0225	0,0013	6,00
Gd ₂ SnS ₅	[Gd 9S]	0,2978	0,0521	0,0553	7,69
	[Sn 6S]	0,2554	0,0219	0,0036	6,00
Tb ₂ SnS ₅	[Tb 9S]	0,2973	0,0522	0,0479	7,68
	[Sn 6S]	0,2558	0,0220	0,0002	6,00
Dy ₂ SnS ₅	[Dy 9S]	0,2970	0,0520	0,0482	7,67
	[Sn 6S]	0,2555	0,0219	0,0002	6,00

Зменшення іонного радіуса R³⁺ в ряду від La до Dy у структурі сполук R₂SnS₅ (СП *oP16*) спричинює спотворення поліедрів [R 9S], а отже зменшення КЧ_{еф} від 7,98 до 7,67 при переході від La до Dy. Для октаедрів [Sn 6S] характерним є збереження симетричності (КЧ_{еф} = КЧ = 6).

Характерним для халькогенідів R₂SnS₅ є те, що в їх структурі величини середніх довжин зв'язків δ(R-S) є співрозмірними із сумами відповідних іонних радіусів: $r_{La^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,3056$ нм (КЧ_{La} = 9), $r_{Ce^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,3036$ нм (КЧ_{Ce} = 9), $r_{Pr^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,3019$ нм (КЧ_{Pr} = 9), $r_{Nd^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,3003$ нм (КЧ_{Nd} = 9), $r_{Sm^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,2972$ нм (КЧ_{Sm} = 9), $r_{Gd^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,2947$ нм (КЧ_{Gd} = 9), $r_{Tb^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,2935$ нм (КЧ_{Tb} = 9) і $r_{Dy^{+3}} + r_{S^{-2}} = 0,2923$ нм (КЧ_{Dy} = 9) [176].

Для систем R₂S₃ – PbS характерним є утворенням тернарних сполук стехіометричного складу R₂PbS₄ (R – La, Ce, Pr, Nd). Варто зауважити, що ці сполуки є крайніми складами граничних твердих розчинів: La_{2+2/3x}Pb_{1-x}S₄ (x=0-0,69), Ce_{2+2/3x}Pb_{1-x}S₄ (x=0-0,66), Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S₄ (x=0-0,54), Nd_{2+2/3x}Pb_{1-x}S₄ (x=0-0,70), La_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se₄ (x=0-1), відповідно [289 - 291]. Їх кристалічна структура належить до структурного типу Th₃P₄ (СП *cI28,220*; ПГ *I4̄3d*). У структурах тернарних сполук R₂PbS₄ атоми R із атомами Pb утворюють статистичні суміші M, що

мають такий склад: 67 % R і 33 % Pb. Ці суміші, займаючи ПСТ 12a, координують по вісім атомів сульфуру. У табл. 8.10 представлено параметри поліедрів [M 8S] у структурах R₂PbS₄ (R – La, Ce, Pr, Nd). Ці поліедри представляють собою практично ідеальні тригональні призми з двома додатковими атомами (КЧ_{еф} = КЧ) в центрі яких знаходяться атоми статистичної суміші M.

Таблиця 8.10

Параметри поліедрів у структурах R₂PbS₄
(R – La, Ce, Pr, Nd; СП *cI*28,220)

Сполука	Поліедр	Середня довжина зв'язку, нм	Об'єм поліедра, нм ³	Індекс спотворення	КЧ _{еф}
La ₂ PbS ₄	[M 8S]	0,3034	0,0497	0,0010	7,99
Ce ₂ PbS ₄	[M 8S]	0,3013	0,0487	0,0010	7,99
Pr ₂ PbS ₄	[M 8S]	0,3003	0,0481	0,0010	7,99
Nd ₂ PbS ₄	[M 8S]	0,2988	0,0474	0,0010	7,99

8.2. Кристалічна структура та взаємодія халькогенідів у системах R₂S₃ – MeS – SiS₂ (R – РЗМ; Me – Co, Ni)

Комплекс проведених досліджень дозволяє стверджувати, що тетрарні сполуки R₃Co_{0,5}SiS₇ і R₃Ni_{0,5}SiS₇ (R – РЗМ) кристалізуються в гексагональній сингонії (СТ La₃Mn_{0,5}SiS₇ [292], ПГ *P*6₃, СП *hP*23). У структурі тетрарних сполук R₃Co(Ni)_{0,5}SiS₇ атоми РЗМ займають положення правильної системи точок 6c (рис. 8.4) і мають найближче оточення із восьми атомів сульфуру, утворюючи тригональні призми із двома додатковими атомами.

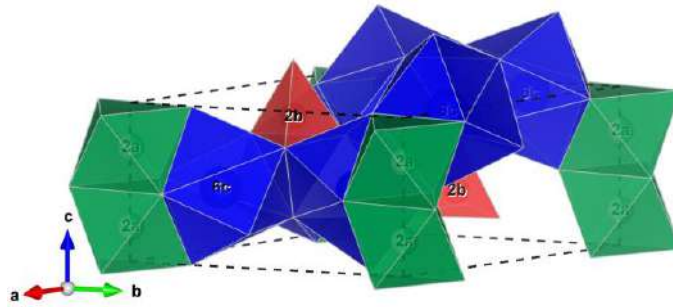


Рисунок 8.4. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі тетраєрних сполук $R_3Co(Ni)_{0,5}SiS_7$ (R – PЗМ)

Атоми Co(Ni) є в положеннях правильної системи точок ($2a$, КЗП = 0,5). Ці атоми координують навколо себе по шість атомів сульфуру, утворюючи октаедри $[Co(Ni) 6S_2]$. Утворені октаедри об'єднуються спільними гранями в напрямку осі c , утворюючи колони (рис. 8.5). Атоми Si займають правильну систему точок ($2b$), для них характерним є утворення тетраедрів $[Si 1S_3 3S_1]$. Тетраедри впорядковано розташовані в напрямку осі c і є ізольованими один від одного.

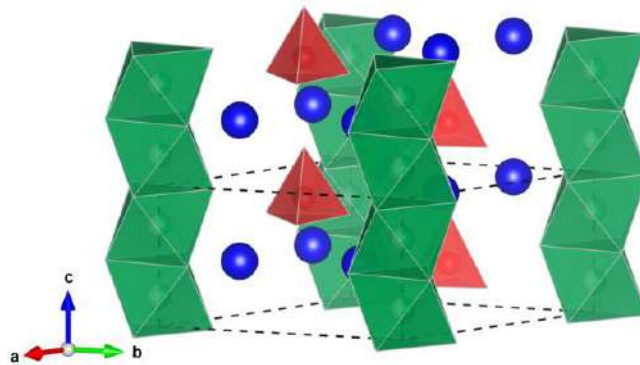


Рисунок 8.5. Елементарна комірка, колони октаедрів і ізольовані тетраедри у структурі тетраєрних сполук $R_3Co(Ni)_{0,5}SiS_7$ (R – PЗМ)

У структурі тетраєрних сполук $R_3Me_{0,5}SiS_7$ (R – PЗМ, Me – Co, Ni) атоми сульфуру займають дві ПСТ $6c$ (атоми S1 і S2) та $2b$ (атоми S3). На рис. 8.6, як приклад, представлено координаційне оточення атомів сульфуру та довжини міжатомних відстаней $\delta(Tb-S)$, $\delta(Co-S)$ та $\delta(Si-S)$ у структурі сполуки $Tb_3Co_{0,5}SiS_7$.

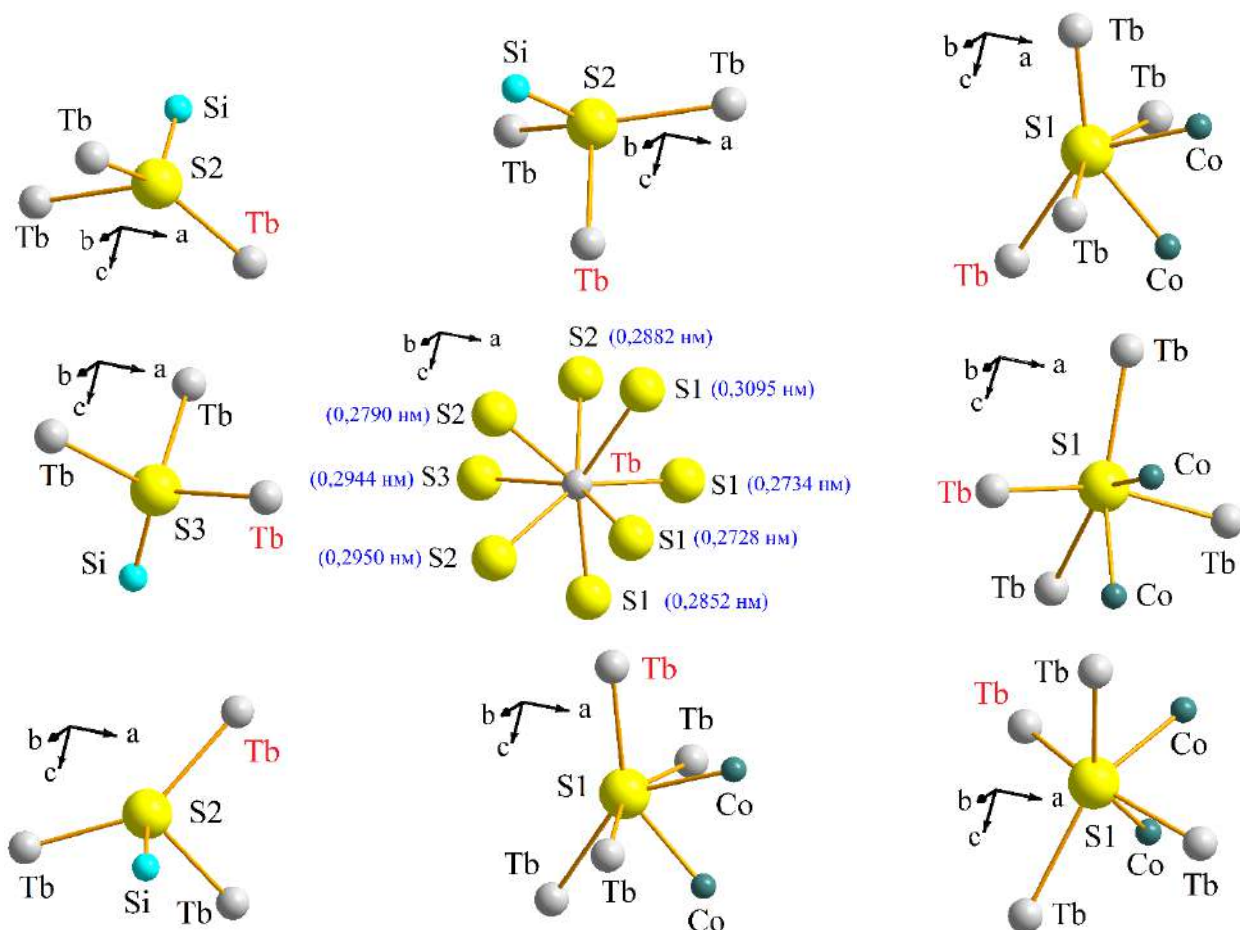


Рисунок 8.6. Найближче координаційне оточення атомів сульфуру у структурі $Tb_3Co_{0,5}SiS_7$

Для атомів S1 характерне КЧ = 6. Ці атоми координують по чотири атоми тербію та два атоми кобальту. Для атомів S2 і S3 характерне КЧ = 4. Атоми S2 і S3 координують три атоми тербію та один атом силіцію.

На рисунках 8.7 – 8.14 представлено графіки зміни середньої довжини зв'язку $\delta(R-S)$, об'ємів поліедрів $[R_8S]$, індексів спотворення поліедрів $[R_8S]$ та ефективного координаційного числа РЗМ у структурі сполук $R_3Me_{0,5}SiS_7$ (R – РЗМ; Me – Co, Ni) залежно від радіуса іона R^{3+} .



Рисунок 8.7. Середня довжина зв'язку $\delta(R-S)$ у структурі сполук $R_3Co_{0,5}SiS_7$



Рисунок 8.8. Середня довжина зв'язку $\delta(R-S)$ у структурі сполук $R_3Ni_{0,5}SiS_7$

Варто відзначити, що зі збільшенням радіуса іона R^{3+} для обох серій сполук ($R_3Co_{0,5}SiS_7$ та $R_3Ni_{0,5}SiS_7$) спостерігається монотонне зростання середньої довжини зв'язку $\delta(R-S)$ від 0,2866 нм (для $Er_3Co_{0,5}SiS_7$) до 0,2991 нм (для $La_3Co_{0,5}SiS_7$) та від 0,2851 нм (для $Er_3Ni_{0,5}SiS_7$) до 0,2991 нм (для $La_3Ni_{0,5}SiS_7$).

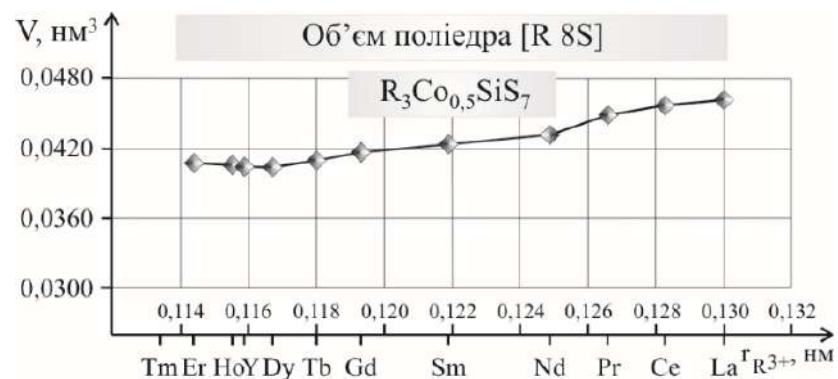


Рисунок 8.9. Об'єми поліедрів [R 8S] у структурі сполук $R_3Co_{0,5}SiS_7$

Зростання середньої довжини зв'язку $\delta(R-S)$ спричинює зростання об'ємів поліедрів [R 8S] від $0,0408 \text{ нм}^3$ (для $\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$) до $0,0462 \text{ нм}^3$ (для $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$) та від $0,0401 \text{ нм}^3$ (для $\text{Er}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$) до $0,0463 \text{ нм}^3$ (для $\text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$).

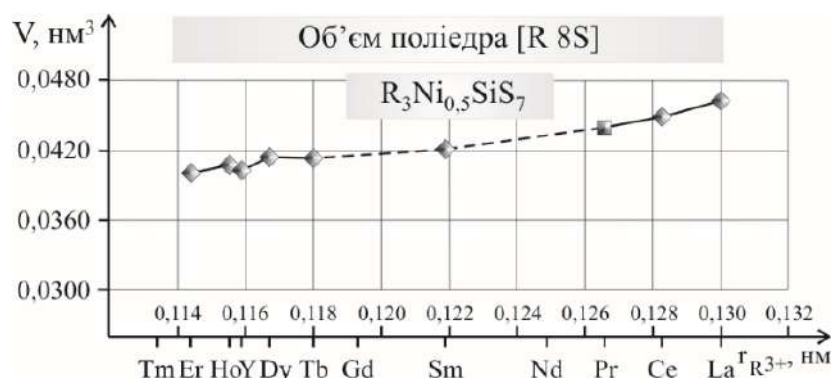


Рисунок 8.10. Об'єми поліедрів [R 8S] у структурі сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$

Зростання середньої довжини зв'язку $\delta(R-S)$ також спричинює зростання ефективного координаційного числа атома РЗМ. Особливо це чітко спостерігається для серії сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (R – РЗМ).

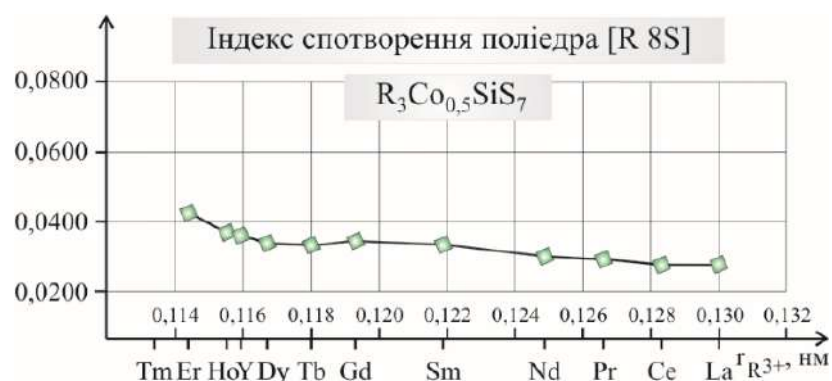


Рисунок 8.11. Індекс спотворення поліедрів [R 8S] у структурі сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$

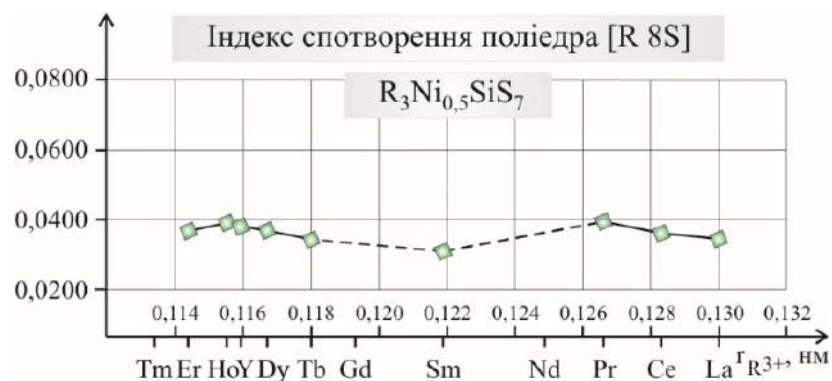


Рисунок 8.12. Індекс спотворення поліедрів [R 8S] у структурі сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$

Зростання ефективного координаційного числа від 7,26 (для $\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$) до 7,64 (для $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$) свідчить про зменшення поляризації зв'язків R-S. Для серії сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ (R – РЗМ) ефективне координаційне число зростає від 7,29 (для $\text{Er}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$) до 7,49 (для $\text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$).

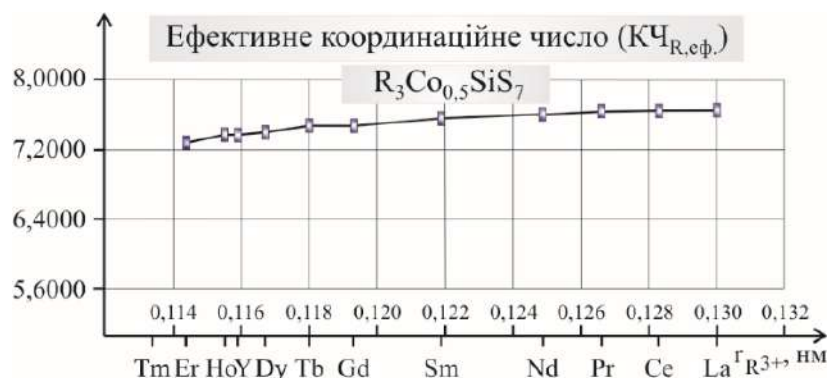


Рисунок 8.13. Ефективне координаційне число РЗМ у структурі сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$

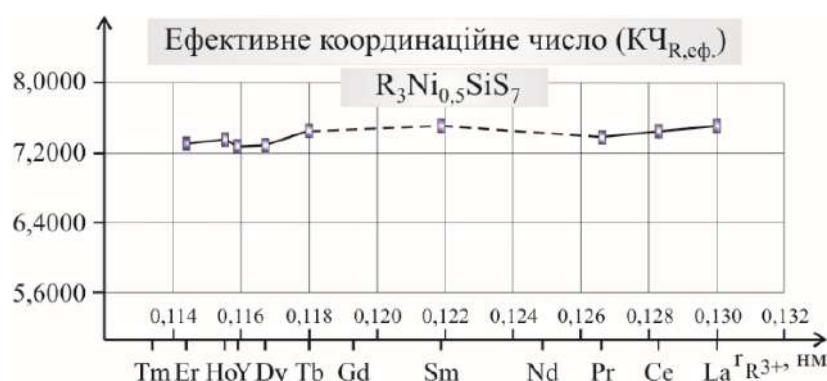


Рисунок 8.14. Ефективне координаційне число РЗМ у структурі сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$

На рис. 8.15 і рис. 8.16 представлено графіки, які відображають розподіл відстаней $\delta(\text{R}-\text{S})$ в об'ємі поліедрів $[\text{R}8\text{S}]$, що формують структуру халькогенідів $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{SiS}_7$ (R – РЗМ; Me – Co, Ni). Аналіз довжин зв'язків $\delta(\text{R}-\text{S})$ дає підстави стверджувати, що для частини із них величина $\delta(\text{R}-\text{S})$ знаходиться в діапазоні між $\delta(\text{R}-\text{S})$, що розрахована як сума ковалентних радіусів [280] та іонних радіусів [176].

Величини $\delta(\text{R}-\text{S})_6$, $\delta(\text{R}-\text{S})_7$ і $\delta(\text{R}-\text{S})_8$ є значно більшими від суми іонних радіусів. Варто також відзначити, що величини $\delta(\text{R}-\text{S})_1$, $\delta(\text{R}-\text{S})_2$, $\delta(\text{R}-\text{S})_3$, $\delta(\text{R}-\text{S})_4$,

$\delta(R-S)_5$, $\delta(R-S)_6$ і $\delta(R-S)_7$ зі зменшенням радіуса $r(R^{3+})$ від лантану до ербію мають тенденцію до зменшення, $\delta(R-S)_8$ – практично не змінюється.

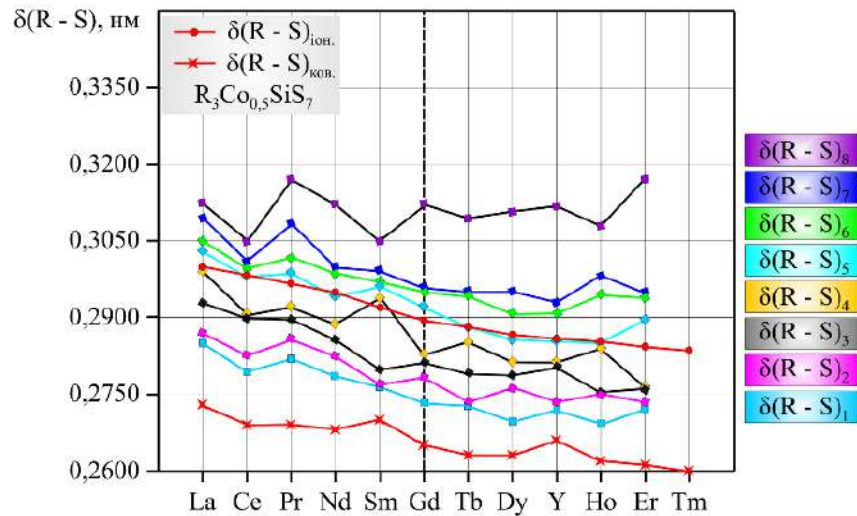


Рисунок 8.15. Довжини зв'язків $\delta(R-S)$ у структурі сполук $R_3Co_{0,5}SiS_7$

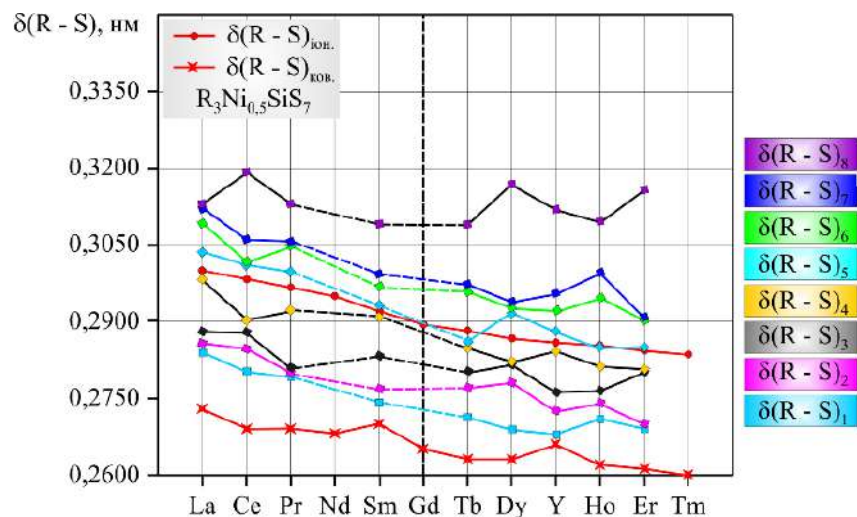


Рисунок 8.16. Довжини зв'язків $\delta(R-S)$ у структурі сполук $R_3Ni_{0,5}SiS_7$

У структурі тетрарних сполук $R_3Me_{0,5}SiS_7$ (R – РЗМ; Me – Co, Ni) атоми Si, що локалізовані в ПСТ $2b$, разом із атомами сульфуру формують тетраедри [Si 4S] (рис. 8.17). Ці тетраедри орієнтовані в напрямку осі c , ізольовані один від одного та локалізовані в порожнинах, що утворені поліедрами [R 8S], (рис. 8.18).

Для серії сполук $R_3Co_{0,5}SiS_7$ (R – РЗМ) віддаль $d(Si-Si)$ в напрямку осі c при переході від La до Er знаходиться в межах від 0,5660 до 0,5743 нм. Для серії

сполук $R_3Ni_{0,5}SiS_7$ ($R - PЗМ$) віддаль $d(Si - Si)$ в напрямку осі c при переході від La до Er знаходиться в межах від 0,5657 до 0,5741 нм.

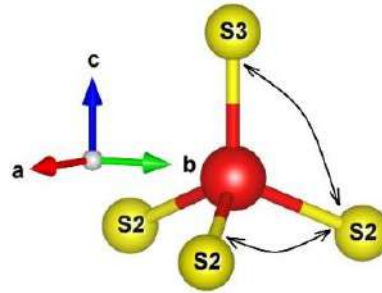


Рисунок 8.17. Кути між зв'язками у тетрадрі $[Si\ 4S]$

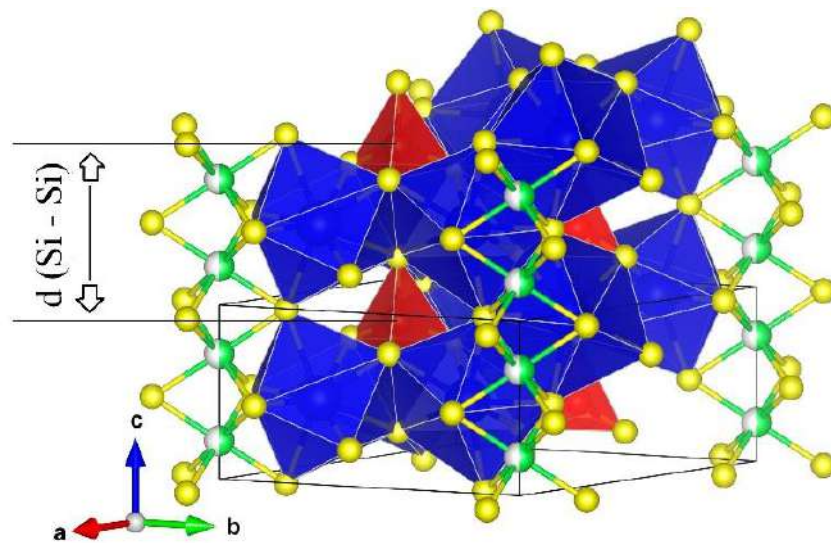


Рисунок 8.18. Розташування тетрадрів $[Si\ 4S]$ у структурі сполук $R_3Me_{0,5}SiS_7$ ($R - PЗМ$; $Me - Co, Ni$)

Характеристичні параметри тетрадрів $[Si\ 4S]$ у структурі сполук $R_3Me_{0,5}SiS_7$ ($R - PЗМ$; $Me - Co, Ni$) представлено у табл. 8.11 і табл. 8.12.

Таблиця 8.11

Параметри тетрадрів $[Si\ 4S]$ у структурі сполук $R_3Co_{0,5}SiS_7$ ($R - PЗМ$)

R	$\delta(Si-S)_{min}$, (нм)	$\delta(Si-S)_{max}$, (нм)	$\delta(Si-S)_{сеп.}$, (нм)	$\Delta\delta(Si-S)$, (%)	$V_{тетр.}$, (нм ³)	$\angle S2-Si-S2$, (°)	$\angle S2-Si-S3$, (°)
La	0,2096	0,2134	0,2124	1,8	0,00491	107,02	111,82
Ce	0,2130	0,2168	0,2157	1,8	0,00511	104,70	113,90
Pr	0,1960	0,2143	0,2097	8,5	0,00470	105,03	113,61

R	$\delta(\text{Si-S})_{\text{min}}$, (нм)	$\delta(\text{Si-S})_{\text{max}}$, (нм)	$\delta(\text{Si-S})_{\text{ср.}}$, (нм)	$\Delta\delta(\text{Si-S})$, (%)	$V_{\text{тетр.}}$, (нм ³)	$\angle \text{S2-Si-S2}$ (°)	$\angle \text{S2-Si-S3}$ (°)
Nd	0,2126	0,2181	0,2140	2,5	0,00499	105,80	112,94
Sm	0,2062	0,2170	0,2143	5,0	0,00500	104,21	114,33
Gd	0,2104	0,2186	0,2125	3,8	0,00492	108,96	109,98
Tb	0,2089	0,2130	0,2119	1,9	0,00486	105,71	113,01
Dy	0,2081	0,2196	0,2167	5,2	0,00514	102,52	115,76
Ho	0,2054	0,2161	0,2080	5,0	0,00462	109,34	109,60
Y	0,2135	0,2163	0,2141	1,3	0,00501	106,06	112,70
Er	0,2055	0,2076	0,2071	1,0	0,00455	108,50	110,42

$$\delta(\text{Si-S})_{\text{ср}} = 0,25*(3*\delta(\text{Si-S2}) + \delta(\text{Si-S3}))$$

$$\Delta\delta(\text{Si-S}) = ((\delta(\text{Si-S2}) - \delta(\text{Si-S3})) / \delta(\text{Si-S2}))*100$$

Таблиця 8.12

Параметри тетрадрів [Si 4S] у структурі сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{Si}_7$ (R – PЗМ)

R	$\delta(\text{Si-S})_{\text{min}}$, (нм)	$\delta(\text{Si-S})_{\text{max}}$, (нм)	$\delta(\text{Si-S})_{\text{ср.}}$, (нм)	$\Delta\delta(\text{Si-S})$, (%)	$V_{\text{тетр.}}$, (нм ³)	$\angle \text{S2-Si-S2}$ (°)	$\angle \text{S2-Si-S3}$ (°)
La	0,1930	0,2157	0,2099	10,5	0,00471	104,33	114,22
Ce	0,2070	0,2141	0,2122	3,3	0,00489	106,70	112,12
Pr	0,2080	0,2166	0,2145	4,0	0,00504	105,27	113,41
Sm	0,2080	0,2150	0,2136	3,3	0,00497	104,94	113,69
Tb	0,2070	0,2100	0,2085	1,4	0,00465	108,34	110,58
Dy	0,1979	0,2149	0,2106	7,9	0,00477	105,49	113,21
Y	0,2123	0,2150	0,2144	1,3	0,00503	105,61	113,10
Ho	0,2034	0,2190	0,2072	7,1	0,00456	109,38	109,56
Er	0,2100	0,2170	0,2119	3,2	0,00488	109,60	109,34

$$\delta(\text{Si-S})_{\text{ср}} = 0,25*(3*\delta(\text{Si-S2}) + \delta(\text{Si-S3}))$$

$$\Delta\delta(\text{Si-S}) = ((\delta(\text{Si-S2}) - \delta(\text{Si-S3})) / \delta(\text{Si-S2}))*100$$

У тетрадрах [Si 4S] зв'язок Si – S3 коротший за три інших Si – S2 зв'язки і орієнтований вздовж осі *c*. У більшості випадків довжина зв'язку $\delta(\text{Si-S3})$ є меншою, а довжина зв'язку $\delta(\text{Si-S2})$ – більша, за довжину зв'язку $\delta(\text{Si-S})$ для бінарної сполуки SiS₂ (СП *oI12,72*; ПГ *Ibam*). Середня довжина зв'язку $\delta(\text{Si-S})_{\text{ср.}}$ у структурі тетрадрних сполук R₃Me_{0,5}SiS₇ (R – PЗМ; Me – Co, Ni) є дещо меншою за довжину зв'язку $\delta(\text{Si-S}) = 0,221$ нм, що обчислена, як сума ковалентних радіусів [176].

Зменшення довжини зв'язку $\delta(\text{Si-S})$ відносно величини $\delta(\text{Si-S})_{\text{ков.}}$ пов'язане з тим, що тетрадри [Si 4S] у структурі тетрадрних сполук R₃Me_{0,5}SiS₇ (R – PЗМ; Me – Co, Ni) локалізовані в порожнинах, що утворені тригональними призмами з двома додатковими атомами [R 8S]. У зв'язку з тим, що сумарна маса атомів PЗМ значно перевищує масу атомів Si, тетрадри [Si 4S] включаються в утворені порожнини. Окрім цього, у структурі тетрадрних сполук R₃Me_{0,5}SiS₇ (R – PЗМ; Me – Co, Ni) тетрадри [Si 4S] є деформованими. Для серії сполук R₃Co_{0,5}SiS₇ (R – PЗМ) при переході від La до Er кут S2 – Si – S2 знаходиться в межах 102,52 - 109,34 °, а кут S2 – Si – S3 в межах від 109,60 до 115,76 °. Для серії сполук R₃Ni_{0,5}SiS₇ (R – PЗМ) при переході від La до Er кут S2 – Si – S2 знаходиться в межах 104,33 - 109,60 °, а кут S2 – Si – S3 в межах від 109,34 до 114,22 °.

Тетрадрні сульфідні R₃Me_{0,5}SiS₇ (R – PЗМ; Me – Co, Ni) утворюються в концентраційних трикутниках R₂S₃ – MeS – SiS₂ (50 мол. % R₂S₃; ≈17 мол. % MeS; ≈33 мол. % SiS₂), що збагачені сульфідними R₂S₃ (СП *oP20*; ПГ *Pnma*; КЧ_R = 7 або 8) або R₂S₃ (СП *mP30*; ПГ *P2₁/m* КЧ_R = 6 або 7). Тобто тетрадрні сульфідні R₃Me_{0,5}SiS₇ є стабільними за умови, що у формуванні їх структури вирішальну роль відіграють катіонні поліедри утворені атоми PЗМ та сульфуру.

8.3. Кристалічна структура та взаємодія халькогенідів у системах R_2S_3 – MeS – GeS_2 (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni)

Встановлено, що сполуки $R_3Me_{0,5}GeS_7$ (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni) кристалізуються в гексагональній сингонії (СТ $La_3Mn_{0,5}SiS_7$ [292], ПГ $P6_3$, СП $hP23$).

Зі збільшенням радіуса іона R^{3+} для серій сполук $R_3Mn_{0,5}GeS_7$, $R_3Fe_{0,5}GeS_7$, $R_3Co_{0,5}GeS_7$ та $R_3Ni_{0,5}GeS_7$ (рис. 8.19 – 8.22) спостерігається монотонне зростання середньої довжини зв'язку $\delta(R-S)$ від 0,2877 нм (для $Er_3Mn_{0,5}GeS_7$) до 0,2976 нм (для $Ce_3Mn_{0,5}GeS_7$), від 0,2876 нм (для $Tm_3Fe_{0,5}GeS_7$) до 0,2997 нм (для $La_3Fe_{0,5}GeS_7$), від 0,2878 нм (для $Tm_3Co_{0,5}GeS_7$) до 0,2996 нм (для $La_3Co_{0,5}GeS_7$) та від 0,2874 нм (для $Tm_3Ni_{0,5}GeS_7$) до 0,2967 нм (для $Ce_3Ni_{0,5}GeS_7$).



Рисунок 8.19. Середня довжина зв'язку $\delta(R-S)$ у структурі сполук $R_3Mn_{0,5}GeS_7$

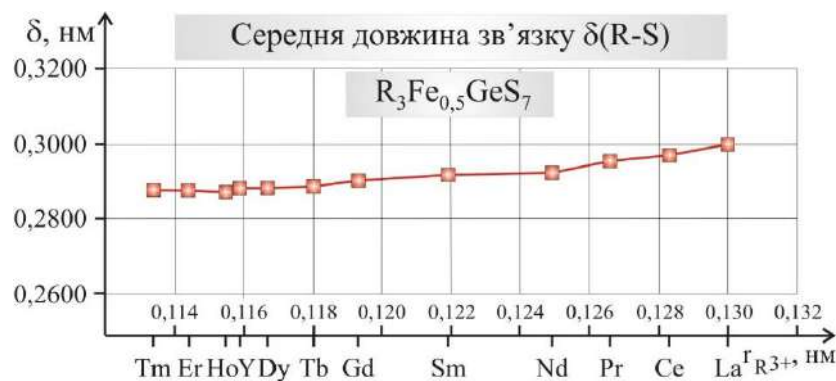


Рисунок 8.20. Середня довжина зв'язку $\delta(R-S)$ у структурі сполук $R_3Fe_{0,5}GeS_7$

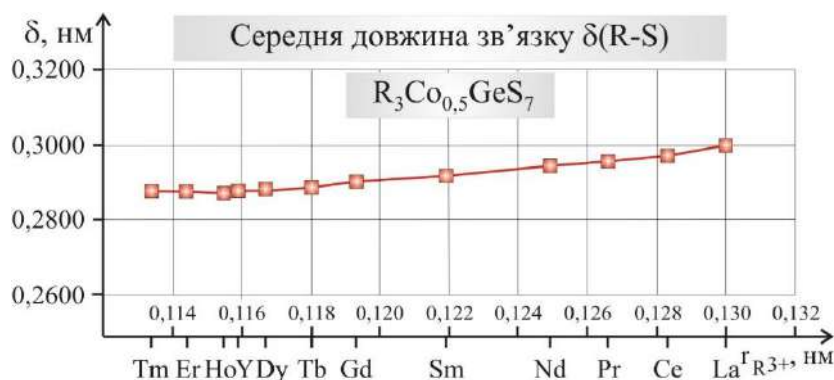


Рисунок 8.21. Середня довжина зв'язку $\delta(R-S)$ у структурі сполук $R_3Co_{0,5}GeS_7$

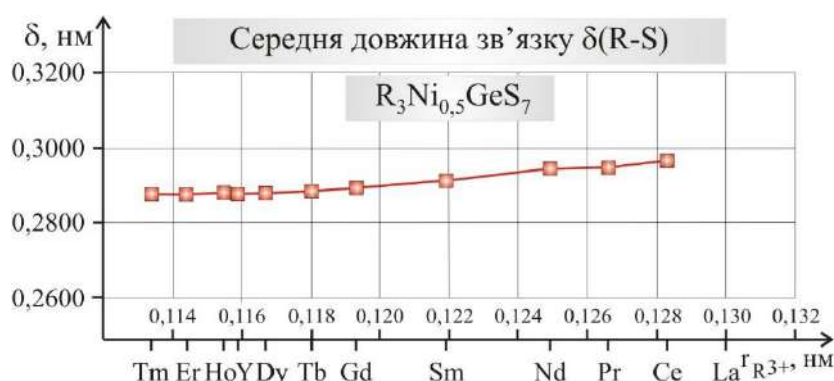


Рисунок 8.22. Середня довжина зв'язку $\delta(R-S)$ у структурі сполук $R_3Ni_{0,5}GeS_7$

Зростання середньої довжини зв'язку $\delta(R-S)$ спричинює зростання об'ємів поліедрів [R 8S] (рис. 8.23 – 8.26) від $0,0408 \text{ нм}^3$ (для $Er_3Mn_{0,5}GeS_7$) до $0,0456 \text{ нм}^3$ (для $Ce_3Mn_{0,5}GeS_7$), від $0,0403 \text{ нм}^3$ (для $Tm_3Fe_{0,5}GeS_7$) до $0,0465 \text{ нм}^3$ (для $La_3Fe_{0,5}GeS_7$), від $0,0403 \text{ нм}^3$ (для $Tm_3Co_{0,5}GeS_7$) до $0,0464 \text{ нм}^3$ (для $La_3Co_{0,5}GeS_7$) та від $0,0401 \text{ нм}^3$ (для $Tm_3Ni_{0,5}GeS_7$) до $0,0451 \text{ нм}^3$ (для $Ce_3Ni_{0,5}GeS_7$).

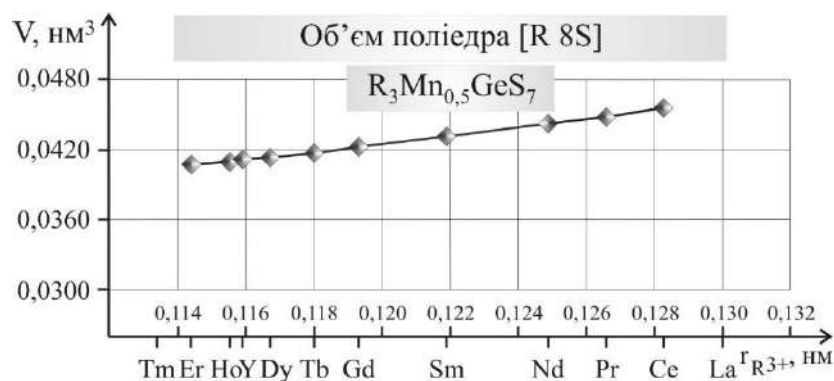


Рисунок 8.23. Об'єми поліедрів [R 8S] у структурі сполук $R_3Mn_{0,5}GeS_7$

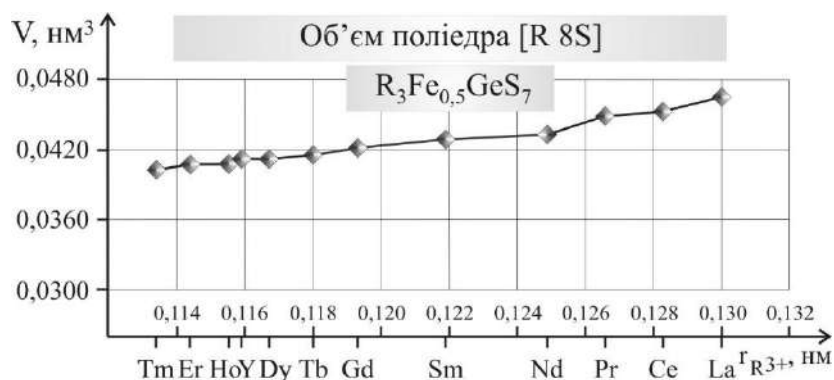


Рисунок 8.24. Об'єми поліедрів [R 8S] у структурі сполук $R_3Me_{0,5}GeS_7$

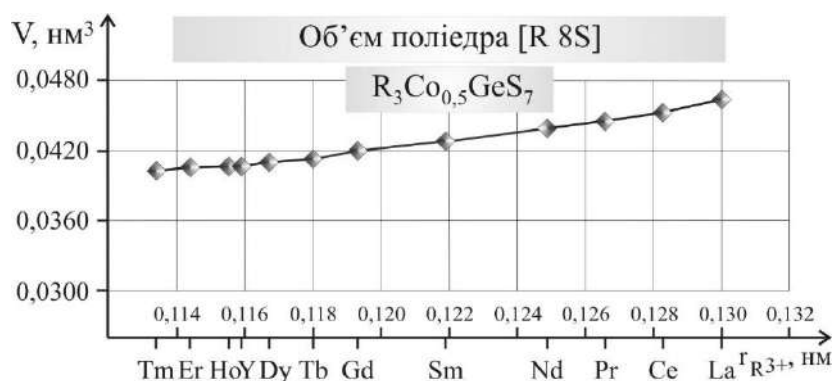


Рисунок 8.25. Об'єми поліедрів [R 8S] у структурі сполук $R_3Co_{0,5}GeS_7$

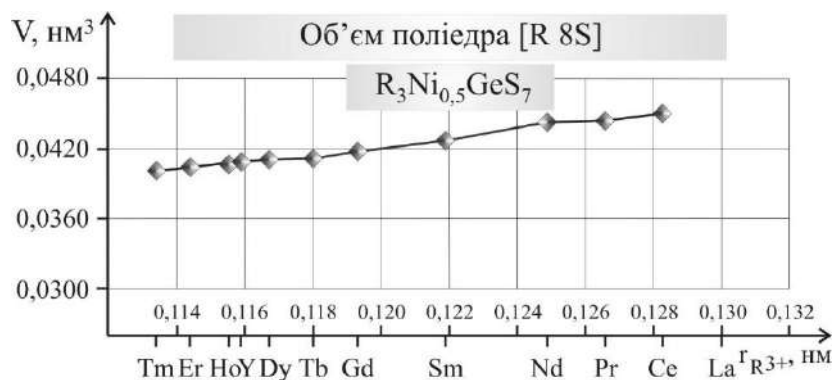


Рисунок 8.26. Об'єми поліедрів [R 8S] у структурі сполук $R_3Ni_{0,5}GeS_7$

Зі збільшенням радіуса іона R^{3+} для серій сполук $R_3Mn_{0,5}GeS_7$, $R_3Fe_{0,5}GeS_7$, $R_3Co_{0,5}GeS_7$ та $R_3Ni_{0,5}GeS_7$ (рис. 8.27 – 8.30) спостерігається монотонне зменшення індексу спотворення поліедрів [R 8S] від 0,0503 (для $Er_3Mn_{0,5}GeS_7$) до 0,0264 (для $Ce_3Mn_{0,5}GeS_7$), від 0,0645 (для $Tm_3Fe_{0,5}GeS_7$) до 0,0283 (для $La_3Fe_{0,5}GeS_7$), від 0,0648 (для $Tm_3Co_{0,5}GeS_7$) до 0,0288 (для $La_3Co_{0,5}GeS_7$) та від 0,0664 (для $Tm_3Ni_{0,5}GeS_7$) до 0,0314 (для $Ce_3Ni_{0,5}GeS_7$).

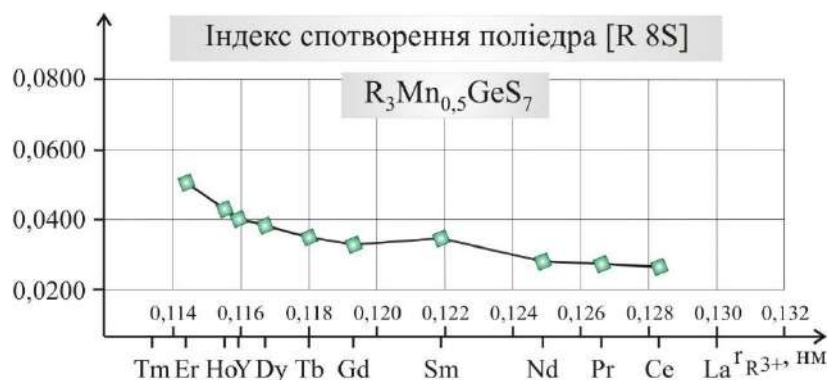


Рисунок 8.27. Індекс спотворення поліедра [R 8S] у структурі сполук

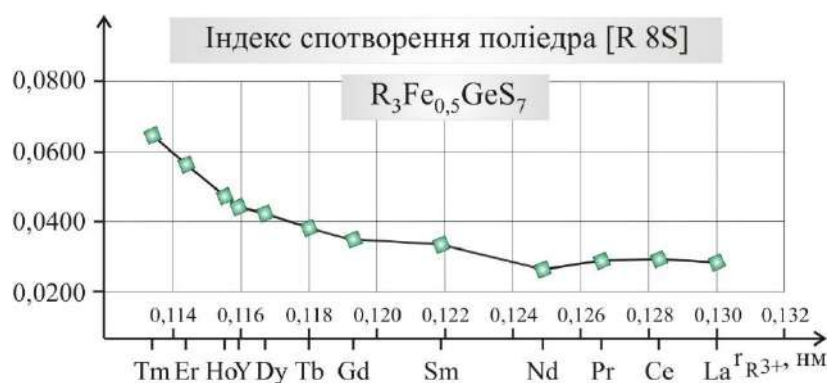
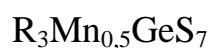


Рисунок 8.28. Індекс спотворення поліедра [R 8S] у структурі сполук

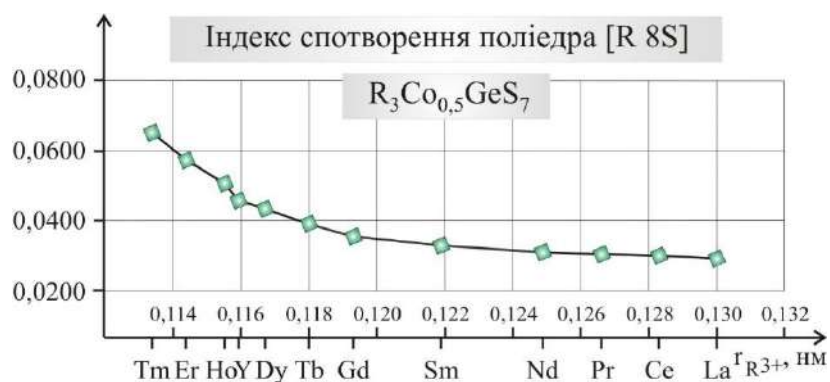
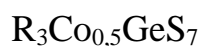


Рисунок 8.29. Індекс спотворення поліедра [R 8S] у структурі сполук



Зменшення індексу спотворення довжини зв'язку $\delta(R-S)$ спричинює зростання ефективного координаційного числа атома РЗМ (рис. 8.31 – 3.34).

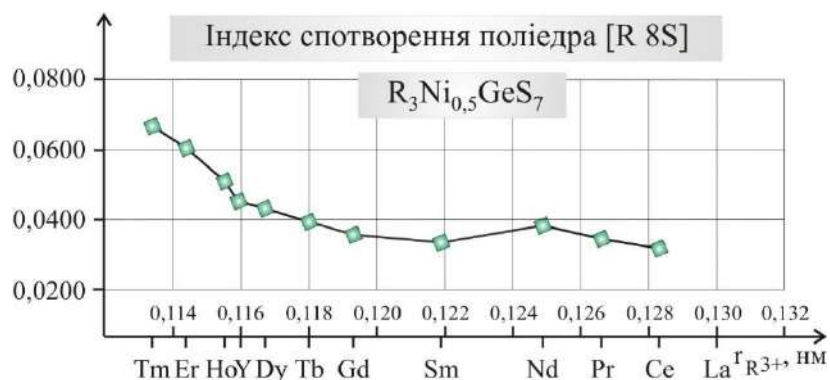


Рисунок 8.30. Індекс спотворення поліедра [R 8S] у структурі сполук $R_3Ni_{0,5}GeS_7$

Для серії сполук $R_3Mn_{0,5}GeS_7$ ефективно координаційне число зростає від 6,98 (для $Er_3Mn_{0,5}GeS_7$) до 7,68 (для $Ce_3Mn_{0,5}GeS_7$), для серії сполук $R_3Fe_{0,5}GeS_7$ - від 6,65 (для $Tm_3Fe_{0,5}GeS_7$) до 7,62 (для $La_3Fe_{0,5}GeS_7$), для серії сполук $R_3Co_{0,5}GeS_7$ - від 6,63 (для $Tm_3Co_{0,5}GeS_7$) до 7,61 (для $La_3Co_{0,5}GeS_7$) і для серії сполук $R_3Ni_{0,5}GeS_7$ - від 6,61 (для $Tm_3Ni_{0,5}GeS_7$) до 7,52 (для $Ce_3Ni_{0,5}GeS_7$).

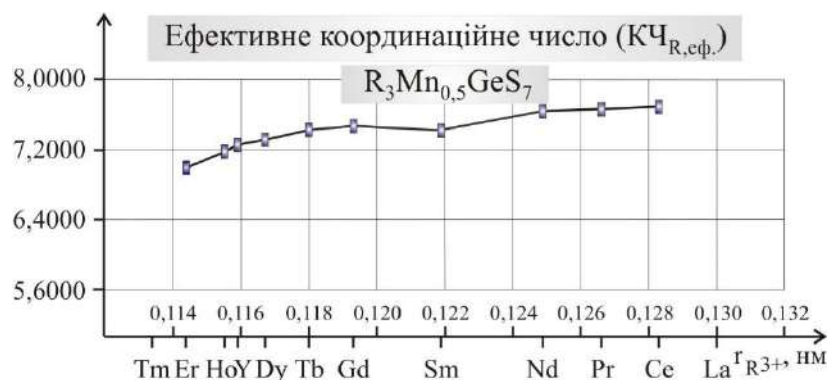


Рисунок 8.31. Ефективне координаційне число РЗМ у структурі сполук $R_3Mn_{0,5}GeS_7$

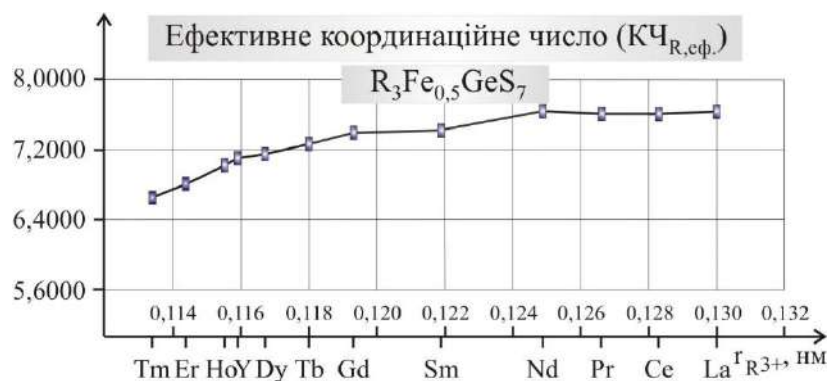


Рисунок 8.32. Ефективне координаційне число РЗМ у структурі сполук $R_3Fe_{0,5}GeS_7$

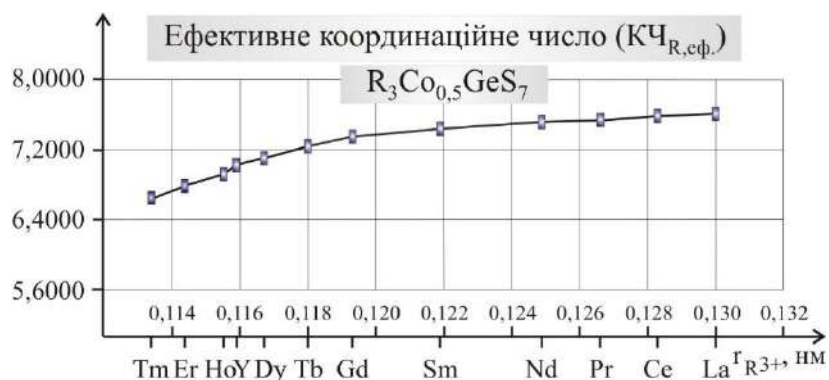


Рисунок 8.33. Ефективне координаційне число РЗМ у структурі сполук

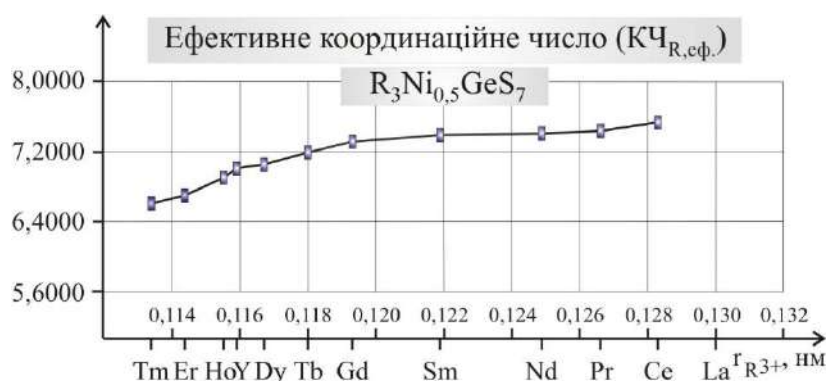
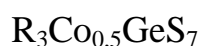
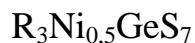


Рисунок 8.34. Ефективне координаційне число РЗМ у структурі сполук



На рис. 8.35-3.38 представлено графіки, які відображають розподіл відстаней $\delta(R-S)$ в об'ємі поліедрів $[R_8S]$, що формують структуру халькогенідів $R_3Me_{0,5}GeS_7$ (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co або Ni).

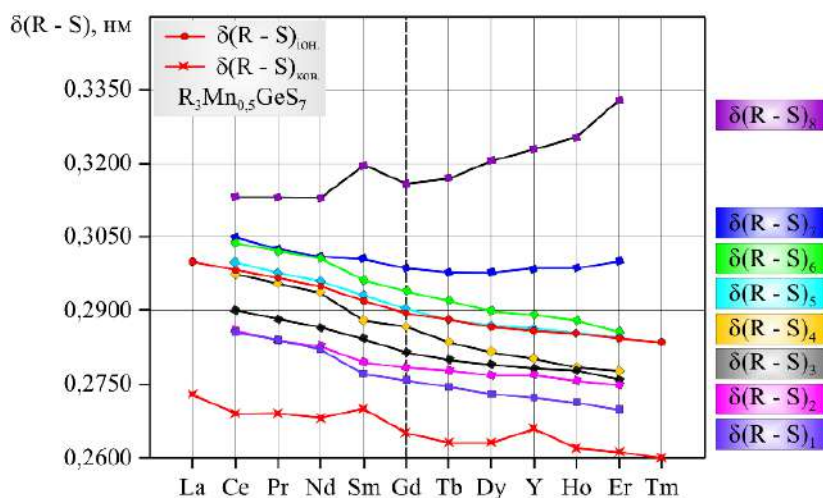


Рисунок 8.35. Довжини зв'язків $\delta(R-S)$ у структурі сполуку $R_3Mn_{0,5}GeS_7$

Для переважної більшості халькогенідів $R_3Me_{0,5}GeS_7$ експериментально визначені величини довжин зв'язків $\delta(R-S)_1$, $\delta(R-S)_2$, $\delta(R-S)_3$ і $\delta(R-S)_4$ знаходяться в діапазоні між довжиною зв'язку $\delta(R-S)$, що розрахована як сума ковалентних радіусів [280] та іонних радіусів [176]. Величини $\delta(R-S)_5$ є близькими до сум іонних радіусів. Величини $\delta(R-S)_6$, $\delta(R-S)_7$ та $\delta(R-S)_8$ є більшими за довжину зв'язку $\delta(R-S)$, що розрахована як сума іонних радіусів.

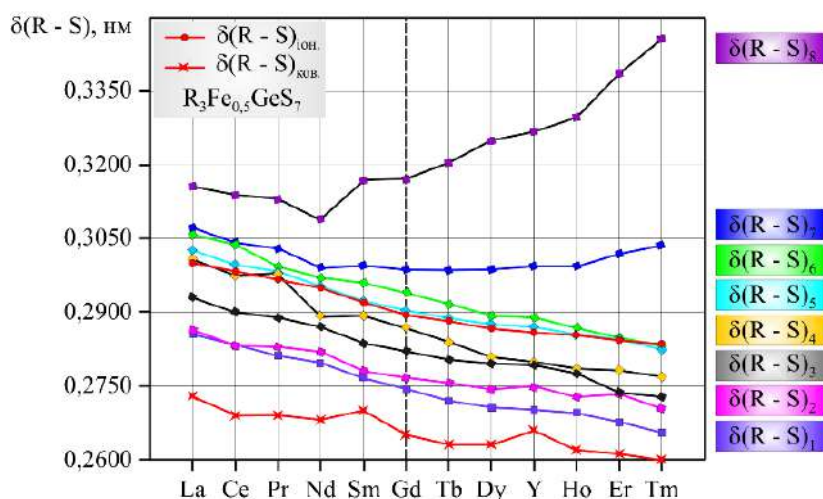


Рисунок 8.36. Довжини зв'язків $\delta(R - S)$ у структурі сполук $R_3Fe_{0,5}GeS_7$

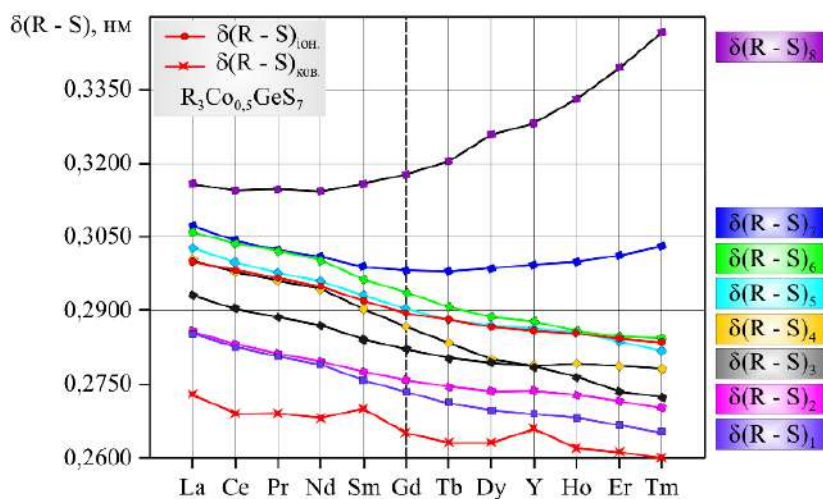


Рисунок 8.37. Довжини зв'язків $\delta(R - S)$ у структурі сполук $R_3Co_{0,5}GeS_7$

В германійвмісних халькогенідах $R_3Me_{0,5}GeS_7$ ($Me - Mn, Fe, Co, Ni$) із зменшенням радіуса $r(R^{3+})$ від лантану до тулю, в порівнянні із силіційвмісними халькогенідами $R_3Me_{0,5}SiS_7$ ($Me - Co, Ni$), спостерігається зростання величини

$\delta(R-S)_8$. Варто зазначити, що значне зростання відстані $\delta(R-S)_8$ фіксується, починаючи із гадолінію.

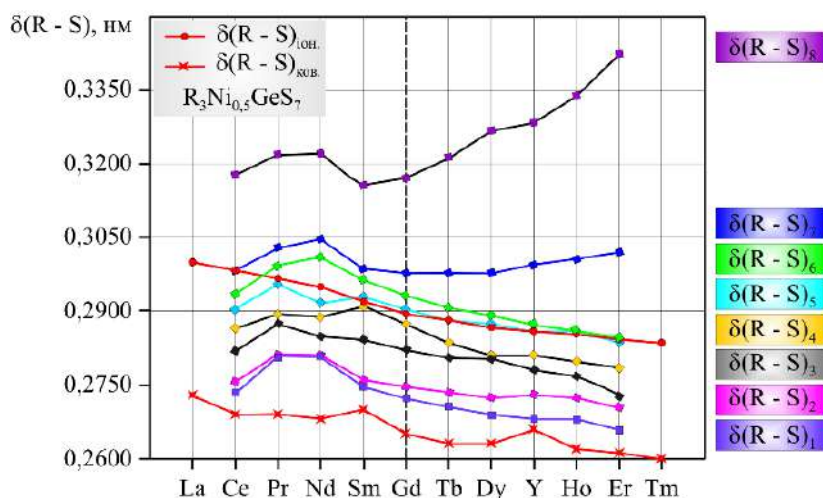


Рисунок 8.38. Довжини зв'язків $\delta(R-S)$ у структурі сполук $R_3Ni_{0,5}GeS_7$

Це є причиною того, що значне зростання індексу спотворення поліедрів [R 8S], (див. рис. 8.27-8.30) і зменшення ефективного координаційного числа РЗМ (див. рис. 8.31-8.34) спостерігається в ряду від гадолінію до тулію. Зазначені закономірності пов'язані із внутрішньою періодичністю у заповненні електронами 4f-підрівня в атомах РЗМ.

Спостережувані закономірності добре корелюють із відомими фундаментальними залежностями. Як приклад на рис. 8.39 представлено залежність енергії іонізації процесу $R^{+2} \rightarrow R^{+3}$ (R – РЗМ), як функцію зміни електронної конфігурації.

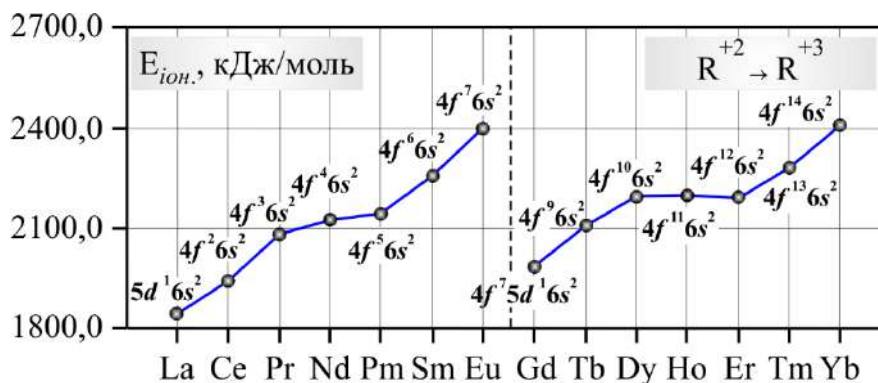


Рисунок 8.39. Енергія іонізації, як функція зміни електронної конфігурації атомів РЗМ

Енергії іонізації процесу $R^{+2} \rightarrow R^{+3}$ зростає від 1850 (для лантану) до 2404 кДж/моль (для європію). Для європію характерним є стійкий $4f^7$, на половину заповнений енергетичний підрівень. Початок нового внутрішнього періоду (перехід від Eu до Gd) супроводжується різким зменшенням третього іонізаційного потенціалу. При переході від гадолінію (електронна конфігурація – $4f^7 5d^1 6s^2$) до іттербію (електронна конфігурація – $4f^{14} 6s^2$) енергії іонізації процесу $R^{+2} \rightarrow R^{+3}$ зростає від 1990 до 2415 кДж/моль.

Із експериментальних даних для сульфідів $R_3Fe_{0,5}GeS_7$ ($R - La, Ce, Sm, Gd, Y$) можна зробити висновок про те, що у їх структурі віддалі $\delta(P3M-S)_{сер.}$ є практично однаковими: $\delta(La-S)_{сер.} = 0,2997$ нм, $\delta(Ce-S)_{сер.} = 0,2969$ нм, $\delta(Sm-S)_{сер.} = 0,2916$ нм, $\delta(Gd-S)_{сер.} = 0,2900$ нм, $\delta(Y-S)_{сер.} = 0,28825$ нм. Разом з тим спостерігається значне зростання величини $\Delta = \delta(P3M-S)_8 - \delta(P3M-S)_1$. У структурі сполуки $La_3Fe_{0,5}GeS_7$ $\Delta = \delta(La-S)_8 - \delta(La-S)_1 = 0,0298$ нм, у структурі сполуки $Ce_3Fe_{0,5}GeS_7$ $\Delta = \delta(Ce-S)_8 - \delta(Ce-S)_1 = 0,0307$ нм, у структурі сполуки $Sm_3Fe_{0,5}GeS_7$ $\Delta = \delta(Sm-S)_8 - \delta(Sm-S)_1 = 0,0402$ нм, у структурі сполуки $Gd_3Fe_{0,5}GeS_7$ $\Delta = \delta(Gd-S)_8 - \delta(Gd-S)_1 = 0,0428$ нм, у структурі сполуки $Y_3Fe_{0,5}GeS_7$ $\Delta = \delta(Y-S)_8 - \delta(Y-S)_1 = 0,0566$ нм. Спостережувану закономірність можна пояснити впливом 2-ої координаційної сфери, яка однакова у структурі зазначених сполук. В ряду $La - Ce - Sm - Gd - Y$ кожен наступний (менший за розмірами катіон) не може одночасно утворювати 8 однакових зв'язків і змушений “прилипати” до стінки своєї порожнини, в результаті чого протилежний за напрямком (8 зв'язок) подовжується.

Це явище не є притаманним лише для сульфідів. Можна навести приклад з кристалохімії силікатів лужних металів. Відомо, що сполуки Na_2SiO_3 [293] та Li_2SiO_3 [294] мають практично однакову кристалічну структуру, але атом натрію (рис. 8.40) з атомами кисню утворює тригональну біпіраміду ($KЧ = 5$), тоді як атом літію утворює деформований тетраedr ($KЧ = 4$), а 5-й атом кисню – дуже віддалений (рис. 8.41).

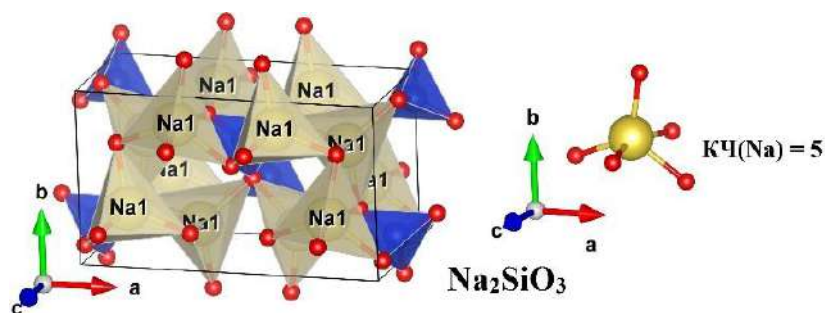


Рисунок 8.40. Багатогранники у структурі сполуки Na_2SiO_3 (ПГ $Cmc2_1$)

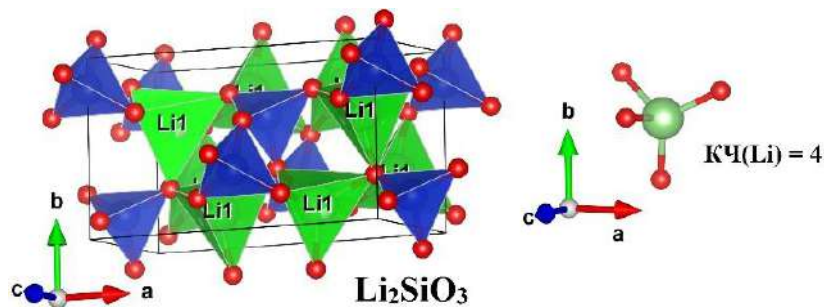


Рисунок 8.41. Багатогранники у структурі сполуки Li_2SiO_3 (ПГ $Cmc2_1$)

Енергетичну перевагу того чи іншого координаційного оточення можна розрахувати теоретично (використовуючи методи квантової хімії). При виборі придатної моделі для сульфідів тривалентних металів можна як ліганди обирати молекули сірководню, оскільки середнє координаційне число атома сірки дорівнює $8/3$, що є близьким до 3. Методом Хартрі-Фока з базисним набором SBKJС нами виконано розрахунок повної енергії катіонів лантану, церію, самарію, гадолінію та ітрію в оточенні молекул сірководню. На рис. 8.42, як приклад, представлено зарядово-стехіометричну модель розташування лігандів навколо атома лантану.

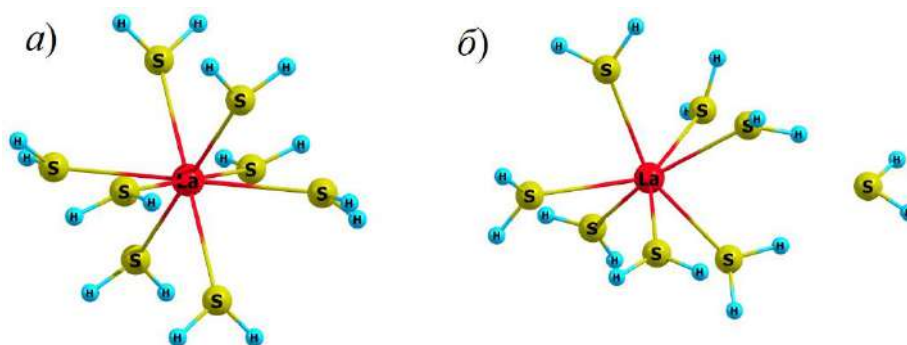


Рисунок 8.42. Зарядово-стехіометрична модель розташування лігандів навколо атома лантану: а) $\text{KЧ}(\text{La}) = 8$; а) $\text{KЧ}(\text{La}) = 7 + 1$

Результати розрахунку свідчать про те, що лантан, церій, самарій, гадоліній та ітрій можуть утворювати по два ізомерні комплекси із різним координаційним числом атомів металу. Для ітрію $7 + 1$ – координаційний комплекс вигідніший за 8-координаційний на 42 кДж/моль, для гадолінію на 38 кДж/моль, для самарію на 32 кДж/моль, для церію на 14 кДж/моль, тоді як для лантану – лише на 8 кДж/моль.

У структурі халькогенідів $R_3Me_{0,5}GeS_7$ (R – РЗМ) атоми Me (Me – Mn, Fe, Co або Ni) локалізовані в ПСТ $2a$ ($KЗП = 0,5$). З атомами сульфуру ці метали формують октаедри $[Me 6S]$. Характерною їх особливістю є те, що ці октаедри маючи спільні грані, в напрямку осі c формують “колони” (рис. 8.43).

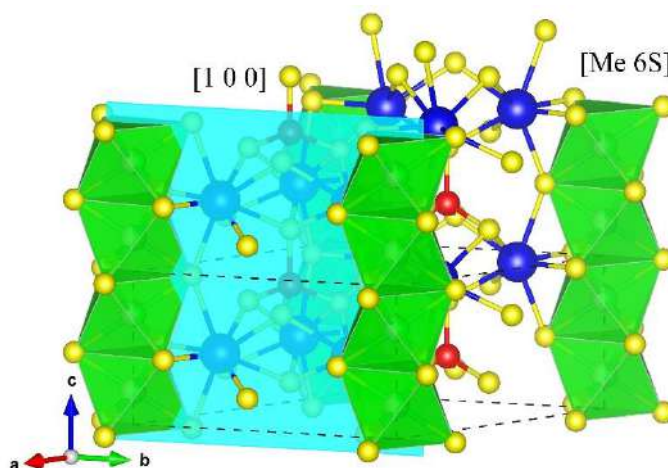


Рисунок 8.43. Розташування октаедрів $[Me 6S]$ у структурі сполук $R_3Me_{0,5}GeS_7$ (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni)

Оскільки ПСТ $2a$ заповнена на 50 %, то можна говорити про те, що в цих колонах кожна друга ПСТ є порожньою. Сполуки, у структурі яких є такі структурні елементи, можуть мати практичне використання. Наприклад, такі речовини можуть використовуватись в ролі твердих електролітів. Їх провідність можна стимулювати за рахунок міграції іонів металу по пустих позиціях.

На рис. 8.44-8.47 представлено графіки, які відображають розподіл відстаней $\delta(Me-S)$ в об’ємі октаедрів $[Me 6S]$, (Me – Mn, Fe, Co, Ni). В структурі октаедрів $[Me 6S]$ можна виділити три відстані $\delta(Me-S)_{min}$ та три відстані $\delta(Me-S)_{max}$.

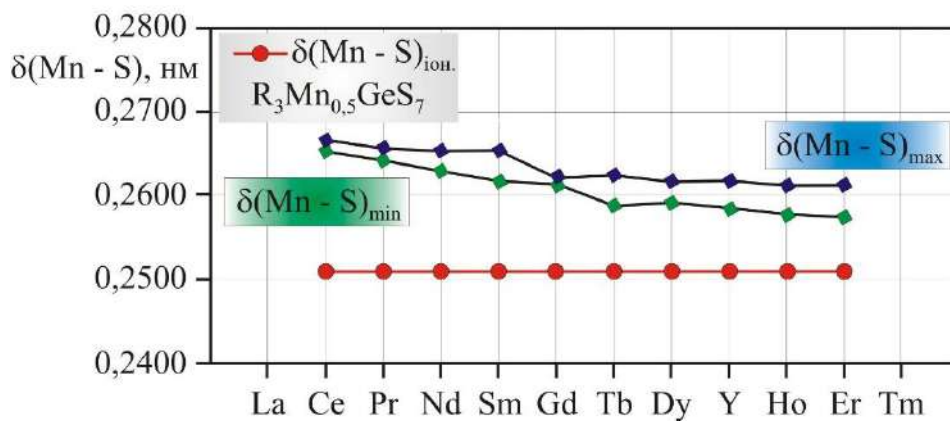


Рисунок 8.44. Міжатомні віддалі $\delta(\text{Me-S})$ у структурі сполук $\text{R}_3\text{Mn}_{0.5}\text{GeS}_7$

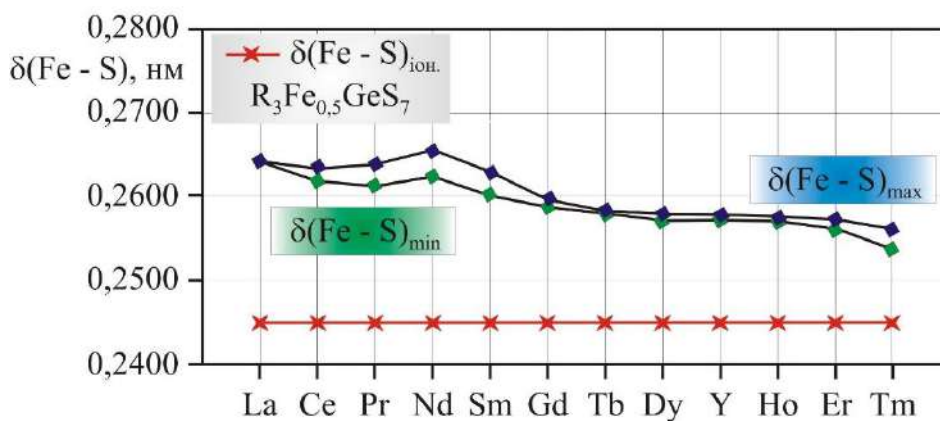


Рисунок 8.45. Міжатомні віддалі $\delta(\text{Me-S})$ у структурі сполук $\text{R}_3\text{Fe}_{0.5}\text{GeS}_7$

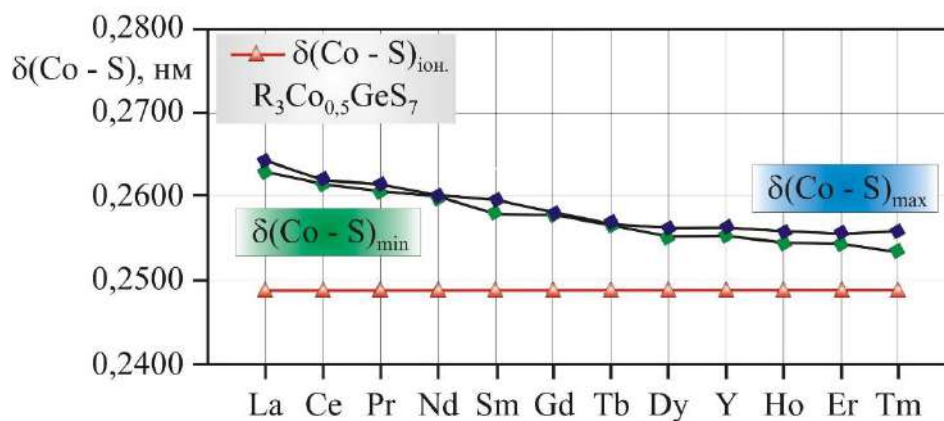


Рисунок 8.46. Міжатомні віддалі $\delta(\text{Me-S})$ у структурі сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0.5}\text{GeS}_7$

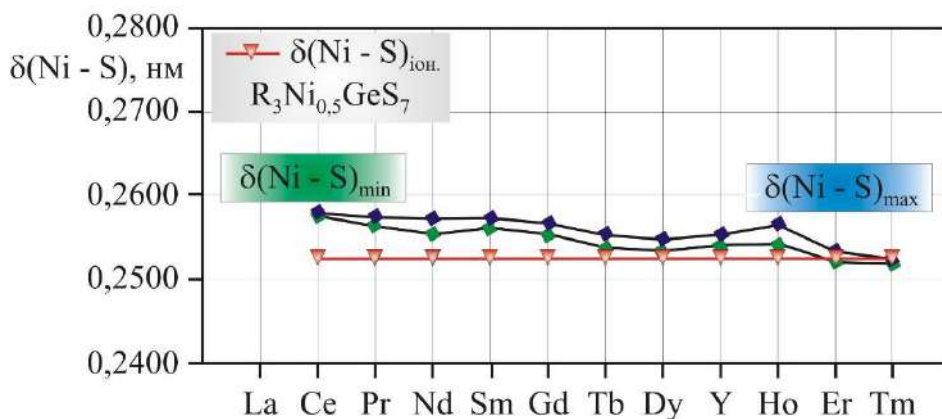


Рисунок 8.47. Міжатомні віддалі $\delta(\text{Me-S})$ у структурі сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$

Експериментально визначені величини довжин зв'язків $\delta(\text{Me-S})_{\text{min}}$ та $\delta(\text{Me-S})_{\text{max}}$ є більшими за величину $\delta(\text{Me-S})$, що розрахована, як сума іонних радіусів [176] ($\delta(\text{Mn-S})_{\text{ion}} = 0,251$ нм; $\delta(\text{Fe-S})_{\text{ion}} = 0,245$ нм; $\delta(\text{Co-S})_{\text{ion}} = 0,249$ нм; $\delta(\text{Ni-S})_{\text{ion}} = 0,253$ нм). Для кожної із серій сполук $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{GeS}_7$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$; $\text{Me} - \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) із зменшенням радіуса $r(\text{R}^{3+})$ спостерігається монотонне зменшення як відстані $\delta(\text{Me-S})_{\text{min}}$ так і відстані $\delta(\text{Me-S})_{\text{max}}$.

У структурі тетрарних сполук $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{GeS}_7$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$; $\text{Me} - \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) атоми Ge, що локалізовані в ПСТ $2b$, разом із атомами сульфуру формують тетраедри $[\text{Ge} 4\text{S}]$. Ці тетраедри орієнтовані в напрямку осі c , ізольовані один від одного (рис. 8.48) та локалізовані у порожнинах, утворених поліедрами $[\text{R} 8\text{S}]$.

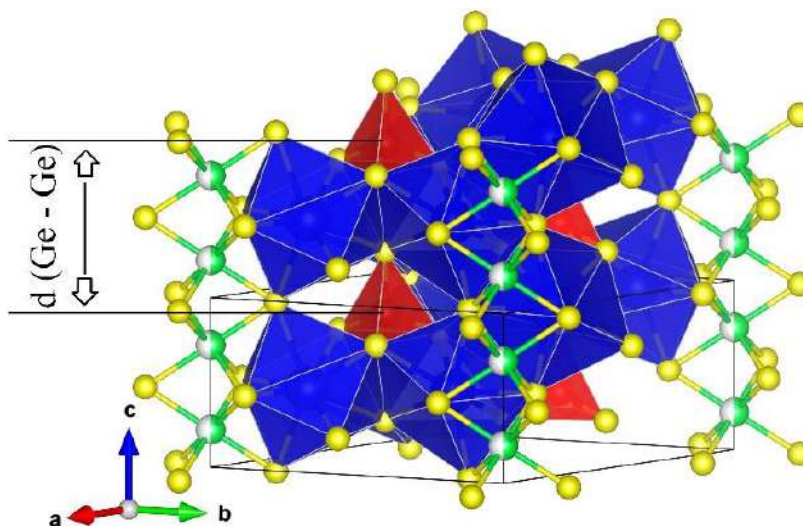


Рисунок 8.48. Розташування тетраедрів $[\text{Ge} 4\text{S}]$ у структурі сполук $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{GeS}_7$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$; $\text{Me} - \text{Mn, Fe, Co, Ni}$)

Для серії сполук $R_3Mn_{0,5}GeS_7$ (R – PЗМ) віддаль $\delta(Ge - Ge)$ в напрямку осі c при переході від Ce до Er зростає від 0,5779 до 0,5803 нм ($\Delta = 0,0024$ нм). Для серії сполук $R_3Fe_{0,5}GeS_7$ (R – PЗМ) віддаль $\delta(Ge - Ge)$ в напрямку осі c при переході від La до Tm зростає від 0,5813 до 0,5875 нм ($\Delta = 0,0062$ нм). Для серії сполук $R_3Co_{0,5}GeS_7$ (R – PЗМ) віддаль $\delta(Ge - Ge)$ в напрямку осі c при переході від La до Tm зростає від 0,5809 до 0,5883 нм ($\Delta = 0,0074$ нм). Для серії сполук $R_3Ni_{0,5}GeS_7$ (R – PЗМ) віддаль $\delta(Ge - Ge)$ в напрямку осі c при переході від Ce до Tm зростає від 0,5782 до 0,5886 нм ($\Delta = 0,0104$ нм). Характеристичні параметри тетрадрів [Ge 4S] у структурі сполук $R_3Me_{0,5}GeS_7$ (R – PЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni) представлено у таблицях 8.13-8.16.

Таблиця 8.13

Параметри тетрадрів [Ge 4S] у структурі сполук $R_3Mn_{0,5}GeS_7$ (R – PЗМ)

R	$\delta(Ge-S)_{min}$ (нм)	$\delta(Ge-S)_{max}$ (нм)	$\delta(Ge-S)_{ср}$, (нм)	$\Delta\delta(Ge-S)$, (%)	$V_{тетр.}$, (нм ³)	$\angle S2-Ge-S2$ (°)	$\angle S2-Ge-S3$ (°)
Ce	0,2173	0,2224	0,2211	2,3	0,00552	105,74	112,99
Pr	0,2168	0,2223	0,2210	2,5	0,00551	105,58	113,13
Nd	0,2171	0,2223	0,2211	2,3	0,00552	105,44	113,25
Sm	0,2173	0,2223	0,2211	2,2	0,00550	104,74	113,87
Gd	0,2172	0,2217	0,2206	2,0	0,00547	104,82	113,79
Tb	0,2165	0,2224	0,2210	2,7	0,00549	104,45	114,13
Dy	0,2173	0,2221	0,2210	2,2	0,00548	104,30	114,25
Y	0,2176	0,2215	0,2206	1,8	0,00545	104,20	114,33
Ho	0,2172	0,2218	0,2207	2,1	0,00545	103,96	114,54
Er	0,2184	0,2219	0,2211	1,6	0,00548	103,68	114,78

$$\delta(Ge-S)_{ср} = 0,25 \cdot (3 \cdot \delta(Ge-S2) + \delta(Ge-S3))$$

$$\Delta\delta(Ge-S) = ((\delta(Ge-S2) - \delta(Ge-S3)) / \delta(Ge-S2)) \cdot 100$$

Таблиця 8.14

Параметри тетраєдрів [Ge 4S] у структурі сполук $R_3Fe_{0,5}GeS_7$ (R – PЗМ)

R	$\delta(\text{Ge-S})_{\min}$ (нм)	$\delta(\text{Ge-S})_{\max}$ (нм)	$\delta(\text{Ge-S})_{\text{ср}}$, (нм)	$\Delta\delta(\text{Ge-S})$, (%)	$V_{\text{тетр.}}$, (нм ³)	$\angle \text{S2-Ge-S2}$ (°)	$\angle \text{S2-Ge-S3}$ (°)
La	0,2176	0,2226	0,2131	2,2	0,00554	106,07	112,69
Ce	0,2163	0,2221	0,2207	2,6	0,00549	105,83	112,90
Sm	0,2171	0,2218	0,2207	2,1	0,00547	104,88	113,74
Gd	0,2169	0,2220	0,2208	2,3	0,00548	104,85	113,77
Tb	0,2169	0,2218	0,2206	2,2	0,00546	104,42	114,15
Dy	0,2176	0,2219	0,2208	1,9	0,00547	104,27	114,28
Y	0,2172	0,2218	0,2207	2,1	0,00546	104,04	114,47
Ho	0,2178	0,2216	0,2206	1,7	0,00545	103,90	114,59
Er	0,2189	0,2213	0,2208	1,1	0,00545	103,62	114,83
Tm	0,2184	0,2211	0,2204	1,2	0,00541	103,09	115,28

$$\delta(\text{Ge-S})_{\text{ср}} = 0,25 \cdot (3 \cdot \delta(\text{Ge-S2}) + \delta(\text{Ge-S3}))$$

$$\Delta\delta(\text{Ge-S}) = ((\delta(\text{Ge-S2}) - \delta(\text{Ge-S3})) / \delta(\text{Ge-S2})) \cdot 100$$

Таблиця 8.15

Параметри тетраєдрів [Ge 4S] у структурі сполук $R_3Co_{0,5}GeS_7$ (R – PЗМ)

R	$\delta(\text{Ge-S})_{\min}$ (нм)	$\delta(\text{Ge-S})_{\max}$ (нм)	$\delta(\text{Ge-S})_{\text{ср}}$, (нм)	$\Delta\delta(\text{Ge-S})$, (%)	$V_{\text{тетр.}}$, (нм ³)	$\angle \text{S2-Ge-S2}$ (°)	$\angle \text{S2-Ge-S3}$ (°)
La	0,2175	0,2224	0,2211	2,2	0,00553	106,15	112,62
Ce	0,2170	0,2223	0,2211	2,4	0,00552	105,82	112,91
Pr	0,2169	0,2221	0,2209	2,3	0,00550	105,72	113,01
Nd	0,2171	0,2221	0,2208	2,3	0,00549	105,53	113,17
Sm	0,2172	0,2221	0,2209	2,2	0,00549	105,15	113,50
Gd	0,2169	0,2221	0,2209	2,3	0,00549	104,90	113,72

R	$\delta(\text{Ge-S})_{\min}$ (нм)	$\delta(\text{Ge-S})_{\max}$ (нм)	$\delta(\text{Ge-S})_{\text{ср}}$, (нм)	$\Delta\delta(\text{Ge-S})$, (%)	$V_{\text{тетр.}}$, (нм ³)	$\angle \text{S2-Ge-S2}$ (°)	$\angle \text{S2-Ge-S3}$ (°)
Tb	0,2169	0,2218	0,2206	2,2	0,00546	104,54	114,04
Dy	0,2171	0,2218	0,2207	2,1	0,00546	104,19	114,34
Y	0,2175	0,2213	0,2204	1,7	0,00543	104,09	114,43
Ho	0,2182	0,2212	0,2204	1,4	0,00544	104,08	114,43
Er	0,2191	0,2215	0,2209	1,1	0,00547	103,87	114,62
Tm	0,2197	0,2219	0,2214	1,0	0,00549	103,34	115,07

$$\delta(\text{Ge-S})_{\text{ср}} = 0,25*(3*\delta(\text{Ge-S2}) + \delta(\text{Ge-S3}))$$

$$\Delta\delta(\text{Ge-S}) = ((\delta(\text{Ge-S2}) - \delta(\text{Ge-S3})) / \delta(\text{Ge-S2}))*100$$

Таблиця 8.16

Параметри тетраєдрів [Ge 4S] у структурі сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – P3M)

R	$\delta(\text{Ge-S})_{\min}$ (нм)	$\delta(\text{Ge-S})_{\max}$ (нм)	$\delta(\text{Ge-S})_{\text{ср}}$, (нм)	$\Delta\delta(\text{Ge-S})$, (%)	$V_{\text{тетр.}}$, (нм ³)	$\angle \text{S2-Ge-S2}$ (°)	$\angle \text{S2-Ge-S3}$ (°)
Ce	0,2169	0,2221	0,2206	2,3	0,00548	105,87	112,87
Sm	0,2165	0,2217	0,2204	2,3	0,00546	105,20	113,46
Gd	0,2168	0,2214	0,2202	2,1	0,00544	105,07	113,58
Tb	0,2167	0,2212	0,2201	2,0	0,00542	104,61	113,98
Dy	0,2161	0,2225	0,2208	2,9	0,00547	104,29	114,25
Y	0,2170	0,2223	0,2207	2,4	0,00546	104,25	114,29
Ho	0,2186	0,2219	0,2211	1,5	0,00548	103,96	114,54
Er	0,2186	0,2213	0,2207	1,2	0,00545	103,68	114,78
Tm	0,2195	0,2209	0,2205	0,6	0,00543	103,32	115,08

$$\delta(\text{Ge-S})_{\text{ср}} = 0,25*(3*\delta(\text{Ge-S2}) + \delta(\text{Ge-S3}))$$

$$\Delta\delta(\text{Ge-S}) = ((\delta(\text{Ge-S2}) - \delta(\text{Ge-S3})) / \delta(\text{Ge-S2}))*100$$

У тетрадрах [Ge 4S] зв'язок Ge – S3 (рис. 8.49) коротший за три інших Ge – S2 зв'язки і орієнтований вздовж осі *c*. Середня довжина зв'язку $\delta(\text{Ge} - \text{S})$ у структурі сполук $\text{R}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$, $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$, $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ та $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – РЗМ) є співрозмірною із середньою довжиною зв'язку $\delta(\text{Ge} - \text{S})$ у структурі бінарної сполуки GeS_2 (СП *mP48,14*; ПГ *P2_1/c*), [39].

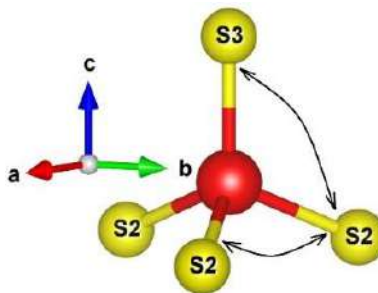


Рисунок 8.49. Кути між зв'язками у тетрадрі [Ge 4S]

Середня довжина зв'язку $\delta(\text{Ge-S})_{\text{сеп.}}$ у структурі тетрадрних сполук $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni) є дещо меншою за довжину зв'язку $\delta(\text{Ge-S}) = 0,226$ нм, що обчислена, як сума ковалентних радіусів [176]. Зменшення довжини зв'язку $\delta(\text{Ge-S})$ відносно величини $\delta(\text{Ge-S})_{\text{ков.}}$ пов'язане з тим, що тетрадри [Ge 4S] у структурі тетрадрних сполук $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni) локалізовані в порожнинах, що утворені тригональними призмами з двома додатковими атомами [РЗМ 8S]. У зв'язку з тим, що маса атомів РЗМ значно перевищує масу атомів Ge, тетрадри [Ge 4S] включаються в утворені порожнини. Окрім цього, у структурі тетрадрних сполук $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni) тетрадри [Ge 4S] є деформованими.

Для серії сполук $\text{R}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – РЗМ) при переході від Ce до Er кут S2 – Ge – S2 зменшується від 105,74 до 103,68 °, а кут S2 – Ge – S3 зростає від 112,99 до 114,78 °. Для серії сполук $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – РЗМ) при переході від La до Tm кут S2 – Ge – S2 зменшується від 106,07 до 103,09 °, а кут S2 – Ge – S3 зростає від 112,69 до 115,28 °. Для серії сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – РЗМ) при переході від La до Tm кут S2 – Ge – S2 зменшується від 106,15 до 103,34 °, а кут S2 – Ge – S3 зростає від 112,62 до 115,07 °. Для серії сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R –

РЗМ) при переході від Ce до Tm кут S2 – Ge – S2 зменшується від 105,87 до 103,32 °, а кут S2 – Ge – S3 зростає від 112,87 до 115,08 °.

Тетрарні сульфіди $R_3Me_{0,5}SnS_7$, (R – РЗМ; Me – Fe, Co, Ni) утворюються в концентраційних трикутниках $R_2S_3 – MeS – GeS_2$ (50 мол. % R_2S_3 ; ≈ 17 мол. % MeS; ≈ 33 мол. % GeS_2 , що збагачені сульфідами R_2S_3 (R – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy; СП *oP20*; ПГ *Pnma*; $KЧ_R = 7$ або 8) або R_2S_3 (R – Y, Ho, Er, Tm; СП *mP30*; ПГ *P2₁/m* $KЧ_R = 6$ або 7). Тобто тетрарні сульфіди $R_3Me_{0,5}GeS_7$ (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni) є стабільними за умови, що у формуванні їх структури вирішальну роль відіграють катіонні поліедри утворені атоми РЗМ та сульфуру.

8.4. Кристалічна структура та взаємодія халькогенідів у системах $R_2S_3 – MeS – SnS_2$ (R – РЗМ; Me – Fe, Co, Ni)

Sn-вмісні тетрарні сполуки $R_3Fe_{0,5}SnS_7$, $R_3Co_{0,5}SnS_7$ і $R_3Ni_{0,5}SnS_7$ (R – РЗМ) утворюються в тернарних системах $R_2S_3 – Fe(Co, Ni)S – SnS_2$ при співвідношенні вихідних компонентів 1,5 : 0,5 : 1,0. Вивчення їх кристалічної структури за температури 770 К проведено рентгенівськими методами монокристала та порошку. Ці сполуки кристалізуються в гексагональній сингонії (СТ $La_3Mn_{0,5}SiS_7$ [292], ПГ *P6₃*, СП *hP23*). Параметри елементарних комірок тетрарних сполук, що розраховані на основі масиву монокристалічних і порошкових даних, добре узгоджуються між собою.

У структурі сполук $R_3Me_{0,5}SnS_7$ (R – РЗМ, Me – Fe, Co, Ni) атоми РЗМ займають одне положення *bc* і координують сім атомів сульфуру, утворюючи тригональні призми із одним додатковим атомом (рис. 8.50). Атоми Me заселяють одну ПСТ *2a* ($KЗП = 0,5$). Ці атоми координують шість атомів сульфуру, утворюючи октаедри. Октаедри $[Me S_6]$ мають спільні грані і в напрямку осі *c* утворюють колони. Атоми Sn займають положення *2b* і для них характерним є утворення симетричних тетраедрів $[Sn S_4]$, що розміщені між колонами із октаедрів $[Me S_6]$.

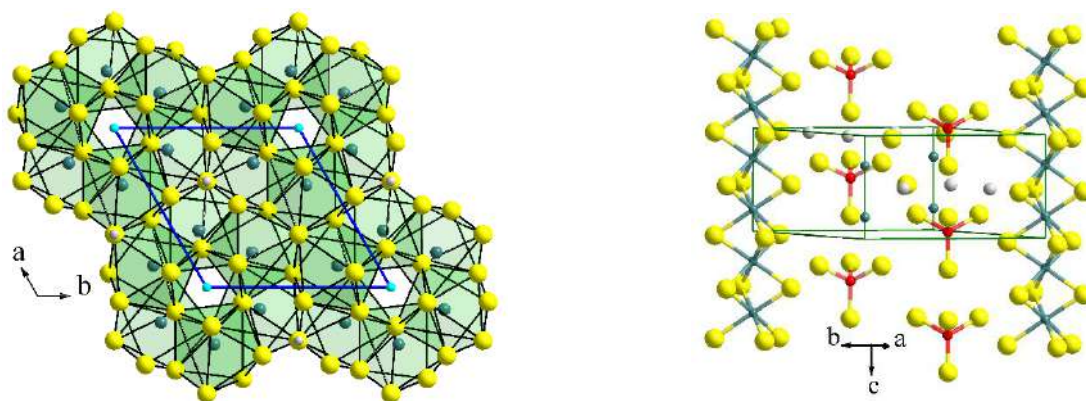


Рисунок 8.50. Елементарна комірка та координаційне оточення атомів у структурі тетраєрних сполук $R_3Mn(Fe, Co, Ni)_{0,5}SnS_7$ (R – ПЗМ)

У структурі тетраєрних сполук $R_3Me_{0,5}SnS_7$ (R – ПЗМ, Me – Fe, Co, Ni) атоми сульфуру займають два положення $6c$ (атоми S1 і S2) та $2b$ (атом S3). На рис. 8.51, як приклад, представлено координаційне оточення атомів сульфуру та довжини міжатомних відстаней $\delta(Y-S)$, $\delta(Fe-S)$ та $\delta(Sn-S)$ у структурі сполуки $Y_3Fe_{0,5}SnS_7$.

Для атомів S1 характерним є КЧ = 5. Ці атоми координують навколо себе по три атоми ітрію та два атоми феруму. Для атомів S2 і S3 характерне КЧ = 4. Атоми S2 і S3 координують навколо себе по три атоми ітрію та по одному атому стануму.

В ряду $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ для сполук $R_3Me_{0,5}Si(Ge, Sn)S_7$ (R – ПЗМ, Me – Fe, Co, Ni) КЧ R-компонента зменшується з 8 (для $R_3Me_{0,5}SiS_7$ і $R_3Me_{0,5}GeS_7$) до 7 (для $R_3Me_{0,5}SnS_7$). Як наслідок, це призводить до зменшення координаційного оточення атомів Сульфуру (S1) з 6 (для $R_3Me_{0,5}SiS_7$ і $R_3Me_{0,5}GeS_7$) до 5 (для $R_3Me_{0,5}SnS_7$).

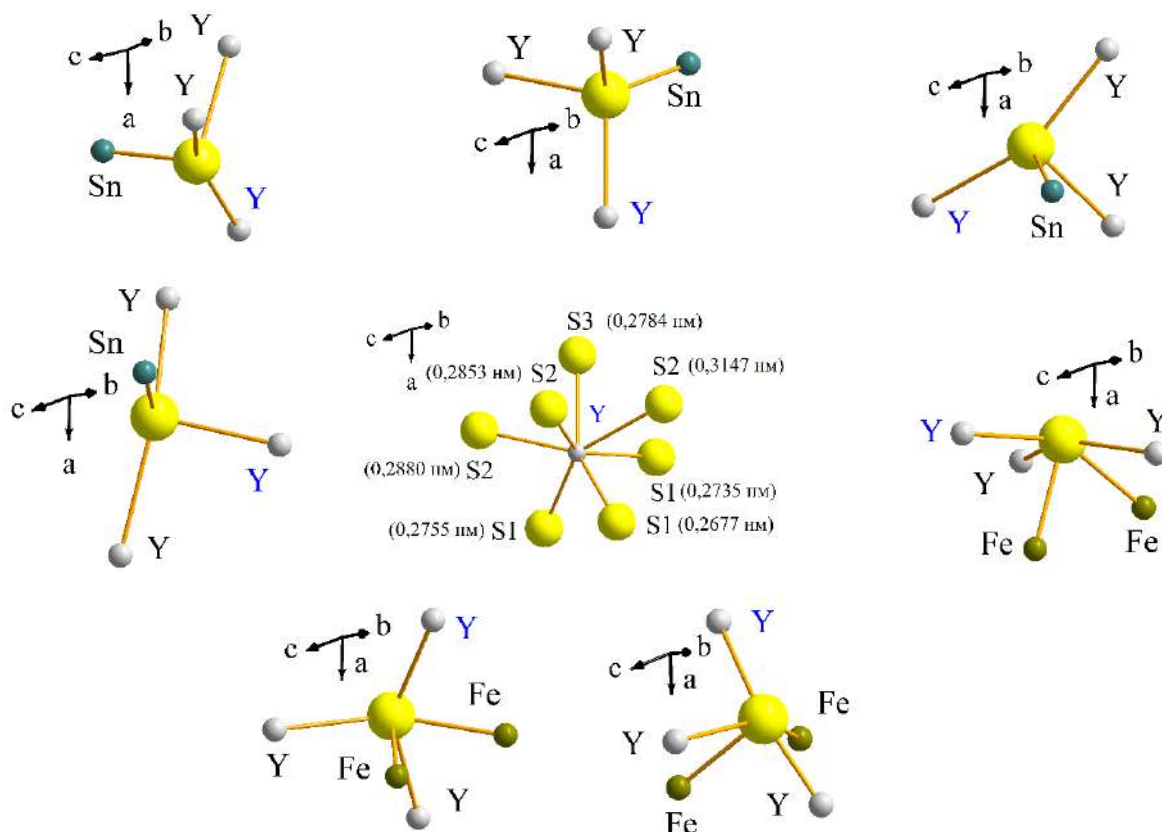


Рисунок 8.51. Найближче координаційне оточення атомів сульфуру у структурі сполуки $Y_3Fe_{0,5}SnS_7$

Для сполук $R_3Me_{0,5}SnS_7$ (R – РЗМ, Me – Fe, Co, Ni) найдовша відстань $R - S$ в ряду $La \rightarrow Ce \rightarrow Pr \rightarrow Nd \rightarrow Sm \rightarrow Tb \rightarrow Dy \rightarrow Y$ має тенденцію до зростання (рис. 8.52-8.54).

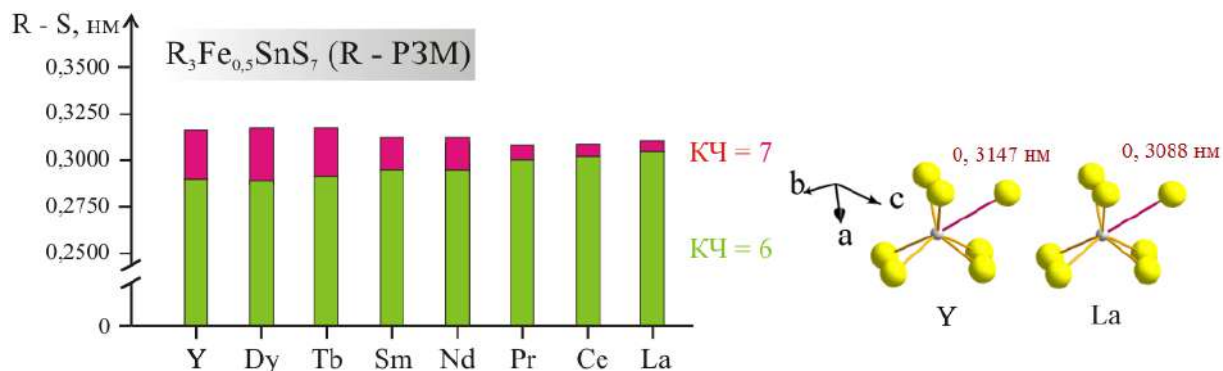


Рисунок 8.52. Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ у структурі сполук $R_3Fe_{0,5}SnS_7$ (R – РЗМ)

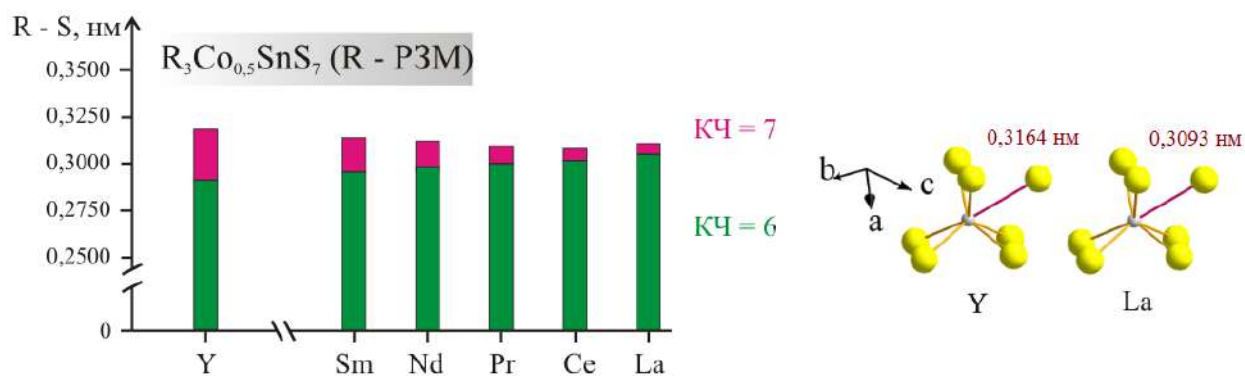


Рисунок 8.53. Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ у структурі сполук $R_3Co_{0.5}SnS_7$ (R – PЗМ)

Для серії сполук $R_3Fe_{0.5}SnS_7$ найдовша відстань $\delta(R-S)_7$ зростає від 0,3088 (для $La_3Fe_{0.5}SnS_7$) до 0,3147 нм (для $Y_3Fe_{0.5}SnS_7$), для серії сполук $R_3Co_{0.5}SnS_7$ найдовша відстань $\delta(R-S)_7$ зростає від 0,3093 (для $La_3Co_{0.5}SnS_7$) до 0,3164 нм (для $Y_3Co_{0.5}SnS_7$), а для серії сполук $R_3Ni_{0.5}SnS_7$ найдовша відстань $\delta(R-S)_7$ зростає від 0,3107 (для $La_3Ni_{0.5}SnS_7$) до 0,3164 нм (для $Y_3Ni_{0.5}SnS_7$).

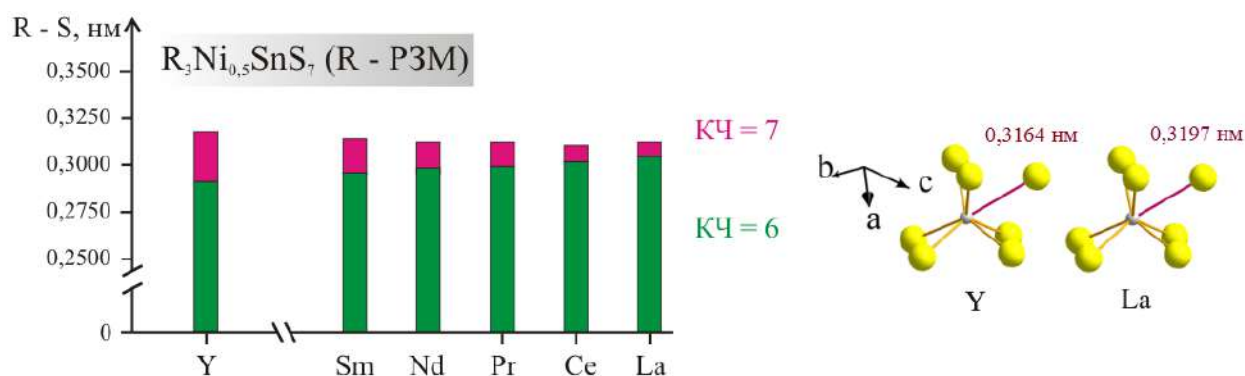


Рисунок 8.54. Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ у структурі сполук $R_3Ni_{0.5}SnS_7$ (R – PЗМ)

Характерною особливістю Sn-вмісних сполук є скорочення шостої $\delta(R-S)_6$ відстані. Так для серії сполук $R_3Fe_{0.5}SnS_7$ шоста відстань $\delta(R-S)_6$ зменшується від 0,3031 (для $La_3Fe_{0.5}SnS_7$) до 0,2880 нм (для $Y_3Fe_{0.5}SnS_7$), для серії сполук $R_3Co_{0.5}SnS_7$ шоста відстань $\delta(R-S)_6$ зменшується від 0,3031 (для $La_3Co_{0.5}SnS_7$) до 0,2890 нм (для $Y_3Co_{0.5}SnS_7$), а для серії сполук $R_3Ni_{0.5}SnS_7$ шоста відстань $\delta(R-S)_6$ зменшується від 0,3032 (для $La_3Ni_{0.5}SnS_7$) до 0,2893 нм (для $Y_3Ni_{0.5}SnS_7$).

Із збільшенням радіуса іона R^{3+} для серій сполук $R_3Fe_{0.5}SnS_7$, $R_3Co_{0.5}SnS_7$ та $R_3Ni_{0.5}SnS_7$ (рис. 8.55, рис. 8.56 і рис. 8.57) спостерігається монотонне зростання

середньої довжини зв'язку $\delta(R-S)$ від 0,2831 нм (для $\text{Ho}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$) до 0,2973 нм (для $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$), від 0,2836 нм (для $\text{Y}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$) до 0,2969 (для $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$) та від 0,2825 нм (для $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$) до 0,2967 нм (для $\text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$).



Рисунок 8.55. Середня довжина зв'язку $\delta(R-S)$ у структурі сполук $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$

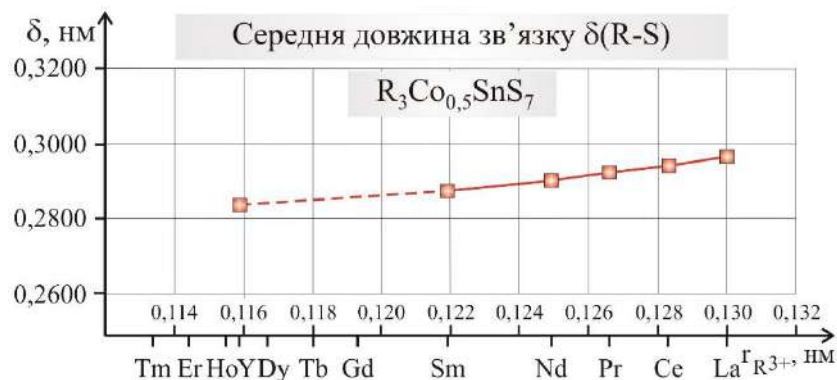


Рисунок 8.56. Середня довжина зв'язку $\delta(R-S)$ у структурі сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$



Рисунок 8.57. Середня довжина зв'язку $\delta(R-S)$ у структурі сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$

Зростання середньої довжини зв'язку $\delta(R-S)$ спричинює зростання об'ємів поліедрів [R 7S] (рис. 8.58, рис. 8.59 і рис. 8.60) від 0,0309 нм³ (для $\text{Ho}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$) до 0,0353 нм³ (для $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$), від 0,0311 нм³ (для $\text{Y}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$) до 0,0352 нм³

(для $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$) та від $0,0307 \text{ нм}^3$ (для $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$) до $0,0353 \text{ нм}^3$ (для $\text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$).

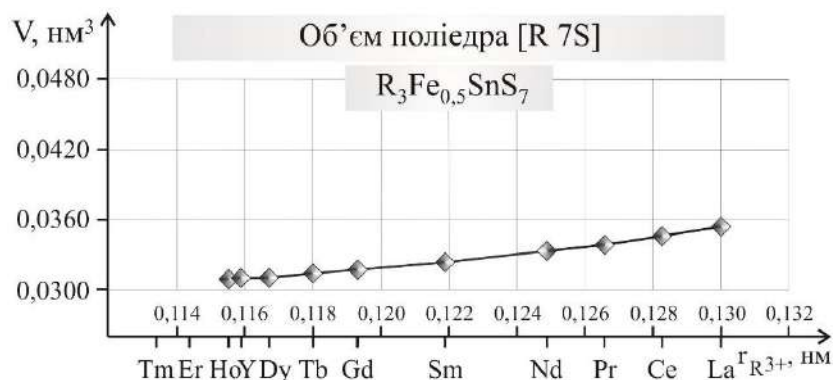


Рисунок 8.58. Об'єми поліедрів [R 7S] у структурі сполук $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$

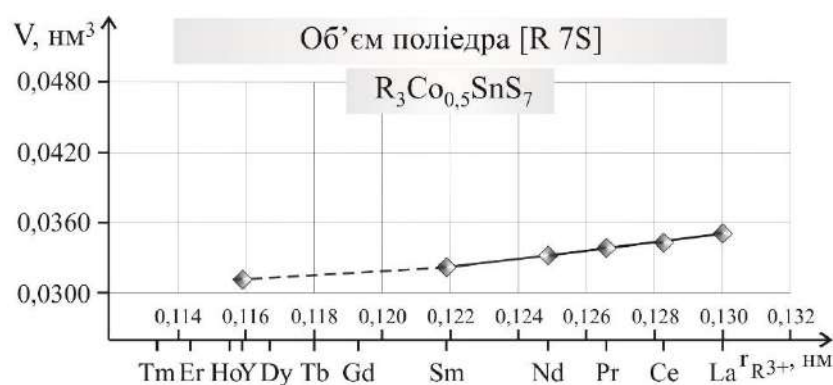


Рисунок 8.59. Об'єми поліедрів [R 7S] у структурі сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$

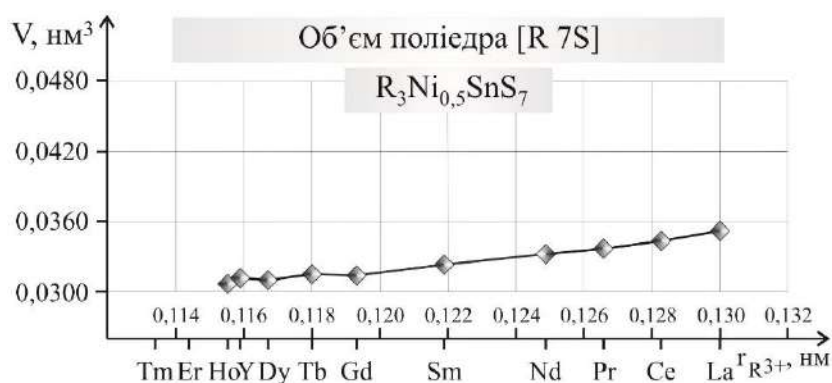


Рисунок 8.60. Об'єми поліедрів [R 7S] у структурі сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$

Зі збільшенням радіуса іона R^{3+} для серій сполук $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$, $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ та $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (рис. 8.60, рис. 8.61 і рис. 8.62) спостерігається монотонне зменшення індексу спотворення поліедра [R 7S] від $0,0381$ (для $\text{Ho}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$) до

0,0258 (для $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$), від 0,0403 (для $\text{Y}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$) до 0,0271 (для $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$) та від 0,0424 (для $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$) до 0,0267 (для $\text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$).

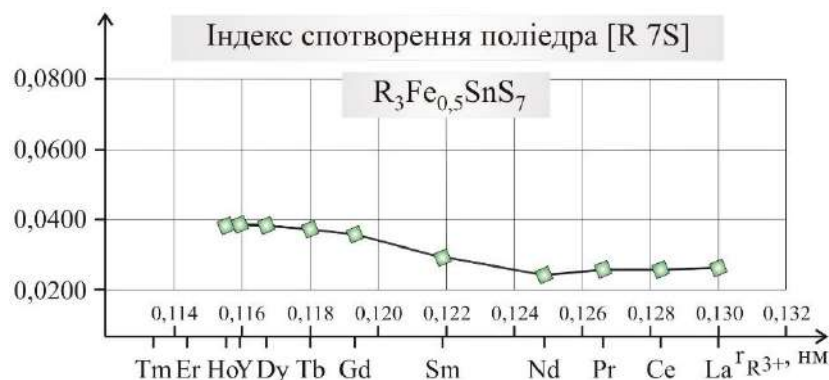


Рисунок 8.60. Індекс спотворення поліедра [R 7S] у структурі сполук $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$

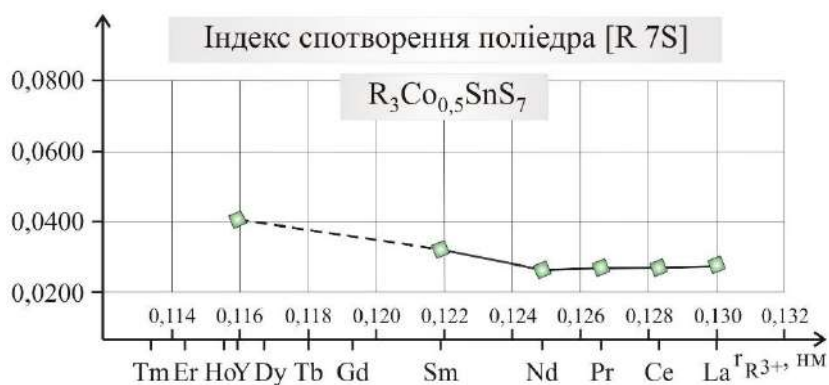


Рисунок 8.61. Індекс спотворення поліедра [R 7S] у структурі сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$

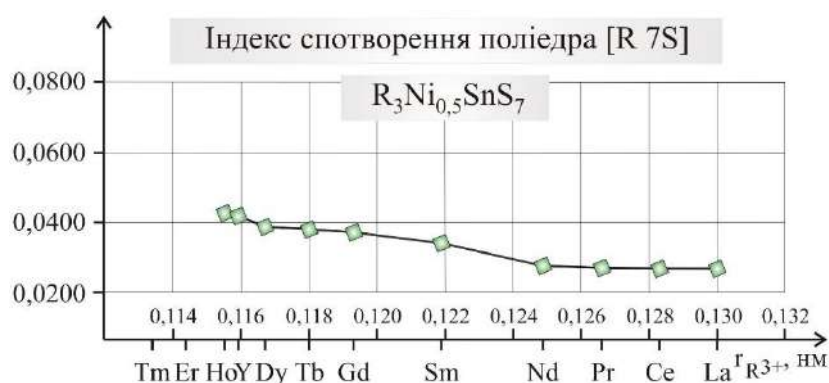


Рисунок 8.62. Індекс спотворення поліедра [R 7S] у структурі сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$

Зменшення індексу спотворення довжини поліедра [R 7S] спричинює зростання ефективного координаційного числа атома РЗМ (рис. 8.63, рис. 8.64 і рис. 8.65).

Для серії сполук $R_3Fe_{0,5}SnS_7$ ефективне координаційне число зростає від 6,33 (для $Ho_3Fe_{0,5}SnS_7$) до 6,64 (для $La_3Fe_{0,5}SnS_7$), для серії сполук $R_3Co_{0,5}SnS_7$ - від 6,34 (для $Y_3Co_{0,5}SnS_7$) до 6,61 (для $La_3Co_{0,5}SnS_7$) і для серії сполук $R_3Ni_{0,5}SnS_7$ - від 6,29 (для $Ho_3Ni_{0,5}SnS_7$) до 6,68 (для $La_3Ni_{0,5}SnS_7$).

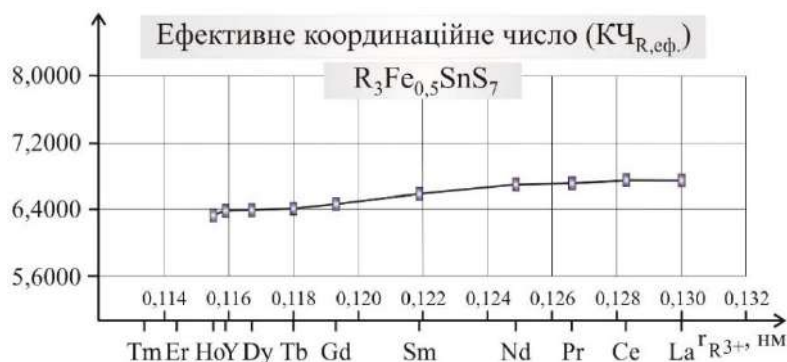


Рисунок 8.63. Ефективне координаційне число РЗМ у структурі сполук

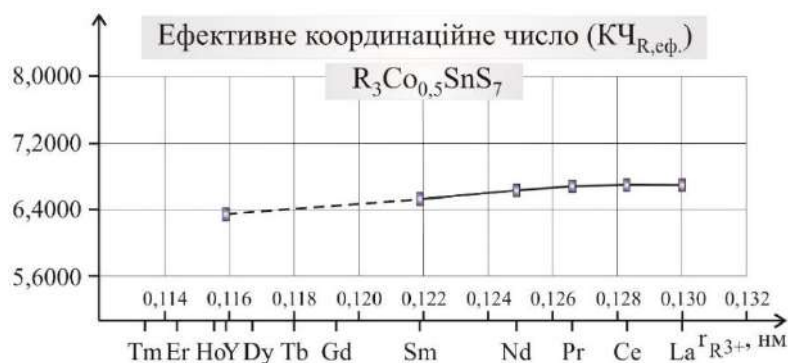


Рисунок 8.64. Ефективне координаційне число РЗМ у структурі сполук

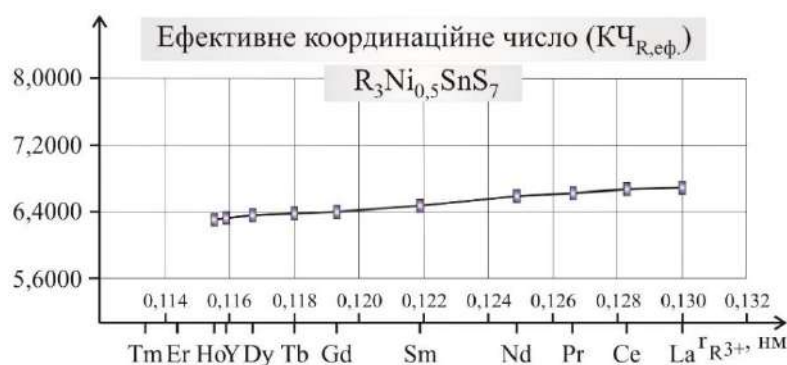
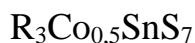


Рисунок 8.65. Ефективне координаційне число РЗМ у структурі сполук



На рис. 8.66, рис. 8.67 і рис. 8.68 представлено графіки, які відображають розподіл відстаней $\delta(R - S)$ в об'ємі поліедрів $[R 7S]$, що формують структуру халькогенідів $R_3Me_{0,5}SnS_7$ ($R - PЗМ$; $Me - Fe, Co$ або Ni).

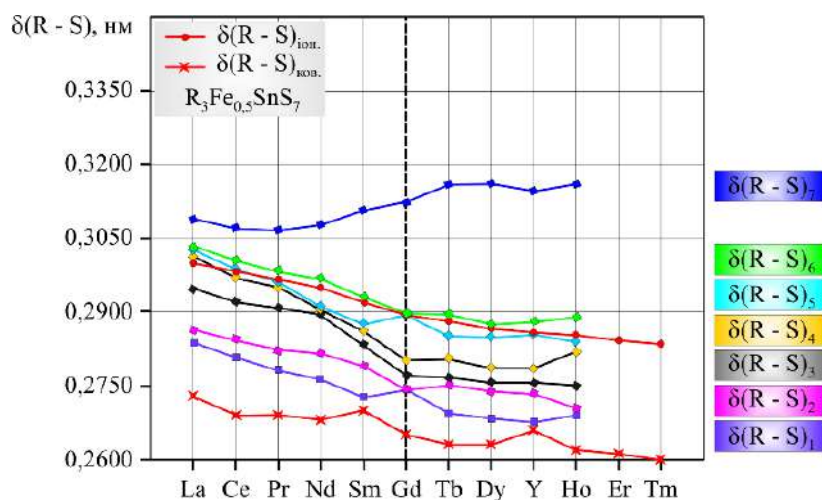


Рисунок 8.66. Довжини зв'язків $\delta(R - S)$ у структурі сполук $R_3Fe_{0,5}SnS_7$

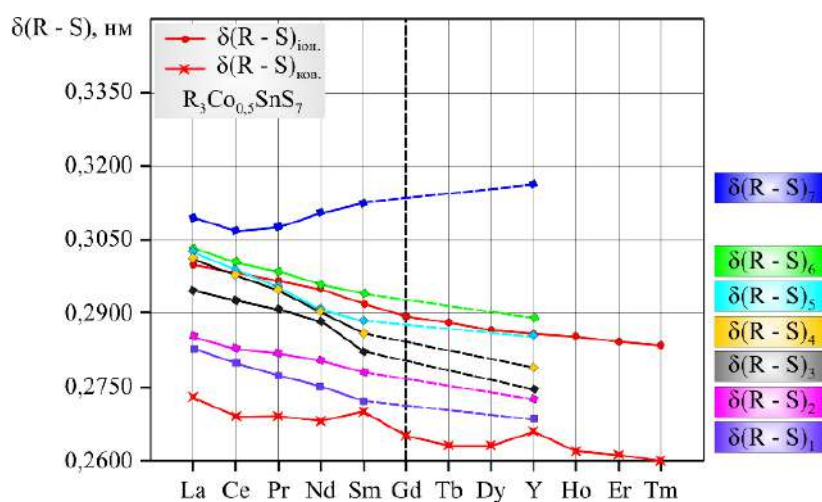


Рисунок 8.67. Довжини зв'язків $\delta(R - S)$ у структурі сполук $R_3Co_{0,5}SnS_7$

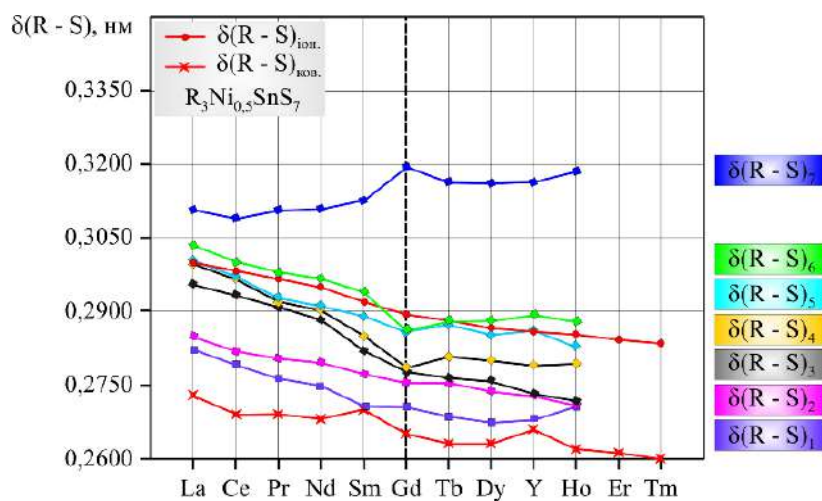


Рисунок 8.68. Довжини зв'язків $\delta(R - S)$ у структурі сполук $R_3Ni_{0,5}SnS_7$

Для переважної більшості халькогенідів $R_3Me_{0,5}SnS_7$ (R – РЗМ; Me – Fe, Co, Ni) експериментально визначені величини довжин зв'язків $\delta(R - S)_1$, $\delta(R - S)_2$, $\delta(R - S)_3$, $\delta(R - S)_4$ і $\delta(R - S)_5$ знаходяться в діапазоні між довжиною зв'язку $\delta(R - S)$, що розрахована як сума ковалентних радіусів [280] та довжиною зв'язку $\delta(R - S)$, що розрахована як сума іонних радіусів [176]. Величина $\delta(R - S)_6$ є близькою до суми іонних радіусів. Величина $\delta(R - S)_7$ є більшою за довжину зв'язку $\delta(R - S)$, що розрахована як сума іонних радіусів. Для станумовмісних халькогенідів $R_3Me_{0,5}SnS_7$ (Me – Fe, Co, Ni) зі зменшенням радіуса $r(R^{3+})$ від лантану до гольмію спостерігається значне зростання величини $\delta(R - S)_7$.

На рис. 8.69 і рис. 8.70 представлено залежність індексу спотворення поліедра [R 7S] та ефективного КЧ РЗМ у структурі сполук $R_3Me_{0,5}SnS_7$ (R – La, Sm, Y; Me – Fe, Co, Ni) від радіуса іона Me^{2+} (Me – Fe, Co, Ni).

Зі збільшенням радіуса іона Me^{2+} , індекс спотворення поліедра [R 7S] має тенденцію до зменшення, а отже ефективне координаційне число РЗМ зростає. Слід зазначити, що ефективне координаційне число РЗМ тим більше, чим більшим є радіус іона R^{3+} , що свідчить про зменшення поляризованості зв'язку (R-S) зі збільшенням радіуса іона R^{3+} .

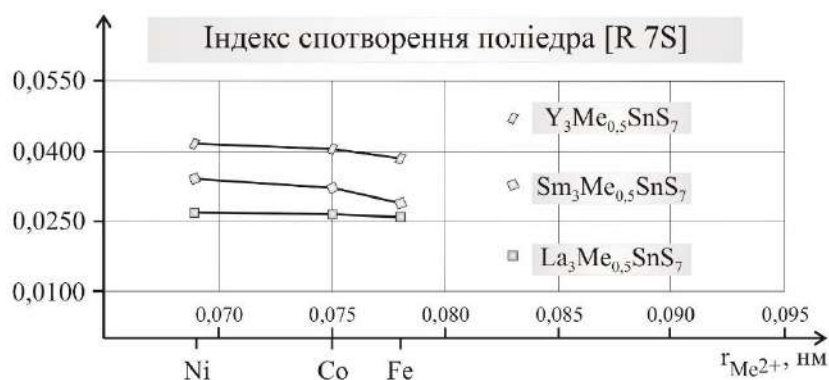


Рисунок 8.69. Індекс спотворення поліедра [R 7S] у структурі сполук $R_3Me_{0,5}SnS_7$ (Me – Fe, Co, Ni)

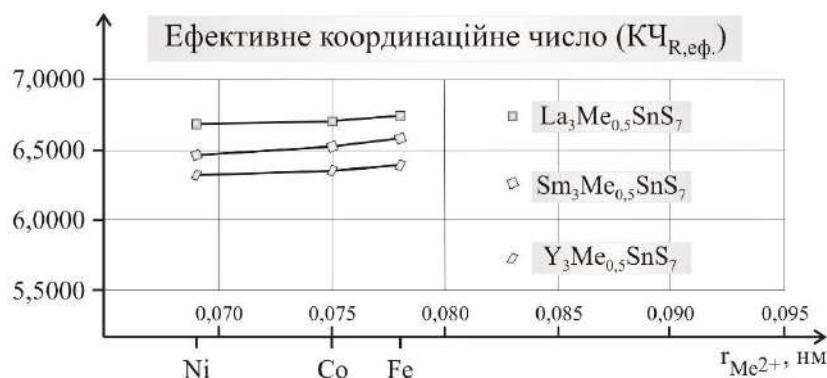


Рисунок 8.70. Ефективне КЧ РЗМ у структурі сполук $R_3Me_{0,5}SnS_7$ (Me – Fe, Co, Ni).

У структурі тетраєричних сполук $R_3Me_{0,5}SnS_7$ (R – РЗМ; Me – Fe, Co, Ni) атоми Sn, що локалізовані в ПСТ $2b$, разом із атомами сульфуру формують тетраедри [Sn 4S]. Ці тетраедри орієнтовані в напрямку осі c та ізольовані один від одного (рис. 8.71).

Для серії сполук $R_3Fe_{0,5}SnS_7$ (R – РЗМ) віддаль $\delta(\text{Sn-Sn})$ в напрямку осі c при переході від La до Ho зростає від 0,5779 до 0,6002 нм ($\Delta = 0,0223$ нм). Для серії сполук $R_3Co_{0,5}SnS_7$ (R – РЗМ) віддаль $\delta(\text{Sn-Sn})$ в напрямку осі c при переході від La до Y зростає від 0,5998 до 0,6189 нм ($\Delta = 0,0191$ нм). Для серії сполук $R_3Ni_{0,5}SnS_7$ (R – РЗМ) віддаль $\delta(\text{Sn-Sn})$ в напрямку осі c при переході від La до Ho зростає від 0,6045 до 0,6182 нм ($\Delta = 0,0137$ нм).

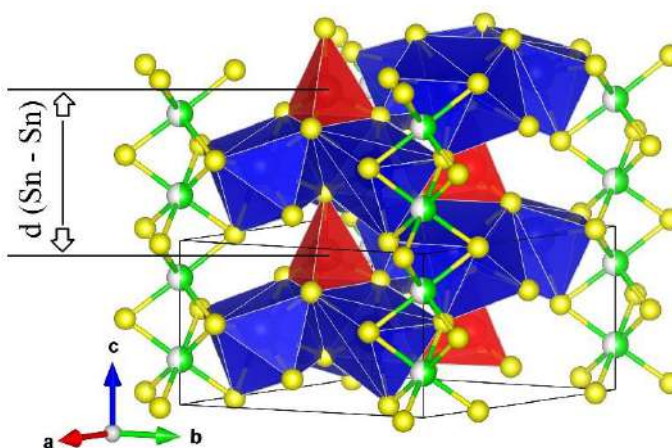


Рисунок 8.71. Розташування тетраєдрів [Sn 4S] у структурі сполук $R_3Me_{0,5}SnS_7$ (R – РЗМ; Me – Fe, Co, Ni)

Характеристичні параметри тетраедрів [Sn 4S] у структурі сполук $R_3Me_{0,5}SnS_7$ (R – PЗМ; Me – Fe, Co, Ni) представлено у таблицях 8.17-8.19.

Таблиця 8.17

Параметри тетраедрів [Sn 4S] у структурі сполук $R_3Fe_{0,5}SnS_7$ (R – PЗМ)

R	$\delta(Sn-S)_{min}$, (нм)	$\delta(Sn-S)_{max}$, (нм)	$\delta(Sn-S)_{сep}$, (нм)	$\Delta\delta(Sn-S)$, (%)	$V_{тетр.}$, (нм ³)	$\angle S2-Sn-S3$ (°)	$\angle S2-Sn-S3$ (°)
La	0,2337	0,2393	0,2379	2,3	0,00684	104,44	114,13
Ce	0,2338	0,2388	0,2375	2,1	0,00680	104,01	114,50
Pr	0,2338	0,2391	0,2378	2,2	0,00682	103,67	114,79
Nd	0,2338	0,2386	0,2374	2,0	0,00677	103,32	116,09
Sm	0,2339	0,2385	0,2373	1,9	0,00673	102,17	116,05
Tb	0,2347	0,2379	0,2371	1,3	0,00667	101,03	116,98
Dy	0,2360	0,2375	0,2371	0,6	0,00665	100,75	117,21
Y	0,2352	0,2379	0,2372	1,1	0,00666	100,69	117,26
Ho	0,2252	0,2367	0,2364	4,9	0,00659	100,73	117,22

$$\delta(Sn-S)_{сep} = 0,25*(3*\delta(Sn-S2) + \delta(Sn-S3))$$

$$\Delta\delta(Sn-S) = ((\delta(Sn-S2) - \delta(Sn-S3)) / \delta(Sn-S2))*100$$

Таблиця 8.18

Параметри тетраедрів [Sn 4S] у структурі сполук $R_3Co_{0,5}SnS_7$ (R – PЗМ)

R	$\delta(Sn-S)_{min}$, (нм)	$\delta(Sn-S)_{max}$, (нм)	$\delta(Sn-S)_{сep}$, (нм)	$\Delta\delta(Sn-S)$, (%)	$V_{тетр.}$, (нм ³)	$\angle S2-Sn-S3$ (°)	$\angle S2-Sn-S3$ (°)
La	0,2334	0,2386	0,2373	2,2	0,00679	104,40	114,17
Ce	0,2332	0,2390	0,2375	2,4	0,00680	103,95	114,55
Pr	0,2341	0,2386	0,2374	1,9	0,00679	103,63	114,82
Nd	0,2349	0,2385	0,2375	1,5	0,00677	102,90	115,44
Sm	0,2347	0,2386	0,2376	1,6	0,00676	102,32	115,92

Y	0,2359	0,2385	0,2379	1,1	0,00672	100,64	117,29
---	--------	--------	--------	-----	---------	--------	--------

$$\delta(\text{Sn-S})_{\text{сеп}} = 0,25*(3*\delta(\text{Sn-S2}) + \delta(\text{Sn-S3}))$$

$$\Delta\delta(\text{Sn-S}) = ((\delta(\text{Sn-S2}) - \delta(\text{Sn-S3})) / \delta(\text{Sn-S2}))*100$$

Таблиця 8.19

Параметри тетрадрів [Sn 4S] у структурі сполук $R_3Ni_{0,5}SnS_7$ (R – PЗМ)

R	$\delta(\text{Sn-S})_{\text{min}}$, (нм)	$\delta(\text{Sn-S})_{\text{max}}$, (нм)	$\delta(\text{Sn-S})_{\text{сеп}}$, (нм)	$\Delta\delta(\text{Sn-S})$, (%)	$V_{\text{тетр.}}$, (нм ³)	$\angle \text{S2-Sn-S2}$ (°)	$\angle \text{S2-Sn-S3}$ (°)
La	0,2340	0,2395	0,2381	2,3	0,00686	104,21	114,32
Ce	0,2342	0,2388	0,2376	1,9	0,00681	103,80	114,68
Pr	0,2343	0,2392	0,2380	2,0	0,00682	103,30	115,10
Nd	0,2344	0,2389	0,2378	1,9	0,00680	102,99	115,36
Sm	0,2352	0,2381	0,2374	1,2	0,00674	102,38	115,87
Y	0,2358	0,2385	0,2379	1,1	0,00672	100,79	117,17
Ho	0,2269	0,2364	0,2340	4,02	0,00638	99,91	117,87

$$\delta(\text{Sn-S})_{\text{сеп}} = 0,25*(3*\delta(\text{Sn-S2}) + \delta(\text{Sn-S3}))$$

$$\Delta\delta(\text{Sn-S}) = ((\delta(\text{Sn-S2}) - \delta(\text{Sn-S3})) / \delta(\text{Sn-S2}))*100$$

У тетрадрах [Sn 4S] зв'язок Sn – S3 (рис. 8.72) коротший за три інших Sn – S2 зв'язки і орієнтований вздовж осі *c*. У структурі тетрарних сполук $R_3Me_{0,5}SnS_7$ (R – PЗМ; Me – Fe, Co, Ni) довжини зв'язків $\delta(\text{Sn-S3})$ і $\delta(\text{Sn-S2})$ є меншими за довжину зв'язку $\delta(\text{Sn-S}) = 0,25681$ нм [47] для бінарної сполуки SnS_2 (СП $hP3,164$; ПГ $P3-m1$).

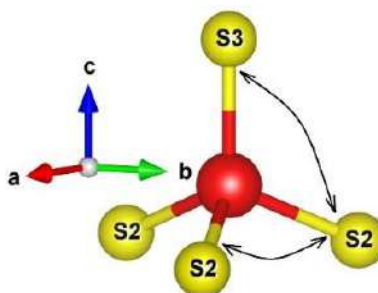


Рисунок 8.72. Кути між зв'язками у тетрадрі [Sn 4S]

Середня довжина зв'язку $\delta(\text{Sn-S})_{\text{ср.}}$ у структурі тетрарних сполук $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{SnS}_7$ є дещо меншою за довжину зв'язку $\delta(\text{Sn-S}) = 0,244$ нм, що обчислена, як сума ковалентних радіусів [176]. Зменшення довжини зв'язку $\delta(\text{Sn-S})$ відносно величини $\delta(\text{Sn-S})_{\text{ков.}}$ пов'язане з тим, що тетраедри $[\text{Sn } 4\text{S}]$ у структурі тетрарних сполук $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{SnS}_7$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$; $\text{Me} - \text{Fe, Co, Ni}$) локалізовані в порожнинах, що утворені тригональними призмами з одним додатковим атомом $[\text{PЗМ } 7\text{S}]$. У зв'язку з тим, що сумарна маса атомів PЗМ значно перевищує масу атомів Sn , тетраедри $[\text{Sn } 4\text{S}]$ включаються в утворені порожнини.

Окрім цього у структурі тетрарних сполук $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{SnS}_7$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$; $\text{Me} - \text{Fe, Co, Ni}$) тетраедри $[\text{Sn } 4\text{S}]$ є деформованими.

Для серії сполук $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$) при переході від La до Ho кут $\text{S2} - \text{Sn} - \text{S2}$ зменшується від $104,44$ до $100,73$ °, а кут $\text{S2} - \text{Sn} - \text{S3}$ зростає від $114,13$ до $117,22$ °. Для серії сполук $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$) при переході від La до Y кут $\text{S2} - \text{Sn} - \text{S2}$ зменшується від $104,40$ до $100,64$ °, а кут $\text{S2} - \text{Sn} - \text{S3}$ зростає від $114,17$ до $117,29$ °. Для серії сполук $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$) при переході від La до Ho кут $\text{S2} - \text{Sn} - \text{S2}$ зменшується від $104,21$ до $99,91$ °, а кут $\text{S2} - \text{Sn} - \text{S3}$ зростає від $114,32$ до $117,87$ °.

Спотворення тетраедрів $[\text{Si } 4\text{S}]$, $[\text{Ge } 4\text{S}]$ і $[\text{Sn } 4\text{S}]$ у структурі сполук $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{SiS}_7$, $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{GeS}_7$ і $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{SnS}_7$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$; $\text{Me} - \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) відповідно, свідчить про перспективу їх практичного використання, оскільки матеріали, що синтезовані на основі сполук із значною деформацією структурних елементів проявляють нелінійно-оптичні, термоелектричні та інші властивості [295].

На рис. 8.73, рис. 8.74 і рис. 8.75 представлено залежність параметрів елементарних комірок (a , c і V) у структурі сполук $\text{Y}_3\text{Me}_{0,5}\text{Si}(\text{Ge, Sn})\text{S}_7$ ($\text{Me} - \text{Fe, Co, Ni}$) від радіуса іона Me^{2+} ($\text{Me} - \text{Fe, Co, Ni}$).

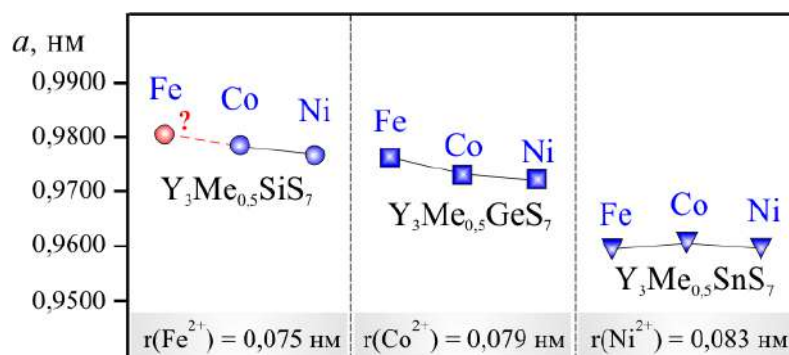


Рисунок 8.73. Параметр a елементарної комірки у структурі сполук $Y_3Me_{0.5}Si(Ge, Sn)S_7$ (Me – Fe, Co, Ni)

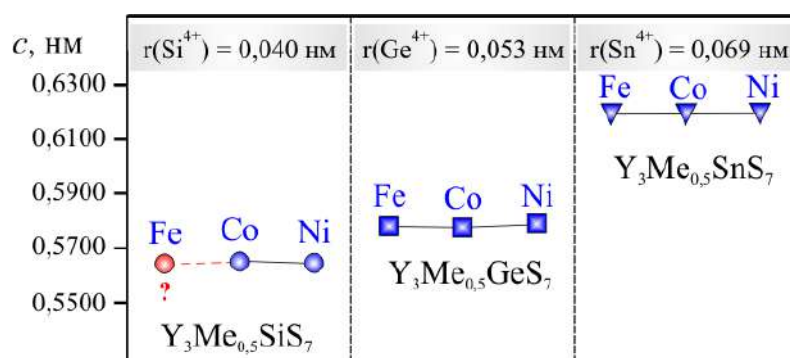


Рисунок 8.74. Параметр c елементарної комірки у структурі сполук $Y_3Me_{0.5}Si(Ge, Sn)S_7$ (Me – Fe, Co, Ni)

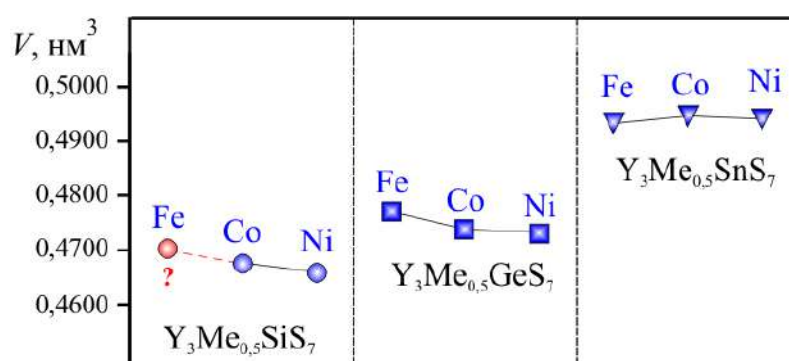


Рисунок 8.75. Параметр V елементарної комірки у структурі сполук $Y_3Me_{0.5}Si(Ge, Sn)S_7$ (Me – Fe, Co, Ni)

При переході від Si-вмісних до Sn-вмісних сполук параметри елементарних комірок c і V зростають, при цьому параметр a зменшується.

Тетрарні сульфідиди $R_3Me_{0,5}SnS_7$, (R – РЗМ; Me – Fe, Co, Ni) утворюються в концентраційних трикутниках $R_2S_3 - MeS - SnS_2$ (50 мол. % R_2S_3 ; ≈ 17 мол. % MeS ; ≈ 33 мол. % SnS_2), що збагачені сульфідиди R_2S_3 (R – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy; СП $oP20$; ПГ $Pnma$; $KЧ_R = 7$ або 8) або R_2S_3 (R – Y, Ho, Er, Tm; СП $mP30$; ПГ $P2_1/m$ $KЧ_R = 6$ або 7). Тобто тетрарні сульфідиди $R_3Me_{0,5}SnS_7$, (R – РЗМ; Me – Fe, Co, Ni) є стабільними за умови, що у формуванні їх структури вирішальну роль відіграють катіонні поліедри утворені атоми РЗМ та сульфуру.

8.5. Кристалічна структура та взаємодія халькогенідів у системах $R_2X_3 - PbX - D^{IV}X_2$ (D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se)

Системи $R_2X_3 - PbX - D^{IV}X_2$ характеризуються утворенням тетрарних сполук різних стехіометричних складів, а саме: $R_2PbD^{IV}_2X_8$ (I), $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (II) і $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (III) [296], [297]. За температури 770 К вперше вивчено кристалічну структуру 43 раніше невідомих тетрарних халькогенідів (рис. 8.76). З огляду на неквазібінарність перерізу $PbSe - SnSe_2$ системи $R_2Se_3 - PbSe - SnSe_2$ не вивчались.

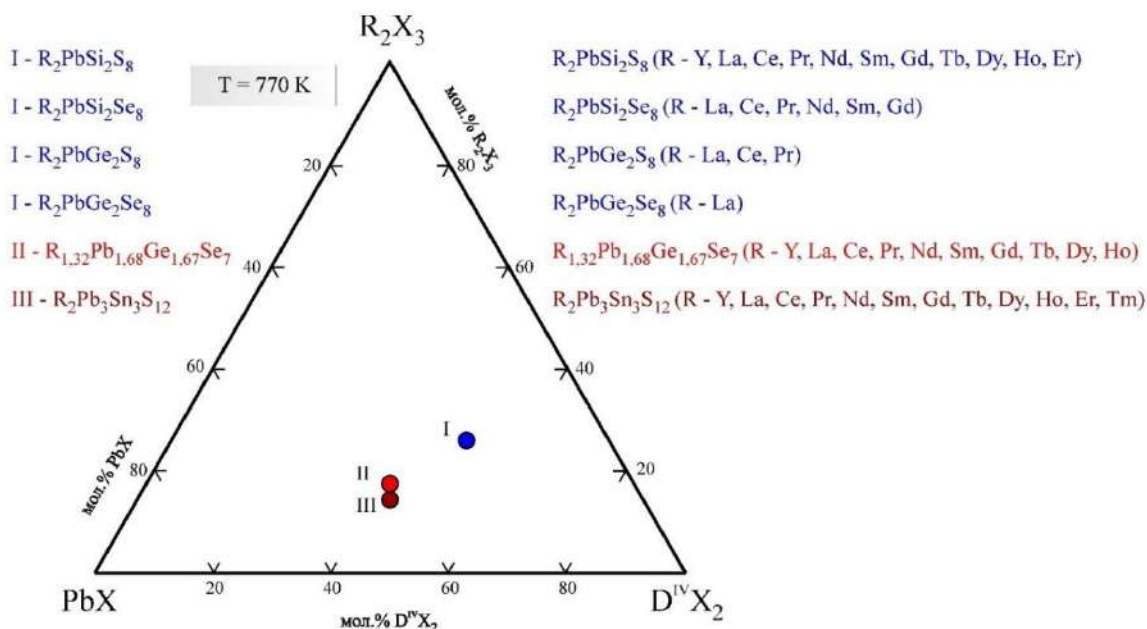


Рисунок 8.76. Тетрарні сполуки, що утворюються у системах $R_2X_3 - PbX - D^{IV}X_2$ (R – РЗМ; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se)

Кристалічна структура тетрарних сполук $R_2PbSi_2S_8$ і $R_2PbSi_2Se_8$ ($R - La, Ce, Pr, Nd$), за температури 770 К, належить до структурного типу $La_2PbSi_2S_8$ (СП $hR78$; ПГ $R\bar{3}c$).

У структурах тетрарних сполук $La_2PbSi_2S(Se)_8$ ($R - La, Ce, Pr, Nd$), так само як і в структурах тернарних сполук $R_2PbS(Se)_4$ ($R - La, Ce, Pr, Nd$), атоми R із атомами Pb утворюють статистичні суміші M ($0,67 R + 0,33 Pb$). Як в тернарних, так і в тетрарних сполуках ці суміші координують по вісім атомів сульфуру або селену. На рис. 8.77 - рис. 8.80, представлено залежності, що відображають зміну параметрів координаційних поліедрів $[M 8X]$ у структурі сполук $R_2PbS(Se)_4$ та $R_2PbSi_2S(Se)_8$ ($M - 0,67 R + 0,33 Pb$; $R - La, Ce, Pr, Nd$; $X - S, Se$).

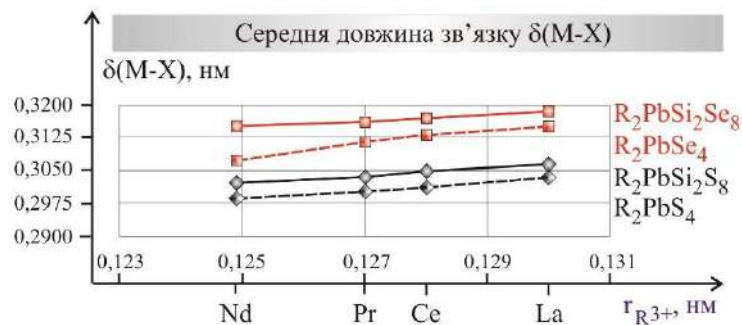


Рисунок 8.77. Середня довжина зв'язку $\delta(M-S)$ у структурі сполук $R_2PbS(Se)_4$ та $R_2PbSi_2S(Se)_8$ ($M - 0,67 R + 0,33 Pb$)

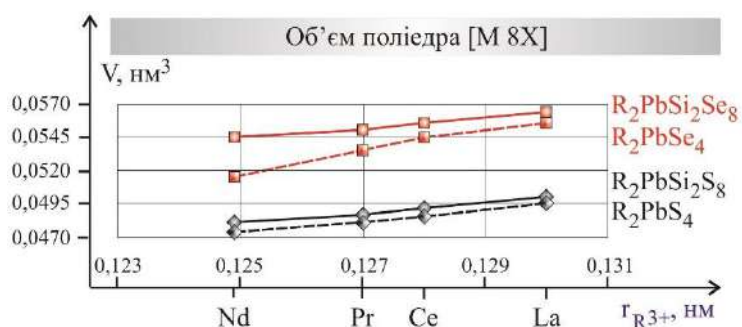


Рисунок 8.78. Об'єми поліедрів $[M 8X]$ у структурі сполук $R_2PbS(Se)_4$ та $R_2PbSi_2S(Se)_8$ ($M - 0,67 R + 0,33 Pb$)

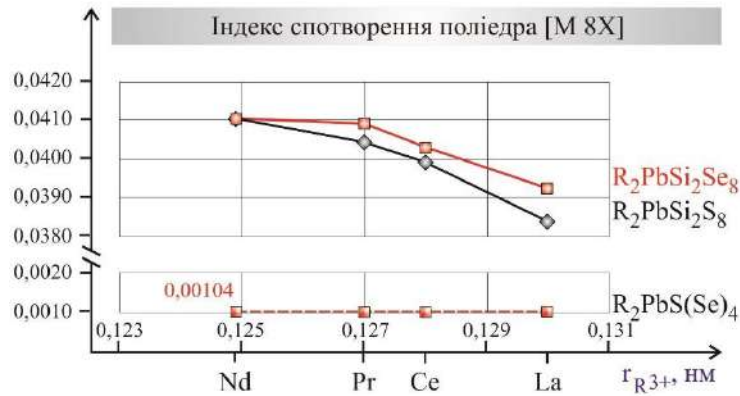


Рисунок 8.79. Індекс спотворення поліедрів [M 8X] у структурі сполук $R_2PbS(Se)_4$ та $R_2PbSi_2S(Se)_8$ ($M - 0,67 R + 0,33 Pb$)

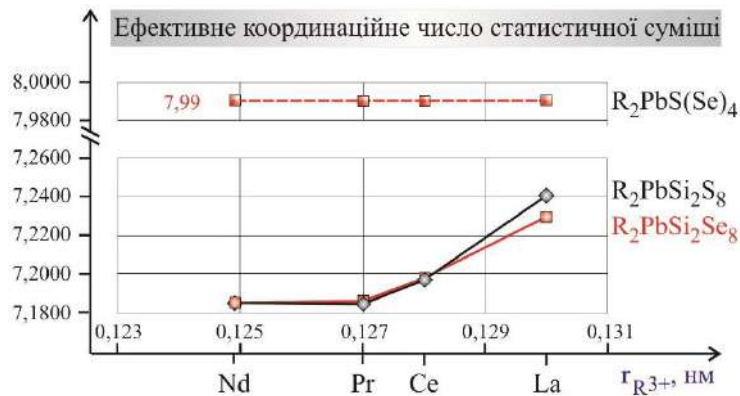


Рисунок 8.80. Ефективне координаційне число статистичної суміші M ($M - 0,67 R + 0,33 Pb$) у структурі сполук $R_2PbS(Se)_4$ та $R_2PbSi_2S(Se)_8$

Для поліедрів [M 8S] і [M 8Se] середні довжини зв'язків $\delta(M-S)$ і $\delta(M-Se)$ у структурі тетрарних сполук $La(Ce, Pr, Nd)_2PbSi_2S(Se)_8$ є більшими за середні довжини зв'язків $\delta(M-S)$ і $\delta(M-Se)$ у структурі сполук $La(Ce, Pr, Nd)_2PbS(Se)_4$. Зростання величини середніх довжин зв'язків $\delta(M-S)$ і $\delta(M-Se)$ спричинює збільшення об'ємів відповідних поліедрів.

При переході від Nd до La, із зростанням величини $r_{R^{3+}}$, тригональні призми [M 8S] і [M 8Se] у структурі тетрарних сполук $La(Ce, Pr, Nd)_2PbSi_2S(Se)_8$ стають більш симетричними.

Індекс спотворення поліедра [Nd 8S], розрахований за довжинами зв'язків, у структурі сполуки $Nd_2PbSi_2S_8$ становить 0,0411, а у структурі сполуки

$\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ – 0,0384. Індекс спотворення поліедра $[\text{Nd } 8\text{Se}]$, розрахований за довжинами зв'язків, у структурі сполуки $\text{Nd}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ становить 0,0411, а у структурі сполуки $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ – 0,0392. При переході від неодим- ($\text{Nd}_2\text{PbSi}_2\text{S}(\text{Se})_8$) до лантанвмісних ($\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}(\text{Se})_8$) тетрарних сполук зменшення індексу спотворення сприяє зростанню ефективного KЧ_R .

Тетрарні сполуки $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}(\text{Se})_8$ (R – PЗМ) утворюються в концентраційних трикутниках $\text{R}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{PbS}(\text{Se}) - \text{SiS}(\text{Se})_2$ (25 мол. % $\text{R}_2\text{S}(\text{Se})_3$; 25 мол. % $\text{PbS}(\text{Se})$; 50 мол. % $\text{SiS}(\text{Se})_2$), що збагачені халькогенідами SiS_2 (СП *oI12*; ПГ *Ibam*; $\text{KЧ}_{\text{Si}} = 4$) або SiSe_2 (СП *oI12*; ПГ *Ibam*; $\text{KЧ}_{\text{Si}} = 4$). Тобто тетрарні сполуки $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}(\text{Se})_8$ (R – PЗМ) є стабільними за умови, що у формуванні їх структури переважаючу роль відіграють катіонні поліедри $[\text{Si } 4\text{S}]$ та $[\text{Si } 4\text{Se}]$.

Тетрарні сполуки $\text{R}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (R – La, Ce, Pr) і $\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{Se}_8$ утворюються в концентраційних трикутниках $\text{R}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{PbS}(\text{Se}) - \text{GeS}(\text{Se})_2$ (25 мол. % $\text{R}_2\text{S}(\text{Se})_3$; 25 мол. % $\text{PbS}(\text{Se})$; 50 мол. % $\text{GeS}(\text{Se})_2$), що збагачені халькогенідами GeS_2 (СП *mP48*; ПГ *P2_1/c*; $\text{KЧ}_{\text{Ge}} = 4$) і GeSe_2 (СП *mP48*; ПГ *P2_1/c*; $\text{KЧ}_{\text{Ge}} = 4$). Тобто тетрарні сульфідні $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}(\text{Se})_8$ (R – PЗМ) є стабільними за умови, що у формуванні їх структури переважаючу роль відіграють катіонні поліедри $[\text{Ge } 4\text{S}]$ та $[\text{Ge } 4\text{Se}]$.

Тетрарні селеніди $\text{R}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ утворюються в концентраційних трикутниках $\text{R}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ (≈ 16 мол. % R_2Se_3 ; ≈ 42 мол. % PbSe ; ≈ 42 мол. % GeSe_2), що збагачені селенідами PbSe (СП *cF8*; ПГ *Fm3-m*; $\text{KЧ}_{\text{Pb}} = 6$) і GeSe_2 (СП *mP48*; ПГ *P2_1/c*; $\text{KЧ}_{\text{Ge}} = 4$). Тобто тетрарні селеніди $\text{R}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ є стабільними за умови, що у формуванні їх структури переважаючу роль беруть участь катіонні поліедри $[\text{Pb } 6\text{Se}]$ та $[\text{Ge } 4\text{Se}]$ з невеликими координаційними числами.

Тетрарні сполуки $\text{R}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (R – PЗМ) утворюються в концентраційних трикутниках $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$ (≈ 14 мол. % R_2S_3 ; ≈ 42 мол. % PbS ; ≈ 42 мол. % SnS_2), що збагачені сульфідами PbS (СП *cF8*; ПГ *Fm3-m*; $\text{KЧ}_{\text{Pb}} = 6$) і SnS_2 (СП *hP3*; ПГ *P3-m1*; $\text{KЧ}_{\text{Sn}} = 6$). Тобто тетрарні сульфідні $\text{R}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ є

стабільними за умови, що у формуванні їх структури переважаючу роль відіграють октаедри [Pb 6S] та [Sn 6S].

Детально кристалічна структура сполук $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$ і $Ho_2Pb_3Sn_3S_{12}$ описана в Розділі 4 (див. підрозділи 4.2.2 і 4.2.3). У таблиці 8.20 наведено відомості про міжатомні відстані у структурі бінарних, тернарних і тетрарних сполук квазіпотрійних систем $Y_2S_3 - PbS - SnS_2$ і $Ho_2S_3 - PbS - SnS_2$. Величини розрахованих відстаней отримано з довідника [280].

Аналіз приведених даних свідчить про те, що для РЗМ-вмісних сполук, при переході від бінарних до тетрарних, величини міжатомних відстаней $\delta(Y-S)$ і $\delta(Ho-S)$ практично не змінюються. Їх середні значення 0,281 нм (для Y_2S_3) і 0,277 нм (для Ho_2S_3) наближаються до суми ковалентних радіусів. Для халькогенідів $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$ і $Ho_2Pb_3Sn_3S_{12}$ середні значення міжатомних відстаней $\delta(Y-S)$ і $\delta(Ho-S)$ майже співпадають із сумою іонних радіусів.

Таблиця 8.20

Значення міжатомних відстаней у структурі халькогенідів квазіпотрійних систем $Y_2S_3 - PbS - SnS_2$ і $Ho_2S_3 - PbS - SnS_2$

Сполука	СП	$\delta(Y-S)$	$\delta(Ho-S)$	$\delta(Pb-S)$	$\delta(Sn-S)$
Експериментальні відстані, нм					
Y_2S_3	<i>mP30;11</i>	0,263 ÷ 0,299	-	-	-
Ho_2S_3	<i>mP30;11</i>	-	0,261 ÷ 0,292	-	-
PbS	<i>cF8;225</i>	-	-	0,299	-
SnS_2	<i>hP3,164</i>	-	-	-	0,257
$PbSnS_3$	<i>oP20;62</i>	-	-	0,278 ÷ 0,346	0,247 ÷ 0,259
Y_2PbS_4	<i>oS112;36</i>	0,258 ÷ 0,292	-	0,270 ÷ 0,386	-
Ho_2PbS_4	<i>oS112;36</i>	-	0,258 ÷ 0,289	0,276 ÷ 0,374	-
$Y_2PbSn_3S_{12}$	<i>oP40;26</i>	0,275 ÷ 0,325	-	0,287 ÷ 0,325	0,230 ÷ 0,274
$Ho_2PbSn_3S_{12}$	<i>oP40;26</i>	-	0,267 ÷ 0,312	0,287 ÷ 0,350	0,234 ÷ 0,271
Розрахункові відстані, нм					

Сполука	СП	$\delta(Y-S)$	$\delta(Ho-S)$	$\delta(Pb-S)$	$\delta(Sn-S)$
$\Sigma r_{\text{ков}}^*$		0,266	0,262	0,258	0,244
$\Sigma r_{\text{іон}}^*$		0,300	0,300	0,316	0,258

* - $\Sigma r_{\text{ков}}$, $\Sigma r_{\text{іон}}$ – сума ковалентних та іонних радіусів.

Інша залежність спостерігається для відстаней $\delta(Pb-S)$ і $\delta(Sn-S)$. При переході від бінарних до тетрарних сполук величини міжатомних відстаней $\delta(Pb-S)$ і $\delta(Sn-S)$ зменшуються, що може свідчити про підвищення вмісту ковалентної складової.

8.6. ДКО у структурі сполук системи $La_2S_3 - PbS - SiS_2$

Сполуки, у структурі яких катіони важких атомів розташовані у межах аніонної підгратки з легких атомів, часто вирізняються унікальними властивостями. Відомо, що ймовірність утворення нових сполук значно зростає у системах, де вихідні компоненти суттєво відрізняються своїми хімічними та фізичними властивостями. Прикладом такої системи є квазіпотрійна система $La_2S_3 - PbS - SiS_2$, в якій утворюється тетрарна сполука $La_2PbSi_2S_8$ (ПГ $R-3c$, СП $hR78$). Зазначена квазіпотрійна система утворена квазібінарними системами $La_2S_3 - PbS$, $La_2S_3 - SiS_2$ і $PbS - SiS_2$, що характеризуються утворенням тернарних сульфідів La_2PbS_4 , La_2SiS_5 і Pb_2SiS_4 , відповідно.

Розглянемо структуру бінарних (La_2S_3 , PbS і SiS_2), тернарних (La_2PbS_4 , La_2SiS_5 і Pb_2SiS_4) і тетрарної сполук з позицій теорії ДКО [298].

У структурі PbS ($cF8,225$ [299]) атоми плюмбуму займають октаедричні порожнини ДКО, а у структурі SiS_2 ($oI12,72$) [300]) атоми силіцію тетраедричні порожнини (рис. 8.81), тобто більші за розміром атоми займають більші порожнини, а менші – меншого розміру.

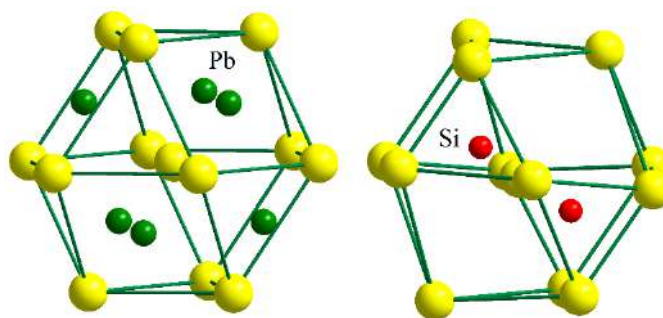


Рисунок 8.81. ДКО атомів сульфуру у структурах PbS ($cF8,225$) і SiS_2 ($oI12,72$)

У структурі La_2S_3 ($oP20,62$ [13], [25]) атоми лантану розташовані в центрах тригональних призм з двома додатковими атомами сульфуру навпроти бокових граней. Таке оточення свідчить про те, що не зважаючи на значну різницю в електронегативностях лантану та сульфуру, щільної укладки атомів не спостерігається.

У структурі сполук PbS та SiS_2 друге координаційне оточення (ДКО) атомів аніонів формується у вигляді кубооктаедра і може свідчити про переважаючу складову йонного типу взаємодії, а несиметричне ДКО у структурі La_2S_3 свідчить про суттєву ковалентну складову.

При взаємодії сульфідів плюмбуму та силіцію утворюється тернарний сульфід Pb_2SiS_4 ($mP28,14$, [101]), у структурі якого зберігається тип аніонної підгратки, як і у вихідних сульфідів у формі кубооктаедра (рис. 8.82).

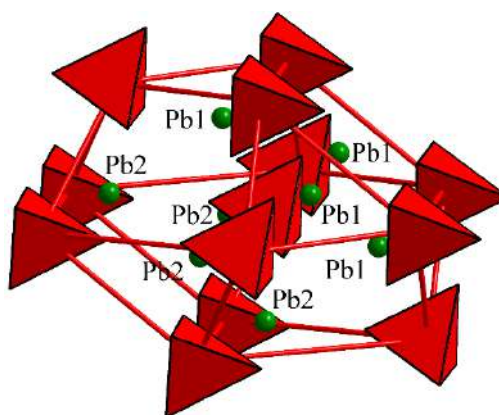


Рисунок 8.82. ДКО атомів аніонної групи $[\text{SiS}_4]^{4-}$ у структурі сполуки Pb_2SiS_4

Внаслідок взаємодії сульфідів *p*-елементів зі значною відносною електронегативністю, атоми більш електронегативного силіцію формують НКО у формі тетраедрів, які виступають в ролі аніонів, а атоми п्लомбуму з меншою відносною електронегативністю займають положення катіонів. Тому можна стверджувати, що у вузлах аніонної підґратки знаходяться тетраедри $[\text{SiS}_4]^{4-}$, а атоми п्लомбуму займають менші порожнини в межах ДКО. Найближчим координаційним оточенням (НКО) атомів п्लомбуму є тригональні призми з атомів сульфуру. За рахунок того, що аніони стали більшого розміру, а атоми п्लомбуму займають вигідне для них положення, спостерігається збереження аніонної підґратки і силіцій стає аніоно-утворюючим елементом.

З точки зору структури і властивостей сульфідів з вираженими іонними властивостями, цікавим є введення у їхню структуру атомів рідкісноземельних елементів, які у структурах бінарних сульфідів утворюють ковалентні зв'язки R – S. У структурі бінарних сульфідів атоми РЗМ формують найближче оточення, яке не є характерним для щільної укладки (як правило у вигляді тригональних призм з додатковими атомами). Атоми РЗМ не утворюють іонних структур, але коли вони включаються в іонну структуру, стає можливим утворення кристалічних структур з щільними упаковками. Прикладом такої структури є La_2SiS_5 (СТ La_2GeS_5 , СП $mP32$, ПГ $P2_1/c$ [77]). ДКО аніонної групи атомів у структурі сполуки La_2SiS_5 має також форму кубооктаедра (рис. 8.83), де у вузлах аніонної підґратки розташовані йони $[\text{Si}_2\text{S}_8]^{8-}$. Атоми катіонної групи у вигляді тетраедрів з атомів лантану навколо атомів сульфуру займають тетраедричні порожнини у межах ДКО. Поліедри катіонної групи з'єднані ребрами та вершинами. НКО атомів лантану має вигляд тригональних призм з двома (для La1) та трьома (для La2) додатковими атомами проти бокових граней.

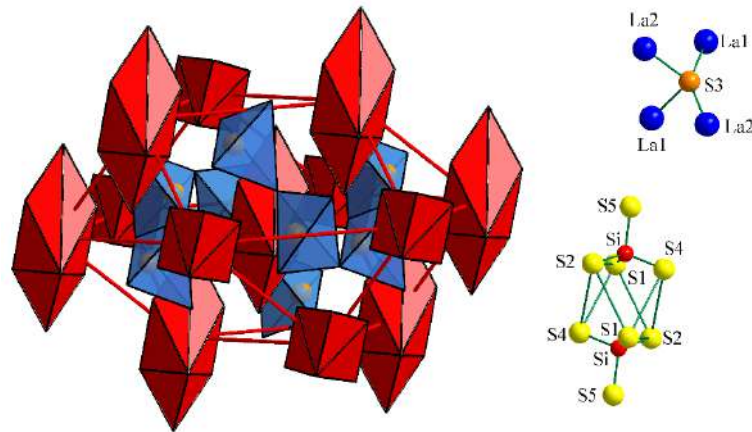


Рисунок 8.83. ДКО атомів аніонної групи $[\text{Si}_2\text{S}_8]^{8-}$ у структурі сполуки La_2SiS_5

У кристалічній структурі La_2PbS_4 (СТ Th_3P_4 , СП $cI28,220$ [63]) для атомів лантану характерним є НКО у формі тригональних призм з двома додатковими атомами сульфуру. У структурі сполуки La_2PbS_4 ДКО атомів сульфуру у вигляді несиметричного одинадцятивершинника свідчить про суттєву ковалентну складову у зв'язках, а отже виділяти іони та катіони некоректно.

Отже, квазіпотрійна система $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SiS}_2$ є унікальною, оскільки кристалічна структура частини вихідних компонентів описується через ДКО у вигляді кубооктаедра, а збільшення вмісту РЗМ створює платформу для появи нестандартних структурних сегментів. Це сприяє тому, що кристалічну структуру $\text{La}_2\text{PbSiS}_8$ (ПГ $R-3c$, СП $hR78$) також можна розглядати як щільне укладання йонів. ДКО аніонної групи у структурі цієї сполуки є також у формі кубооктаедра (рис. 8.84), де у вузлах аніонної підгратки знаходяться такі ж йони $[\text{Si}_2\text{S}_8]^{8-}$, як і у структурі тетрарної сполуки La_2SiS_5 . Атоми катіонів знаходяться на межі тетраедричних та октаедричних порожнин в межах ДКО та вирізняються НКО у вигляді тригональних призм з атомів сульфуру.

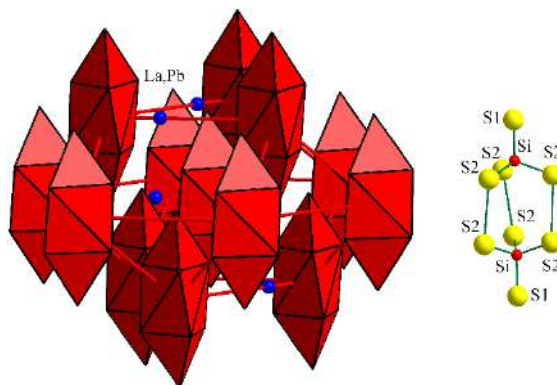


Рисунок 8.84. ДКО атомів аніонної групи у структурі сполуки $\text{La}_2\text{PbSiS}_8$

Такі особливості структури сульфїду $\text{La}_2\text{PbSiS}_8$ свідчать про його перспективне використання, як нелїнійно-оптичного матеріалу. У структурі сульфїду $\text{La}_2\text{PbSiS}_8$ положення лантану можна цілеспрямовано замїщувати рїзними атомами РЗМ, що значно розширює можливостї для синтезу нових речовин, що володїтимуть досить хорошими оптичними властивостями (див. Роздїл 5).

8.7. Висновки до Роздїлу 8

1. Проаналїзовано особливостї кристалїчної будови бїнарних та тернарних РЗМ-вмїсних сульфїдїв, що є компонентами дослїджених квазіпотрїйних систем. Встановлено, що за температури 770 К їх кристалїчна структура належить до восьми структурних типїв: $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ (СП $oP20,72$; ПГ $Pnma$), Ho_2S_3 (СП $mP30,11$; ПГ $P2_1/m$), $\text{Tb}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$ (СП $mP76$; ПГ $P2_1/c$), $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (СП $hR38,161$; ПГ $R3c$), $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$ (СП $aP54$; ПГ $P-1$), $\text{Dy}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СП $hP24$; ПГ $P6_3$), La_2SnS_5 (СП $oP16,55$; ПГ $Pbam$) і Th_3P_4 (СП $cI28,220$; ПГ $I\bar{4}3d$).
2. Характерною особливїстю зазначених структур є утворення координаційних полїедрїв [R 6S], [R 7S], [R 8S] або [R 9S]. При переходї від бїнарних до тернарних сполук KCh_R зростає. У сполуках R_2PbS_4 , кристалїчна структура яких належить до структурного типу Th_3P_4 (СП $cI28,220$; ПГ $I\bar{4}3d$), атоми R із атомами Pb утворюють статистичнї сумїшї $\{M(0,67 R + 0,33 Pb)\}$.

3. Встановлено, що кристалічна структура сполук $R_3Me_{0,5}Si(Ge, Sn)S_7$ (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co або Ni) належить до структурного типу $La_3Mn_{0,5}SiS_7$ (ПГ $P6_3$, СП $hP23,173$). При переході від силіцій та германій вмісних сполук до станумвмісних $KЧ_R$ зменшується від 8 до 7.
4. Для сполук $R_3Me_{0,5}Si(Ge, Sn)S_7$ (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co або Ni) проаналізовано величини міжатомних віддалей $\delta(R - S)$ в поліедрах $[R 8S]$ і $[R 7S]$. Встановлено, що у структурі поліедрів атоми РЗМ та сульфуру утворюють три види зв'язків: зв'язки, довжина яких знаходиться в діапазоні між значеннями, що розраховані як сума ковалентних та іонних радіусів; зв'язки, довжина яких близька до сум іонних радіусів та зв'язки, довжина яких є більшою за величину $\delta(R-S)$, що розрахована як сума іонних радіусів.
5. У структурі сполук $R_3Me_{0,5}Si(Ge, Sn)S_7$ (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co або Ni) атоми Me в ПСТ $2a$ з атомами сульфуру формують октаедри, що формують “колони” $[Me 6S]_{\infty}$ в напрямку осі c . Оскільки ПСТ $2a$ заповнені на 50 %, то можна стверджувати, що в сформованих колонах кожна друга ПСТ є порожньою. Сполуки, у структурі яких є такі фрагменти, можуть мати практичне використання в ролі твердих електролітів. Їх провідність можна забезпечити стимулюванням міграції іонів металу по пустих позиціях
5. Встановлено, що для серій сполук $R_3Me_{0,5}GeS_7$ (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co або Ni) величини довжин зв'язків $\delta(Me-S)_{min}$ та $\delta(Me-S)_{max}$ в октаедрах $[Me 6S]$ є більшими за величину $\delta(Me-S)$, що розрахована, як сума іонних радіусів
6. Проаналізовано геометричні параметри тетраедрів $[Si 4S]$, $[Ge 4S]$ і $[Sn 4S]$ у структурі сполук $R_3Me_{0,5}SiS_7$, $R_3Me_{0,5}GeS_7$ і $R_3Me_{0,5}SnS_7$ (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni). Значне локальне спотворення тетраедрів свідчить про перспективу практичного використання синтезованих сполук для створення нелінійно-оптичних матеріалів.
7. Проаналізовано геометричні параметри координаційних поліедрів $[M 8X]$ у структурі сполук $R_2PbS(Se)_4$ та $R_2PbSi_2S(Se)_8$ (M – 0,67 R + 0,33 Pb ; R – La, Ce, Pr, Nd; X – S, Se) і встановлено, що у структурі тетрарних халькогенідів

координаційні поліедри $[M_8X]$ є менш симетричними відносно поліедрів тернарних сполук.

8. Встановлено, що при формуванні структури тетрарних сполук $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ у системах $R_2S_3 - PbS - SnS_2$ спостерігається збільшення частки іонної складової зв'язку (R-S) при переході від бінарних до тетрарних сполук.
9. Вперше описано кристалічну структуру сполуки La_2PbSiS_8 на основі положень теорії ДКО. Показано, що структуру La_2PbSiS_8 (ПГ $R-3c$, СП $hR78$) можна розглядати як щільне укладання комплексних йонів $[Si_2S_8]^{8-}$, які знаходяться у вершинах кубооктаедрів.
10. Усі синтезовані халькогеніди мають нецентросиметричну кристалічну структуру, що робить їх перспективними об'єктами для нелінійно-оптичних досліджень.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Методами дифракції рентгенівського випромінювання вивчено фізико-хімічну взаємодію компонентів у системах $R - Co (Ni) - Si (Ge, Sn) - S$, $R - Pb - Si (Ge, Sn) - S (Se)$ і $R - R' - Ge - S (Se)$ на перерізах $R_2S_3 - Co(Ni)S - Si(Ge, Sn)S_2$, $R_2S(Se)_3 - PbS(Se) - Si(Ge, Sn)S(Se)_2$ і $R_2S(Se)_3 - R'S(Se)_3 - GeS(Se)_2$ ($R, R' - PЗМ$) та побудовано 55 діаграм стану у вигляді ізотермічних перерізів за температури 770 К.
2. Синтезовано, рентгенівськими методами вивчено та проаналізовано кристалічну структуру тернарної сполуки $Ce_6Si_4Se_{17}$, дев'яносто двох сполук $R_3Me_{0,5}D^{IV}S_7$ ($R - PЗМ$; $Me - Mn, Fe, Co, Ni$; $D^{IV} - Si, Ge, Sn$), дев'яти сполук $R_2PbSi_2S(Se)_8$ ($R - La, Ce, Pr, Nd$) і $Ce_2PbGe_2S_8$, двох сполук $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ ($R - Y, Sm$), двох сполук $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$ ($R - Y, Ho$), двадцяти восьми халькогенідів $LaRPbSi_2S_8$, $CeRPbSi_2S_8$, $PrRPbSi_2S_8$, $La_mTb_nEr_kPbSi_2S_8$ $\{(m = 0,2; 0,6; 0,67; 0,9; 1,2), (n = 0,2; 0,4; 0,67; 0,9), (k = 0,2; 0,67; 0,9)\}$, $LaSm_{0,25}Er_{0,75}PbSi_2S_8$, $CeSm_{0,75}Er_{0,25}PbSi_2S_8$ і $PrSm_{0,25}Er_{0,75}PbSi_2S_8$, двох халькогенідів $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ і $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$, п'яти халькогенідів $La_{2,16}Er_{1,84}Ge_3S_{12}$, $La_{2,25}Ho_{1,75}Ge_3S_{12}$, $La_2Y_2Ge_3S_{12}$, $La_{2,64}Dy_{1,36}Ge_3S_{12}$ і $La_{2,02}Tb_{1,98}Ge_3S_{12}$ та трьох халькогенідів $Er_{2,34}La_{0,66}Ge_{1,28}S_7$, $Er_{2,34}Ce_{0,66}Ge_{1,25}S_7$, $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,25}S_7$.
3. Новий структурний тип $La_2PbSi_2S_8$ (СП $hR78$, ПГ $R\bar{3}c$; $a = 0,93984(6)$ нм, $c = 2,8089(3)$ нм) є похідним від структури $Eu_3As_2S_8$ (СП $hR78$, ПГ $R\bar{3}c$). Атоми La і Pb у структурі $La_2PbSi_2S_8$ займають відповідні положення (ПСТ 18e) атомів Eu , а атоми Si – положення (ПСТ 12c) атомів As у структурі $Eu_3As_2S_8$.
4. Новий структурний тип $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (СП $oP40$, ПГ $Pmc2_1$; $a = 0,39021(2)$, $b = 2,01003(8)$, $c = 1,15169(5)$ нм) є похідним від структури $Eu_5Sn_3S_{12}$ (СП $oP40$, ПГ $Pmc2_1$), ($2Eu^{3+} \rightarrow 2Y^{3+}$, $3Eu^{2+} \rightarrow 3Pb^{2+}$). Атоми Y і Pb у структурі $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$ займають відповідні позиції (ПСТ 2a) атомів Eu у структурі $Eu_5Sn_3S_{12}$, позиції решти атомів є ідентичними.

5. Тетрарні сульфідні $R_3Me_{0,5}D^{IV}S_7$ (R – PЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni; D^{IV} – Si, Ge, Sn) утворюються в концентраційних трикутниках R_2S_3 – MeS – $Si(Ge, Sn)S_2$ (50 мол. % R_2S_3 ; ≈ 17 мол. % MeS ; ≈ 33 мол. % $Si(Ge, Sn)S_2$), що збагачені сульфідами R_2S_3 (R – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy; СП $oP20$; ПГ $Pnma$; $KЧ_R = 7$ або 8) і R_2S_3 (R – Y, Ho, Er, Tm; СП $mP30$; ПГ $P2_1/m$ $KЧ_R = 6$ або 7). Тобто при формуванні структури тетрарних сульфідів $R_3Me_{0,5}D^{IV}S_7$ вирішальну роль відіграють катіонні поліедри утворені атоми PЗМ та сульфуру.
6. Проведений аналіз величин міжатомних віддалей $\delta(R - S)$ у кристалічних структурах сполук $R_3Me_{0,5}SiS_7$, $R_3Me_{0,5}GeS_7$ і $R_3Me_{0,5}SnS_7$ (R – PЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni) встановив, що їх можна розділити на три групи: довжина яких знаходиться в діапазоні між значеннями, що розраховані як сума ковалентних та іонних радіусів; зв'язки, довжина яких близька до сум іонних радіусів та зв'язки, довжина яких є більшою за величину $\delta(R-S)$, що розрахована як сума іонних радіусів.
7. Розрахунок повної енергії зарядово-стехіометричних моделей розташування лігандів навколо атомів PЗМ (La, Ce, Sm, Gd, Y) за допомогою методу Хартрі-Фока показує, що координаційні поліедри $[R(7+1)S]$ мають енергетичну перевагу перед координаційними поліедрами $[R8S]$ у структурі сполук $R_3Co(Ni)_{0,5}SiS_7$, $R_3Mn(Fe, Co, Ni)_{0,5}GeS_7$.
8. Аналіз геометричних параметрів $[Si4S]$, $[Ge4S]$ і $[Sn4S]$ вказує на перспективу практичного використання сполук $R_3Me_{0,5}Si(Ge, Sn)S_7$ (R – PЗМ; Me – Mn, Fe, Co або Ni), оскільки матеріали, що синтезовані на основі сполук із значною деформацією структурних елементів проявляють нелінійно-оптичні, термоелектричні та інші властивості.
9. З'ясовано, що тетрарні сполуки $R_2PbSi_2S(Se)_8$ $\{(R - PЗМ);$ СТ $La_2PbSi_2S_8\}$ утворюються в концентраційних трикутниках $R_2S(Se)_3$ – $PbS(Se)$ – $SiS(Se)_2$ (25 мол. % $R_2S(Se)_3$; 25 мол. % $PbS(Se)$; 50 мол. % $SiS(Se)_2$), які збагачені халькогенідами SiS_2 (СП $oI12$; ПГ $Ibam$; $KЧ_{Si} = 4$) або $SiSe_2$ (СП $oI12$;

ПГ *Ibam*; $KЧ_{Si} = 4$). Сполуки $R_2PbSi_2S(Se)_8$ ($R - PЗМ$) є стабільними за умови, якщо у формуванні їх структури переважаючу роль відіграють тетраедри $[Si\ 4S]$ та $[Si\ 4Se]$.

10. Встановлено, що тетрарні сполуки $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ ($(R - PЗМ)$; СТ $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$) утворюються в концентраційних трикутниках $R_2S_3 - PbS - SnS_2$ (≈ 14 мол. % R_2S_3 ; ≈ 42 мол. % PbS ; ≈ 42 мол. % SnS_2) при значному вмісті сульфідів PbS (СП *cF8*; ПГ *Fm3-m*; $KЧ_{Pb} = 6$) і SnS_2 (СП *hP3*; ПГ *P3-m1*; $KЧ_{Sn} = 6$). Тетрарні сульфідів $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ є стабільними за умови, якщо у формуванні їх структури переважаючу роль відіграють октаедри $[Pb\ 6S]$ та $[Sn\ 6S]$.
11. Тетрарні селеніди $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ утворюються в концентраційних трикутниках $R_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ (≈ 16 мол. % R_2Se_3 ; ≈ 42 мол. % $PbSe$; ≈ 42 мол. % $GeSe_2$), що збагачені селенідами $PbSe$ (СП *cF8*; ПГ *Fm3-m*; $KЧ_{Pb} = 6$) і $GeSe_2$ (СП *mP48*; ПГ *P2_1/c*; $KЧ_{Ge} = 4$). Тобто ключову роль при формуванні структури селеніди $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ відіграють провідну роль катіонні поліедри $[Pb\ 6Se]$ та $[Ge\ 4Se]$ з невеликими координаційними числами.
12. Встановлено, що в квазіпотрійних системах $La_2S_3 - R'_2S_3 - GeS_2$ на основі сполуки $La_4Ge_3S_{12}$ (СП *hR38,161*; ПГ *R3c*) за температури 770 К утворюються тверді розчини значної протяжності: $La_{4-4x}Er_xGe_3S_{12}$ ($x = 0 - 0,62$), $La_{4-4x}Tb_xGe_3S_{12}$ ($x = 0 - 0,72$), $La_{4-4x}Dy_xGe_3S_{12}$ ($x = 0 - 0,70$), $La_{4-4x}Y_xGe_3S_{12}$ ($x = 0 - 0,75$) та $La_{4-4x}Ho_xGe_3S_{12}$ ($x = 0 - 0,60$). З'ясовано, що ці розчини утворюються шляхом ізоморфного заміщення атомів лантану атомами РЗМ з меншим радіусом.
13. Методами рентгеноструктурного аналізу та квантово-хімічних розрахунків рівноважної просторової будови зарядово-стехіометричних молекулярних моделей обґрунтовано існування у структурі селенідів $Y_{1,5}La_{1,5}Si^{IV}_{0,75}Si^{II}Se_7$ і $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si^{IV}_{0,75}Si^{II}Se_7$ атомів силіцію із двома валентними станами (II і IV).

14. За даними досліджень магнітних властивостей встановлено, що сполуки $R_2PbSi_2S(Se)_8$ ($R - Ce, Pr$ і Sm) демонструють сильно залежну від температури парамагнітну поведінку через наявність у їх структурі тривалентних іонів рідкісноземельних металів, що володіють локалізованими магнітними моментами; сполуки $La_2PbSi_2S(Se)_8$ є слабкими діамагнетиками через відсутність електронів на $4f$ -підрівні.
15. Сполуки $R_3Mn_{0,5}GeS_7$ ($R - Y, Pr, Dy$), $R_3Fe_{0,5}GeS_7$ ($R - Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm$), $R_3Co_{0,5}GeS_7$ ($R - Sm$ і Gd) і $R_3Ni_{0,5}GeS_7$ ($R - Gd, Dy, Er, Tm$) є парамагнетиками Кюрі-Вейса завдяки магнітним моментам на тривалентних іонах f - і двовалентних іонах d -елементів. Аналіз температурних залежностей магнітної сприйнятливості і намагніченості вказує на антиферомагнітне впорядкування в сполуках $Dy_3Mn_{0,5}GeS_7$, $Tb_3Fe_{0,5}GeS_7$, $Dy_3Fe_{0,5}GeS_7$, $Tm_3Fe_{0,5}GeS_7$, $Gd_3Co_{0,5}GeS_7$, $Gd_3Ni_{0,5}GeS_7$, $Dy_3Ni_{0,5}GeS_7$, $Er_3Ni_{0,5}GeS_7$ і $Tm_3Ni_{0,5}GeS_7$.
16. Досліджено низькотемпературні магнітні властивості халькогенідів $LaR'PbSi_2S_8$ ($R = Ce, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er$), $CeR'PbSi_2S_8$ ($R' = Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er$) і $PrR'PbSi_2S_8$ ($R' = Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er$). Встановлено, що сульфід $LaYPbSi_2S_8$ є діамагнетиком, а всі інші матеріали демонструють парамагнетизм типу Кюрі-Вейса. Незалежно від виду атома лантаноїду та їх кількості (один чи два) у формульній одиниці, для жодного із досліджених халькогенідів не було виявлено дальнього магнітного впорядкування. Магнітні характеристики синтезованих халькогенідів є адитивними величинами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Schleid Th. Das System $\text{Na}_z\text{GdClH}_x/\text{S}$. II. Einkristalle von Gd_2S_3 im U_2S_3 -Typ. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1990, 590, 111-119. (DOI: 10.1002/zaac.19905900112)
2. Schleid Th. Neue Sesquisulfide der Lanthanoide im U_2S_3 -Typ: Tb_2S_3 und Dy_2S_3 . *Z. Naturforsch.* 1992, 47(1), 45-50. (DOI: 10.1515/znb-1992-0112)
3. Meetsma A., Wiegers G. A., Haange R. J., de Boer J. L. Structure of Two Modifications of Dysprosium Sesquisulfide, Dy_2S_3 . *Acta Cryst. C.* 1991, 47, 2287-2291. (DOI: 10.1107/S0108270191006303)
4. Range K.J., Leeb R. High Pressure Modifications of the Rare Earth Sulfides Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{Lu} - \text{Ho}, \text{Y}$) with U_2S_3 -Structure. *Z. Naturforsch.* 1975, 30, 889-895. (DOI: 10.1515/znb-1975-11-1212)
5. Grundmeier T., Umland W. Zur Polymorphie von Sm_2Se_3 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1995, 621, 1977-1979. (DOI: 10.1002/zaac.19956211125)
6. Folchnandt M., Schneck Ch., Schleid Th. Über Sesquiselenide der Lanthanoide: Einkristalle von Ce_2Se_3 im C-, Gd_2Se_3 im U- und Lu_2Se_3 im Z-Typ. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004, 630, 149-155. (DOI: 10.1002/zaac.200300266)
7. Grundmeier T., Umland W. Zur Kristallstruktur von Tb_2Se_3 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997, 623, 1744-1746. (DOI: 10.1002/zaac.19976231113)
8. Range K.J., Leeb R. Die Kristallstruktur von Dy_2Se_3 . *Z. Naturforsch.* 1976, 31(5), 685-686. (DOI: 10.1515/znb-1976-0525)
9. Schleid T. Crystal structure of D- Y_2S_3 and Y_2OS_2 . *J. Solid State Inorg. Chem.* 1992, 29(6), 1015-1028. (DOI: 10.1002/chin.199308007)
10. White J.G., Yocom P.N., Lerner S. Structure determination and crystal preparation of monoclinic rare earth sesquisulfides. *Inorg. Chem.* 1976, 6(10), 1872-1875. (DOI: 10.1021/ic50056a024)
11. Schleid T., 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, 615, 19-26. (DOI: 10.1002/zaac.19926150905)

12. Konczyk J., Demchenko P., Bodak O., Demchenko G., Marciniak B., Prochwicz W., Muratova L. Crystal structure of δ - Tm_2S_3 . *Chem. Met. Alloys*. 2008, 1, 38-42. (DOI: 10.30970/cma1.0021)
13. Zachariasen W.H. Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements. I. New Structure Types. *Acta Cryst.* 1948, 265-268. (DOI: 10.1107/S0365110X48000703)
14. Schleid T., Lauxmann P. X-Ray Structure Analyses for Single Crystals of A- and C-type Ce_2S_3 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999, 625, 1053-1055. (DOI: 10.1002/(SICI)1521-3749(199907)625:7<1053::AID-ZAAC1053>3.0.CO;2-Z)
15. Lauxmann P., Strobel S., Schleid T. 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, 628, 2403-2408. (DOI: 10.1002/1521-3749(200211)628:11<2403::AID-ZAAC2403>3.0.CO;2-9)
16. 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, 223(1), 130-138. (DOI: 10.1016/0925-8388(94)01476-0)
17. Lissner F., Schleid T. Über Sulfide und Oxidsulfide des Samariums. *Z. Naturforsch.* 1992, 47(11), 1614-1620. (DOI: 10.1515/znb-1992-1116)
18. Schleid Th., Weber F.A. C- Gd_2S_3 und C- Tb_2S_3 : Darstellung und Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1998, 624, 557-558. (DOI: 10.1002/(SICI)1521-3749(199804)624:4<557::AID-ZAAC557>3.0.CO;2-L)
19. Han S.H., Gschneidner K.A., Beaudry B.J. Preparation of the metastable high pressure γ - R_2S_3 phase (R = Er, Tm, Yb and Lu) by mechanical milling. *J. Alloys Compd.* 1992, 181, 463-468. (DOI: 10.1016/0925-8388(92)90341-6)
20. Eatough N.L., Webb A.W., Hall H.T. High-Pressure Th_3P_4 -Type Polymorphs of Rare Earth Sesquichalcogenides. *Inorg. Chem.* 1969, 8(10), 2069-2071. (DOI: 10.1021/ic50080a007)

21. Range K.J., Gietl A., Klement U., Lange K.G. Structure refinement of Tm_2S_3 -IV, a defect- Th_3P_4 -type high pressure modification of thulium sesquisulphide. *J. Less-Common Met.* 1990, 158, L21-L25. (DOI: 10.1016/0022-5088(90)90449-T)
22. Folchnandt M., Schleid Th. Single Crystals of C- La_2Se_3 , C- Pr_2Se_3 and C- Gd_2Se_3 with Cation-Deficient Th_3P_4 -Type Structure. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001, 627, 1411-1413. (DOI: 10.1002/1521-3749(200107)627:7<1411::AID-ZAAC1411>3.0.CO;2-X)
23. Schneck C., Hoess P., Schleid T. C-type Nd_2Se_3 . *Acta Cryst. E.* 2009, 65, i20. (DOI: 10.1107/S1600536809005455)
24. Demoncey P., Khodadad P. Combinaisons des composés d'uranium UX et U_3X_4 (X = S, Se, Te) avec les sulfures, seleniures et tellurures de lanthanides, d'yttrium et de scandium. *Ann. Chim.* 1970, 5, 341-356.
25. Basançon P., Adolphe C., Flahaut J., Laruelle P. Sur les variétés α et β des sulfures L_2S_3 des terres rares. *Mat. Res. Bull.* 1969, 4, 227-238. (DOI: 10.1016/0025-5408(69)90098-1)
26. Schleid T., Lissner F. A- Pr_2S_3 , D- Ho_2S_3 and E- Yb_2S_3 : Synthesis and Single Crystal Structure Investigations. *Z. Naturforsch.* 1969, 51, 733-738. (DOI: 10.1515/znb-1996-0519)
27. 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, 23(12), 1833-1835.
28. Fang C.M., Meetsma A., Wiegers G.A., Boom G. Synthesis and crystal structure of F-type erbium sesquisulfide, F- Er_2S_3 . *J. Alloys Compd.* 1993, 201(1-2), 255-259. (DOI: 10.1016/0925-8388(93)90893-R)
29. Schleid T., Lissner F. Single crystals of F- Tm_2S_3 and T- Yb_2S_3 . *J. Alloys Compd.* 1992, 189, 69-74. (DOI: 10.1016/0925-8388(92)90048-E)
30. Flahaut J., Laruelle P., Pardo M.P., Guittard M. Les sulfures, seleniures et tellurures L_2X_3 de terres rares, d'yttrium et de scandium orthorhombiques du type Sc_2S_3 . *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1965, 1399-1404.

31. Umland W., Helmut P. Zur Kristallstruktur von Ho_2Se_3 . *Z. Naturforsch.* 1998, 53, 900-902. (DOI: 10.1002/chin.199847003)
32. Range K.J., Eglmeier Ch. Crystal data for rare earth sesquiselenides Ln_2Se_3 (Ln - Ho, Er, Tm, Yb, Lu) and structure refinement of Er_2Se_3 . *J. Less-Common Met.* 1991, 171, 27-30. (DOI: 10.1016/0022-5088(91)90254-2)
33. Dismukes J.P., White J.G. Rare Earth Sesquiselenides and Sesquitellurides with the Sc_2S_3 Structure. *Inorg. Chem.* 1965, 4(7), 970-973. (DOI: 10.1021/ic50029a010)
34. Range K.J., Drexler H., Gietl A., Klement U., Lange K.G. Tm_2S_3 -V, a Corundum-Type Modification of Thulium Sesquisulfide. *Acta Cryst.* 1990, 46, 487-488. (DOI: 10.1107/S0108270189012035)
35. Kuzmichyeva G.M., Smarina E.I., Khlyustova S.Yu., Chernyshev V.V. The crystal structure of theta- Tm_2S_3 . *Russ. J. Inorg. Chem.* 1990, 35(4), 488-490.
36. Guo G.C., Zhuang J.N., Chen J.T., Wang Y.G., Huang J.S., Zhang Q.E. Synthesis and crystal structure of erbium sesquiselenide Er_2Se_3 . *Jiegou Huaxue.* 1996, 15, 243-245.
37. Wang J., Marple M., Lee K., Sen S., Kovnir K. Synthesis, crystal structure, and advanced NMR characterization of a low temperature polymorph of SiSe_2 . *J. Mater. Chem. A.* 2016, 4, 11276-11283. (DOI: 10.1039/C6TA04085C)
38. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von L.T.- GeSe_2 . *Acta Cryst.* 1976, 32, 1188-1192. (DOI: 10.1107/S0567740876004913)
39. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von H.T.- GeSe_2 . *Acta Cryst.* 1975, 31, 2060-2064. (DOI: 10.1107/S0567740875006851)
40. Popoviá Z.V., Stolz H.J. Infrared and Raman spectra of germanium dichalcogenides-II: GeSe_2 . *Phys. Stat. Sol.* 1981, 108, 153. (DOI: 10.1002/pssb.2221080119)
41. Zachariasen W.H., Zachariasen W.H. The Crystal Structure of Germanium Disulphide. *J. Chem. Phys.* 1936, 4, 618-619. (DOI: 10.1063/1.1749915)
42. Grzechnik A., Stølen S., Bakken E., Grande T., Mezouar M. Structural Transformations in Three-Dimensional Crystalline GeSe_2 at High Pressures and

- High Temperatures. *J. Solid State Chem.* 2000, 150(1), 121-127. (DOI: 10.1006/jssc.1999.8557)
43. Prewitt C.T., Young H.S. Germanium and silicon disulfides: Structure and synthesis. *Science.* 1965, 149(3383), 535-537. (DOI: 10.1126/science.149.3683.535)
44. Grande T., Ishii M., Akaishi M., Aasland S., Fjellvas H., Stølen S. Structural properties of GeSe₂ at high pressures. *J. Solid State Chem.* 1999, 145, 167-173. (DOI: 10.1006/jssc.1999.8235)
45. MacLachlan M.J., Petrov S., Bedard R.L., Manners I., Ozin G.A. Synthesis and Crystal Structure of δ -GeS₂, The First Germanium Sulfide with an Expanded Framework Structure. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 2075-2079. (DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980817)37:15<2075::AID-ANIE2075>3.0.CO;2-L)
46. Evers J., Mockl L., Oehlinger G., Koppe R., Schnockel H., Barkalov O., Medvedev S., Naumov P. More than 50 years after its discovery in SiO₂ octahedral coordination has also been established in SiS₂ at high pressure. *Inorg. Chem.* 2017, 56, 372-377. (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02294)
47. Arora S.K., Patel D.H., Agarwal M.K. Microtopographical Characterization of Vapour-grown SnS₂ Single Crystals. *Cryst. Res. Technol.* 1993, 28, 623-627. (DOI: 10.1002/crat.2170280509)
48. Liu H., Chang Luke L.Y. Phase relations in systems of tin chalcogenides. *J. Alloys Compd.* 1992, 185(1), 183-190. (DOI: 10.1016/0925-8388(92)90566-R)
49. Borges Z.V., Poffo C.M., De Lima J.C., Souza S.M., Triches D.M., De Biasi R.S. High-pressure angle-dispersive X-ray diffraction study of mechanically alloyed SnSe₂. *J. Appl. Phys.* 2018, 124, 1-11. (DOI: 10.1063/1.5053220)
50. Corliss L., Elliott N., Hastings J. Magnetic structures of the polymorphic forms of manganous sulphide. *Phys. Rev.* 1956, 104(4), 924-928. (DOI: 10.1103/PhysRev.104.924)

51. Sweeny J.S., Heinz D.L. Compression of alpha-MnS (Alabandite) and a new highpressure phase. *Phys. Chem. Minerals.* 1993, 20(1), 63-68. (DOI: 10.1007/BF00202251)
52. King H.E., Prewitt C.T. High-pressure and high-temperature polymorphism of iron sulfide (FeS). *Acta Cryst.* 1982, 38, 1877-1887. (DOI: 10.1107/S0567740882007523)
53. Kideok D. Kwon, Keith Refson, Sharon Bone, Ruimin Qiao, Wan-li Yang, Zhi Liu, Garrison Sposito. Magnetic ordering in tetragonal FeS: Evidence for strong itinerant spin fluctuations. *Phys. Rev.* 2011, 83, 064402(1-7). (DOI: 10.1103/PhysRevB.83.064402)
54. Fei Y., Prewitt C.T., Frost D.J., Parise J.B., Brister K. Structures of FeS Polymorphs at High Pressure and Temperature. *Rev. High Pressure Sci. Technol.* 1998, 7, 55-58. (DOI: 10.4131/jshpreview.7.55)
55. Skála R., Císařová I., Drábek M. Inversion twinning in troilite. *American Mineralogist.* 2006, 91, 917-921. (DOI: 10.2138/am.2006.1999)
56. Sowa H., Ahsbahs H., Schmitz W. X-ray diffraction studies of millerite NiS under non-ambient conditions. *Phys. Chem. Minerals.* 2004, 31, 321-327. (DOI: 10.1007/s00269-004-0392-0)
57. Trahan J., Goodrich R.G., Watkins S.F. X-ray diffraction measurements on metallic and semiconducting hexagonal NiS. *Phys. Rev.* 1970, 2, 2859-2862. (DOI: 10.1103/PhysRevB.2.2859)
58. Nelmes R.J., McMahon M.I., Belmonte S.A., Parise J.B. Structure of the high-pressure phase III of iron sulfide. *Phys. Rev.* 1999, 59(14), 9048-9052. (DOI: 10.1103/PhysRevB.59.9048)
59. Schönberg N. The tungsten carbide and nickel arsenide structures. *Acta Metallurgica.* 1954, 2(3), 427-432. (DOI: 10.1016/0001-6160(54)90062-0)
60. 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, 54(1), 5-7. (DOI: 10.1016/0022-3697(93)90106-2)

61. Coey J.M.D, Roux-Buisson H. Electronic properties of $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{S}$ solid solutions. *Mat. Res. Bull.* 1979, 14(5), 711-7164. (DOI: 10.1016/0025-5408(79)90056-4)
62. Wang Y., Zhao Y., Bai L., Wen T., Yang L., Gou H., Xiao Y., Chow P., Pravica M., Yang W. Giant pressure-driven lattice collapse coupled with intermetallic bonding and spin-state transition in manganese chalcogenides. *Angew. Chem.* 2016, 128, 10506-10509. (DOI: 10.1002/anie.201605410)
63. Patrie M., Guittard M., Pardo M.P. Systemes $\text{L}_2\text{X}_3 - \text{PbX}$ (L = lanthanides, X = S, Se, Te). *Mat. Res. Bull.* 1969, 11, 3832-3834.
64. 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, 634(11), 1887-1895. (DOI: 10.1002/zaac.200800253)
65. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Shemet V.Ya., Pietraszko A. Crystal structure of the R_2PbS_4 (R = Yb and Lu) compounds. *J. Alloys Compd.* 2008, 453, 143-146. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.11.110)
66. Ben-Dor L., Shilo I., Felner I. Magnetic behavior in solid solution systems: I. $(\text{MnMg})\text{Tb}_2\text{S}_4$. *J. Solid State Chem.* 1980, 35(1), 99-102. (DOI: 10.1016/0022-4596(80)90468-5)
67. Heikens H.H., Kuindersma R.S., van Bruggen C.F. Magnetic properties of MnEr_2S_4 , MgEr_2S_4 and $\text{Mn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Y}_2\text{S}_4$. *Phys. Stat. Sol.* 1978, 46(2), 687-695. (DOI: 10.1002/pssa.2210460234)
68. Adolphe C. Contribution a l'etude d'un groupe de sulfures isostructuraux de terres rares et d'yttrium de type: Y_5S_7 et FeY_4S_7 . *Annal. Chem.* 1965, 10, 271-297.
69. 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, 258, 4773-4775.
70. Aliev O.M., Khasaev G.G., Kurbanov T.Kh. Synthesis and physico-chemical study of the $\text{Me}^{2+}\text{Ln}_4\text{S}_7(\text{Se}_7)$ type compounds. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1986, 1, 26-28.
71. Souleau C., Guittard M., Wintenberger M. Seleniures ML_4Se_7 de type structural Y_5S_7 (L = terre rare et M = Mg, Cr(II), Mn, Fe(II)). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1966, 1644-1645.

72. 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, 266, 689-691.
73. Ben-Dor L., Shilo I. Magnetic behavior in solid solution systems: II. $(MnMg)Gd_2S_4$ and $(MnMg)Yb_2S_4$. *J. Solid State Chem.* 1980, 35(1), 103-106. (DOI: 10.1016/0022-4596(80)90469-7)
74. Hirota K., Kinomura N., Kume S., Koizumi M. Transition of sulfospinel to Th_3P_4 type phase under pressure. *Mat. Res. Bull.* 1976, 11, 227-232. (DOI: 10.1016/0025-5408(76)90079-9)
75. Collin G., Flahaut J. Structure des composes L_4MS_7 ($L = La, Ce, Pr, Nd$; $M = Co, Ni$) type K_2NiF_4 deforme. *J. Solid State Chem.* 1974, 9(1), 352-357. (DOI: 10.1016/0022-4596(74)90094-2)
76. Besrest F., Collin G. Structure de $La_2Fe_2S_5$ et de $La_2Fe_{1,87}S_5$. *J. Solid State Chem.* 1977, 21(2), 161-170. (DOI: 10.1016/0022-4596(77)90156-6)
77. Michelet A., Perez G., Etienne J., Darriet-Duale M. Chimie minerale. Sur une nouvelle famille de combinaisons des terres rares de formules Ln_2SiS_5 ($Ln = La$ à Nd) et Ln_2GeS_5 ($Ln = La$). *C. R. Acad. Sci.* 1970, 271, 513-515.
78. 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 , $Ce_6Si_4S_{17}$ and $Ce_4Si_3S_{12}$ materials. *Chem. Mater.* 2003, 15, 828-837. (DOI: 10.1021/cm0211711)
79. Michelet A., Mazurier A., Collin G., Laruelle P., Flahaut J. Etude structurale des systemes $Ln_2S_3 - GeS_2$. *J. Alloys Compd.* 1975, 13, 65-76. (DOI: 10.1016/0022-4596(75)90082-1)
80. Mazurier A., Etienne J. Structure cristalline de La_2GeS_5 . *Acta Cryst.* 1973, 29, 817-821. (DOI: 10.1107/S0567740873003390)
81. Hatscher S.T., Urland W. Synthesis, structure and magnetic behaviour of a new gadolinium thiosilicate: $Gd_4(SiS_4)_3$. *J. Solid State Chem.* 2003, 172, 417-423. (DOI: 10.1016/S0022-4596(03)00019-7)
82. Hatscher S.T., Urland W. Kristallstruktur und magnetische Eigenschaften eines neuen Thiosilicats des Terbiums: $Tb_4(SiS_4)_3$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002, 628,

- 1673-1677. (DOI: 10.1002/1521-3749(200207)628:7<1673::AID-ZAAC1673>3.0.CO;2-W)
83. Hatscher S.T., Umland W. Dysprosium thiosilicate, $\text{Dy}_4(\text{SiS}_4)_3$. *Acta Cryst.* 2002, 58, 74-75. (DOI: 10.1107/S1600536802014137)
84. Perez G., Duale M. Chimie minerale. Sur une nouvelle famille de combinaisons sulfurees des terres rares de formule generale $\text{Ln}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Gd}$). *C. R. Acad. Sci.* 1969, 269, 984-986.
85. Mazurier A., Etienne J. Structure cristalline de $\text{La}_4\text{GeS}_{12}$. *Acta Cryst.* 1974, 30, 759-762. (DOI: 10.1107/S0567740874003657)
86. Choudhury A., Dorhout P.K. Synthesis, structure, magnetic and optical properties of ternary thiogermanates: $\text{Ln}_4(\text{GeS}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce, Nd}$). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008, 634(4), 649-656. (DOI: 10.1002/zaac.200700511)
87. Helmholdt R.B., Goubitz K., Sonneveld E.J., Schenk H. $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$: structure determination from high-resolution powder diffraction data. *Acta Cryst.* 2003, 59, i119-i121. (DOI: 10.1107/S1600536803015162)
88. Michelet A., Laruelle P., Flahaut J. Chimie minerale. Sur une nouvelle famille de combinaisons sulfurees des terres rares, de formule generale $\text{L}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, avec $\text{L} = \text{La}$ a Gd . *C. R. Acad. Sci.* 1966, 262, 753-755.
89. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Lychmanyuk O.S., Pietraszko A. The crystal structure of the $\text{R}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$ ($\text{R} = \text{Pr, Nd}$ and Sm) compounds. *J. Alloys Compd.* 2008, 453, 197-202. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.11.168)
90. 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.* 196, 268, 326-329.
91. Lychmanyuk O.S., Gulay L.D., Olekseyuk I.D., Stępień-Damm J., Daszkiewicz M., Pietraszko A. Investigation of the $\text{Ho}_2\text{X}_3 - \text{Cu}_2\text{X} - \text{ZX}_2$ ($\text{X} = \text{S, Se}$; $\text{Z} = \text{Si, Ge}$) systems. *Polish J. Chem.* 2007, 81, 353-367.
92. Hui-Yi Zeng, Fa-Kun Zheng, Guo-Cong Guo, Jin-Shun Huang. Syntheses and single-crystal structures of $\text{La}_3\text{AgSnS}_7$, $\text{Ln}_3\text{M}_x\text{MS}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Ho, Er}$; $\text{M} = \text{Ge, Sn}$;

- 0,25 \leq x \leq 0,5). *J. Alloys Compd.* 2008, 458, 123-129. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.03.136)
93. Bakakin V.V., Ipatova E.N., Solov'eva L.P. Crystal structure of praseodymium thiogermanate $\text{Pr}_6\text{Ge}_{2,5}\text{S}_{14}$. *Zhurnal Strukturnoi Khimii.* 1974, 15(3), 393-396.
94. Gulay L.D., Lychmanyuk O.S., Stępień-Damm J., Pietraszko A., Olekseyuk I.D. (2006). Isothermal section of the $\text{Y}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ system at 870 K and crystal structures of the $\text{Y}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ and Y_3CuGeS_7 compounds. *J. Alloys Compd.* 2006, 414, 113-117. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.07.035)
95. Gulay L.D., Lychmanyuk O.S. Crystal structure of the $\text{R}_3\text{Si}_{1,25}\text{Se}_7$ (R = Pr, Nd and Sm) compounds. *J. Alloys Compd.* 2008, 458, 174-177. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.03.127)
96. Loireau-Lozac'h A.M. Guittard M. (1977). Système ternaire $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$. Diagramme de phase – Etude des verres. *Mat. Res. Bull.* 1977, 12, 887-893. (DOI: 10.1016/0025-5408(77)90100-3)
97. Jaulmes S. Structure cristalline du sulfure d'étain et de lanthane, La_2SnS_5 . *Acta Cryst.* 1974, 30, 2283-2285. (DOI: 10.1107/S0567740874006996)
98. Guittard M., Julien-Pouzol M., Jaulmes S., Lavenant C. Systemes $\text{Ln}_2\text{X}_3 - \text{SnX}_2$ (Ln = terres rares et X = S ou Se). Composés Ln_2SnS_5 , définition et étude structurale. *Mat. Res. Bull.* 1976, 11(9), 1073-1079. (DOI: 10.1016/0025-5408(76)90003-9)
99. Daszkiewicz M., Gulay L.D., Shemet V.Ya. Crystal architecture of R_2SnS_5 (R = Pr, Nd, Gd and Tb): crystal relationships in chalcogenides. *Acta Cryst.* 2008, 64(2), 172-176. (DOI: 10.1107/S0108768108004175)
100. Julien-Pouzol M., Jaulmes S. Structure du pentasulfure de disamarium et d'étain. *Acta Cryst.* 1979, 35, 2672-2674. (DOI: 10.1107/S0567740879010128)
101. 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, 6(1), 93-98. (DOI: 10.1016/0022-4596(73)90209-0)

102. Susa K., Steinfink H. Ternary sulfide compounds AB_2S_4 : The crystal structures of $GePb_2S_4$ and $SnBa_2S_4$. *J. Solid State Chem.* 1971, 3(1), 75-82. (DOI: 10.1016/0022-4596(71)90010-7)
103. Ribes M., Olivier-Fourcade J., Philippot E., Maurin M. Structure cristalline d'un thiogermanate de plomb à chaînes infinies $(PbGeS_3)_n$. *Acta Cryst.* 1974, 30, 1391-1395. (DOI: 10.1107/S056774087400495X)
104. Poduska K.M., Cario L., DiSalvo F.J., Min K., Halasyamani P.S. Structural studies of a cubic, high-temperature (alpha) polymorph of Pb_2GeS_4 and the isostructural $Pb_{2-x}Sn_xGeS_{4-y}Se_y$ solid solution. *J. Alloys Compd.* 2002, 335(1-2), 105-110. (DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01836-9)
105. Jumas J.C., Ribes M., Philippot E., Maurin M. Sur le système $SnS_2 - PbS$. Structure cristalline de $PbSnS_3$. *C. R. Acad. Sci.* 1972, 275, 269-272.
106. Julien-Pouzol M., Jaulmes S., Barnier S. Crystal structure refinement of manganese thiogermanate Mn_2GeS_4 . *J. Solid State Chem.* 1986, 65(2), 280-282. (DOI: 10.1016/0022-4596(86)90064-2)
107. Vincent H., Bertaut E. F., Baur W. H., Shannon R. D. Polyhedral deformations in olivine type compounds and the crystal structure of Fe_2SiS_4 and Fe_2GeS_4 . *Acta Cryst.* 1976, 32(6), 1749-1755. (DOI: 10.1107/S056774087600633X)
108. Jumas J.C., Philippot E., Maurin M. Etude structurale d'un thiospinelle d'étain Fe_2SnS_4 . *Acta Cryst.* 1977, 33(12), 3850-3854. (DOI: 10.1107/S0567740877012205)
109. Tien V., Khodadad P. Etude chimique et structurale des combinaisons $LL'S_3$ formées entre les sulfures L_2S_3 et $L_2'S_3$ des lanthanides et d'yttrium, (L = La, Ce, Pr, Nd et L' = lanthanides et Y). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 10, 3454-3458.
109. Tien V., Khodadad P. Etude chimique et structurale des combinaisons $LL'S_3$ formées entre les sulfures L_2S_3 et $L_2'S_3$ des lanthanides et d'yttrium, (L = La, Ce, Pr, Nd et L' = lanthanides et Y). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 10, 3454-3458.
110. Rodier N. Structure cristalline du sulfure mixte de thulium et de cerium $TmCeS_3$. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 96, 350-355.

111. Rodier N., Tien V., Guittard M. Sulfures mixtes du type $CeYb_3S_6$ formes par deux elements IIIA (scandium, yttrium et lanthanides). *Mat. Res. Bull.* 1976, 11, 1209-1218.
112. Gray D.L., Rodriguez B.A., Chan G.H., van Duyne R.P., Ibers J.A. Synthesis and characterization of Er_3SmQ_6 ($Q = S, Se$) and $Er_{1,12}Sm_{0,88}Se_3$. *J. Solid State Chem.* 2007, 180(5), 1527-1532. (DOI: 10.1016/j.jssc.2007.01.039)
113. Jin G.B., Choi E.S., Guertin R.P. Brooks J.S., Bray T.H., Booth C.H., Albrecht-Schmitt Th.E. Syntheses, Structure, Magnetism, and Optical Properties of the Ordered Mixed-Lanthanide Sulfides $\gamma-LnLn'S_3$ ($Ln = La, Ce$; $Ln' = Er, Tm, Yb$). *Chem. Mater.* 2007, 19, 567-574. (DOI: 10.1021/cm062349c)
114. Rodier N., Tien V. Structure cristalline du sulfure mixte de cerium et de dysprosium $CeDyS_3$. *C. R. Acad. Sci., Ser. C.* 1977, 285, 133-136.
115. Mitchell K., Ibers J.A. Rare-Earth Transition-Metal Chalcogenides. *Chem. Rev.* 2002, 102, 1929-1952. (DOI: 10.1021/cr010319h)
116. Michelet A., Flahaut J. Chimie minerale. Sur les composes du type $La_6MnSi_2S_{14}$. *C. R. Acad. Sci., Ser. C.* 1969, 269, 1203-1205.
117. Collin G., Flahaut J. Chimie minerale. Sur une famille de composes de type $La_6Mn_2Al_2S_{14}$. *C. R. Acad. Sci., Ser. C.* 1970, 270, 488-490.
118. Guittard M., Julien-Pouzol M. Les composes hexagonaux de type La_3CuSiS_7 . *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 7, 2467-2469.
119. Collin G., Laruelle P. Structure de $La_6Cu_2Si_2S_{14}$. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 1971, 94, 175-176.
120. Collin G., Flahaut J. Sur plusieurs series de composes non lacunaires de formule $L_6B_2C_2X_{14}$. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 6, 2207-2209.
121. Collin G., Étienne J., Laruelle P. Etude structurale des systemes $Ln_2S_3 - GeS_2$. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 1973, 96, 12-17.
122. Perez G., Darriet-Duale M., Hagenmuller P. Les systemes ternaires $MS_2 - CdS - Ln_2S_3$ à 1050 °C ($M = Si, Ge$) ($Ln = La-Gd$). *J. Solid State Chem.* 1970, 2(1), 42-48.

123. Choudhury A., Dorhout P.K. Alkali-Metal Thiogermanates: Sodium Channels and Variations on the $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ Structure Type. *Inorg. Chem.* 2015, 54, 1055-1065. (DOI: 10.1021/ic502418s)
124. Rodier N., Guittard M., Flahaut J. Structure cristalline de $\text{La}_6\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_{14}$. *C. R. Acad. Sci.* 1983, 2, 65-70.
125. Van Calcar P.M., Dorhout P.K. A study of new rare earth metal group 13 chalcogenides: structural chemistry and optical properties. *Mater. Sci. Forum.* 1999, 315, 322-330. (DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.315-317.322)
126. Yin W., Wang W., Kang L., Lin Z., Feng K., Shi Y., Hao W., Yao J. L., Wu Y. $\text{Ln}_3\text{FeGaQ}_7$: A new series of transition-metal rare-earth chalcogenides. *J. Solid State Chem.* 2013, 202, 269-275. (DOI: 10.1016/j.jssc.2013.03.029)
127. Yin W., Shi Y., Kang B., Deng J., Yao J., Wu Y.J. Rare-earth transition-metal chalcogenides Ln_3MGaS_7 ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Dy, Er}$; $M = \text{Co, Ni}$) and $\text{Ln}_3\text{MGaSe}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd, Dy}$; $M = \text{Co}$; $\text{Ln} = \text{Nd, Gd, Dy}$; $M = \text{Ni}$). *Solid State Chem.* 2014, 213, 87-92. (DOI: 10.1016/j.jssc.2014.01.033)
128. Huch M.R., Gulay L.D., Olekseyuk I.D. Crystal structures of the $\text{R}_3\text{Mg}_{0.5}\text{GeS}_7$ ($\text{R} = \text{Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho}$ and Er) compounds. *J. Alloys Compd.* 2006, 424, 114-118. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.12.025)
129. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Huch M.R., Pietraszko A. $\text{Ce}_3\text{Mg}_{0.5}\text{GeS}_7$ from single-crystal data. *Acta Crystallogr., Sect. E.* 2007, 63, i187. (DOI: 10.1107/S1600536807048593)
130. Assoud A., Sankar C.R., Kleinke H. Synthesis, crystal structure, electronic structure and electrical conductivity of $\text{La}_3\text{GeSb}_{0.31}\text{Se}_7$ and $\text{La}_3\text{SnFe}_{0.61}\text{Se}_7$. *Solid State Sci.* 2014, 38, 124-128. (DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.10.009)
131. Strok O.M., Daszkiewicz M., Gulay L.D. Crystal structure of $\text{R}_3\text{Mg}_{0.5}\text{DSe}_7$ ($\text{R} = \text{Ce, Pr}$; $\text{D} = \text{Si, Ge}$). *Chem. Met. Alloys.* 2015, 8, 16-21.
132. de Saint-Giniez D., Laruelle P., Flahaut J. Structure cristalline du sulfure double de cerium et d'aluminium $\text{Ce}_6\text{Al}_{3.33}\text{S}_{14}$. *C. R. Acad. Sci., Ser. C.* 1968, 267, 1029-1032.

133. Patrie M., Guittard M. Chimie minerale. Sur les composés du type $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$. *C. R. Acad. Sci., Ser. C.* 1969, 268, 1136-1138.
134. Jaulmes S., Palazzi M., Laruelle P. Preparation et structure de $La_6(Ga, Na)Ga_2S_{14}$. *Mater. Res. Bull.* 1988, 23, 831-835. (DOI: 10.1016/0025-5408(88)90076-1)
135. Hartenbach I., Nilges T., Schleid T. Thiosilicate der Selten Erd Elemente: IV. Die quasiisostrukturellen Verbindungen $NaSm_3S_3[SiS_4]$, $CuCe_3S_3[SiS_4]$, $Ag_{0,63}Ce_3S_{2,63}Cl_{0,37}[SiS_4]$ und $Sm_3S_2Cl[SiS_4]$ – Synthese, kristallstruktur und untersuchungen zur silberionendynamik. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2007, 633, 2445-2452. (DOI: 10.1002/zaac.200700356)
136. Daszkiewicz M., Gulay L.D., Pietraszko A., Shemet V.Ya. Crystal structures of the $La_3AgSnSe_7$ and $R_3Ag_{1-\delta}SnS_7$ ($R = La, Ce; \delta = 0,18-0,19$) compounds. *J. Solid State Chem.* 2007, 180, 2053-2060. (DOI: 10.1016/j.jssc.2007.05.007)
137. Daszkiewicz M., Gulay L.D., Lychmanyuk O.S., Pietraszko A. Crystal structure of the $R_3Ag_{1-\delta}SiS_7$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, \delta = 0,10-0,23$) compounds. *J. Alloys Compd.* 2008, 460, 201-205. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.05.067)
138. Daszkiewicz M., Gulay L.D., Lychmanyuk O.S., Pietraszko A. Crystal structures of the $R_3Ag_{1-\delta}TSe_7$ ($R = La - Nd, Sm, Gd - Dy, \delta = 0 - 0,30; T = Ge, Si$) compounds. *J. Alloys Compd.* 2009, 467, 168-172 (DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.11.134)
139. Daszkiewicz M., Gulay L.D. Pressure induced silver ion displacement in $La_3Ag_{0,82}SnS_7$. *Mater. Res. Bull.* 2012, 47, 497-499. (DOI: 10.1016/j.materresbull.2011.11.033)
140. Daszkiewicz M., Gulay L.D., Lychmanyuk O.S. $Ln_3M_{1-\delta}TX_7$ quasi-isostrukturelle Verbindungen: Stereochemie und Silber-Ionenbewegung in den $Ln_3Ag_{1-\delta}GeS_7$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd-Er$ und $Y; \delta = 0,11-0,50$) Verbindungen. *Acta Crystallogr. B.* 2009, 65, 126-133. (DOI: 10.1107/S010876810900144X)
141. Iyer A.K., Rudyk B.W., Lin X., Singh H., Sharma A.Z., Wiebe C.R., Mar A. Noncentrosymmetrische seltene-Erd-Kupfer-Gallium-Chalcogenide $RE_3CuGaCh_7$ ($RE = La - Nd; Ch = S, Se$): Eine unerwartete Kombination. *J. Solid State Chem.* 2015, 229, 150-159. (DOI: 10.1016/j.jssc.2015.05.016)

142. Iyer A. K., Yin W., Rudyk B. W., Lin X., Nilges T., Mar A. Metal ion displacements in noncentrosymmetric chalcogenides $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{La}_3\text{Ag}_{0,6}\text{GaCh}_7$ ($Ch = \text{S}, \text{Se}$) and $\text{La}_3\text{MGaSe}_7$ ($M = \text{Zn}, \text{Cd}$). *J. Solid State Chem.* 2016, 243, 221-231. (DOI: 10.1016/j.jssc.2016.08.031)
143. 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, 27, 1876-1884. (DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b00177)
144. Zhao H.J. Syntheses, crystal structures, and NLO properties of the quaternary sulfides $\text{RE}_3\text{Sb}_{0,33}\text{SiS}_7$ ($RE = \text{La}, \text{Pr}$). *J. Solid State Chem.* 2015, 227, 5-9. (DOI: 10.1016/j.jssc.2015.03.010)
145. 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, 610, 671-675. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.05.086)
146. Nanjundaswamy K.S., Gopalakrishnan J. Preparation, structure, and magnetic properties of isostructural La_3MAlS_7 and La_3MFeS_7 ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ or Zn). *J. Solid State Chem.* 1983, 49, 51-58. (DOI: 10.1016/0022-4596(83)90215-3)
147. Rudyk B.W., Stoyko S.S., Mar A. Rare-earth transition-metal indium sulphides $\text{RE}_3\text{FeInS}_7$ ($RE = \text{La} - \text{Pr}$), $\text{RE}_3\text{CoInS}_7$ ($RE = \text{La}, \text{Ce}$) and $\text{La}_3\text{NiInS}_7$. *J. Solid State Chem.* 2013, 208, 78-85. (DOI: 10.1016/j.jssc.2013.09.035)
148. Rudyk B.W., Stoyko S.S., Oliynyk A.O., Mar A. Rare-earth transition-metal gallium chalcogenides $\text{RE}_3\text{MGaCh}_7$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $Ch = \text{S}, \text{Se}$). *J. Solid State Chem.* 2014, 210, 79-88. (DOI: 10.1016/j.jssc.2013.11.003)
149. He J., Wang Z., Zhang X., Cheng Y., Gong Y., Lai X., Zheng C., Lin J., Huang F. Synthesis, structure, magnetic and photoelectric properties of $\text{Ln}_3\text{M}_{0,5}\text{M}'\text{Se}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$; $M = \text{Fe}, \text{Mn}$; $M' = \text{Si}, \text{Ge}$) and $\text{La}_3\text{MnGaSe}_7$. *RSC Adv.* 2015, 5, 52629-52635. (DOI: 10.1039/C5RA05629B)
150. Sun Yue-Ling, Chi Yang, Guo Sheng-Ping. Synthesis and Crystal Structure of a New Quaternary Sulfide $\text{FeSm}_6\text{Si}_2\text{S}_{14}$. *Chinese J. Struct. Chem.* 2016, 35(9), 1369-1375. (DOI: 10.14102/j.cnki.0254-5861.2011-1131)

151. Jin Z.S., Li Z.T., Du Y.R. Synthesis and the crystal structure of $\text{La}_6\text{NiSi}_2\text{S}_{14}$ and $\text{La}_6\text{CoSi}_2\text{S}_{14}$. *Yingyong Huaxue*. 1985, 2(4), 42-46.
152. Iyer A.K., Yin W., Lee E.J., Lin X., Mar A. Quaternary rare-earth sulfides $\text{RE}_3\text{M}_{0.5}\text{GeS}_7$ (RE = La – Nd, Sm; M = Co, Ni) and $\text{Y}_3\text{Pd}_{0.5}\text{SiS}_7$. *J. Solid State Chem.* 2017, 201250, 14-23. (DOI: 10.1016/j.jssc.2017.03.009)
153. Kraus W., Nolze G. Powder Cell (2.0) for Windows. *Powder Diffraction*. 1998, 13(4), 256-259.
154. Abrahams S.C. The reliability of crystallographic structural information. *Acta Crystallogr.* 1974, 30(2), 261-268. (DOI: 10.1107/S0567740874002640).
155. Михалічко В.М. Взаємодія компонентів у системах {Gd, Er}–Re–{Si, Ge} та споріднених з ними : дис. ... к.х.н. : 02.00.01. Львів, 2015. 303 с.
156. Sheldrick G.M. Program for Crystal Structures Refinement. *University of Göttingen, Germany*. 1997. 215 p.
157. Sheldrick G.M. Program for the Solution of Crystal Structures. *University of Göttingen, Germany*, 1985.
158. Sheldrick G.M. SHELXL-2014/7: A Program for Structure Refinement. *University of Göttingen, Göttingen, Germany*, 2014.
159. Spek A.L. PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool. *Utrecht University, Utrecht, The Netherlands*, 2007.
160. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014, 47, 803-805. (DOI: 10.1107/S1600576714001058)
161. Young R.A., Sakthivel A., Moss T.S., Paria-Santos C.O. Program DBWS-9411 for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. *Atlanta: Georgia Inst. Technol.*, 1995, 44.
162. Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg. GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, <https://www.crystalimpact.de/diamond>.

163. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Appl. Cryst.* 2011, 44(6), 1272-1276. (DOI: 10.1107/S0021889811038970)
164. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comp. Chem.* 1993, 14(11), 1347-1363. (DOI: 10.1002/jcc.540141112)
165. Granovsky A.A. Firefly version 8.2.0. <http://surl.li/pahhk>
166. Мельничук Х.О., Марчук О.В., Гулай Л.Д. Система $Y_2S_3 - CoS - SiS_2$ за температури 770 К. *Хімічні Каразінські читання – 2018 (ХКЧ'18)* : тези доповідей X Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2018. 212 с.
167. Melnychuk Kh.O., Marchuk O.V., Olekseyuk I.D., Gulay L.D., Daszkiewicz M. The $La_2S_3 - CoS - SiS_2$ system at 770 K. 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. 73.
168. Михайловська О.А., Марчук О.В., Шемет В.Я., Гулай Л.Д. Система $CoS - Ho_2S_3 - SiS_2$ за температури 770 К. *Мат. XII Всеукр. конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. Дніпропетровськ, 19-21 травня 2014 р.* С.50.
169. Смітюх О.В., Марчук О.В., Гулай Л.Д. Взаємодія компонентів у системі $CoS - Er_2S_3 - SiS_2$. “Современные направления теоретических и прикладных исследований 2013” : Сб. науч. трудов SWorld. *Мат. международной науч.-практ. конф. Вып. 1., Том 42.* Одесса: Куприенко, 2013. С.59-61.
170. Марчук О.В., Шемет В.Я., Смітюх О.В., Гулай Л.Д. Система $CoS - Er_2S_3 - SiS_2$ за температури 770 К та кристалічна структура сполуки $Er_3Co_{0.5}SiS_7$. *Міжвузівський збірник “Наукові нотатки”*. Луцьк: РВВ ЛНТУ. 2013, 41(2), 78-82.
171. Мельничук Х.О., Познанська М.М., Марчук О.В., Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Системи $NiS - Tb(Ho)_2S_3 - SiS_2$ за температури 770 К.

- Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи* : мат. III Всеукр. наук. конф. (17 квітня 2019 р). Житомир : Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2019. 460 с.
172. 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, 1(37), 34-37.
173. 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, 781, 80-83.
174. Марчук О.В., Гулай Л.Д., Михайловська О.А. Кристалічна структура сполуки $\text{Ho}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи* : мат. III Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів (24-25 жовтня 2014 р). Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2014. 224 с.
175. Марчук О., Смітюх О. Кристалічна структура сульфідів $\text{R}_3\text{Co}(\text{Ni})_{0,5}\text{SiS}_7$ (R – Ce, Pr). *Праці НТШ Хім. Науки*. 2021, LIII, 24-30.
176. Holleman A.F., Wiberg E., Wiberg N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin: Walter de Gruyter, 2007, 2002-2005.
177. 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.
178. 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, 2(36), 6-15.
179. Блашко Н.М., Марчук О.В., Гулай Л.Д. Система $\text{CoS} - \text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К. “Современные направления теоретических и прикладных исследований 2013” : Сб. науч. трудов SWorld. Мат. международной науч.-практ. конф. Вып. 1., Том 42. Одесса: Куприенко, 2013. С.55-57.

180. Marczuk O.V., Szemet V.Ya., Gulay L.D. Równowagi fazowe w układach Pr_2S_3 – $\text{Mn}(\text{Co})\text{S}$ – GeS_2 przy temperaturze 770 K. Fundacja “Oswiata i Nauka bez Granic PRO FUTURO”. 2013, 2(1), 218-225.
181. Михайловська О.А., Марчук О.В., Гулай Л.Д., Шемет В.Я. Фазові рівноваги у системі CoS – Ho_2S_3 – GeS_2 за температури 770 К. Мат. XIII Всеукр. конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. Дніпропетровськ, 19-21 травня 2015 р. 14-16.
182. Марчук О.В., Шемет В.Я., Смітюх О.В., Гулай Л.Д. Система CoS – Er_2S_3 – GeS_2 за температури 770 К. *Міжвузівський збірник “Наукові нотатки”*. Луцьк: РВВ ЛНТУ. 2013, 43, 153-155.
183. Марчук О.В., Шемет В.Я., Гулай Л.Д. Система NiS – Y_2S_3 – GeS_2 за температури 770 К. *Актуальні задачі сучасних технологій* : зб. тез доп. V Міжнар. наук.-техн. конф. молодих учених та студентів. (11-12 листопада 2013 р). Тернопіль : ТНТУ, 2016. С.44-45.
184. Марчук О.В., Мельничук Х.О., Гулай Л.Д., Шемет В.Я. Фазові рівноваги у системі NiS – La_2S_3 – GeS_2 за температури 770 К. *Міжвузівський збірник “Наукові нотатки”*. Луцьк: РВВ ЛНТУ. 2015, 50, 176-179.
185. Марчук О.В., Гулай Л.Д., Мороз І.І. Система NiS – GeS_2 – Pr_2S_3 за температури 770 К. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи* : мат. II Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів (19-20 жовтня 2018 р). Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2012. 368 с.
186. Марчук О.В., Гулай Л.Д., Мельничук Х.О. Система NiS – Er_2S_3 – GeS_2 за температури 770 К. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи* : мат. III Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів (24-25 жовтня 2014 р). Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2014. 224 с.
187. Марчук О., Гулай Л., Дашкевич М. Кристалічна структура сполук $\text{R}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$. “*Львівські хімічні читання – 2011*” : зб. наук. праць XIII наук. конф. (28 травня – 1 червня 2011 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2011. Н46.

188. Марчук О.В., Пашинська Ю.О., Гулай Л.Д., Дашкевич М., Качоровський Д. Дослідження сполук $R_3D_{0.5}GeS_7$ (R – РЗМ, D – Mn, Fe, Co та Ni). *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи* : мат. III Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів (24-25 жовтня 2014 р). Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2014. 224 с.
189. Daszkiewicz M., Marchuk O.V., Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structure and magnetic properties of $R_3Mn_{0.5}GeS_7$ ($R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$ and Er). *J. Alloys compd.* 2014, 610, 258-263. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.04.222)
190. Пашинська Ю., Дашкевич М., Марчук О., Гулай Л. Кристалічна структура сполук $R_3Fe_{0.5}GeS_7$ ($R = Y, La, Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$). “*Львівські хімічні читання – 2013*” : зб. наук. праць XIV наук. конф. (26-29 травня 2013 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2013. Н 13.
191. Daszkiewicz M., Pashynska Yu.O., Marchuk O.V., Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structure and magnetic properties of $R_3Fe_{0.5}GeS_7$ ($R = Y, La, Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ and Tm). *J. Alloys compd.* 2014, 616, 243-249. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.07.091)
192. Daszkiewicz M., Pashynska Yu., Marchuk O., Gulay L. Crystal structure of $R_3Co_{0.5}GeS_7$ ($R =$ rare earth). *55st Polish Crystallographic Meeting* : coll. ab. (Wrocław (Poland). 27-29 czerwca, 2013). A47.
193. Daszkiewicz M., Pashynska Yu.O., Marchuk O.V., Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structure and magnetic properties of $R_3Co_{0.5}GeS_7$ ($R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ and Tm) and $R_3Ni_{0.5}GeS_7$ ($R = Y, Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ and Tm). *J. Alloys compd.* 2015, 647, 445-455. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.06.059)
194. Марчук О.В., Гулай Л.Д. Кристалічна структура $Pr(Nd)_3Ni_{0.5}GeS_7$. *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.
195. Pashynska Y., Daszkiewicz M., Marchuk O., Gulay L. Crystal structure of the $R_3Ni_{0.5}GeS_7$ ($R =$ rare earth element) compounds. Coll. ab. of the XII Intern. conf. on Crystal Chem. of Internet. comp. Lviv. Ukraine (22-26 September 2013). Ivan Franko National University of Lviv. 2013. P.53.
196. Taylor K. N. R., Darby M. I. Physics of Rare Earth Solids, Chapman and Hall, London, 1972.
197. Мельничук Х.О., Жабчик А.І., Марчук О.В., Гулай Л.Д. Системи $Y(Sm)_2S_3 - CoS - SnS_2$ за температури 770 К. “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та метеріали” : Мат. ІХ Міжнар. наук. конф. (1-5 червня 2018 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: Вежа-Друк, 2018. 200 с.
198. 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 доповідей Х Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2018. 212 с.
199. Марчук О.В., Мельничук Х.О., Гулай Л.Д., Шемет В.Я. (2015). Фазові рівноваги у системі $NiS - La_2S_3 - SnS_2$ за температури 770 К. *Міжвузівський збірник “Наукові нотатки”*. Луцьк: РВВ ЛНТУ. 51, 110-113.
200. 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 доповідей Х Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2019. 189 с.
201. Мельничук Х.О., Марчук О.В., Олексеюк І.Д., Гулай Л.Д. Система $NiS - Tb_2S_3 - SnS_2$ за температури 770 К. “Сучасні проблеми хімії” : тези доповідей ХVІІІ Міжнар. конф. студентів та аспірантів (17-19 травня 2017 р., м. Київ). КНУ імені Т. Шевченка, 2017. 182 с.
202. 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 : РВВ Луцького НТУ, 2018. 224 с.
203. Марчук О.В., Гулай Л.Д., Мельничук Х.О. Кристалічна структура сполук $\text{La}(\text{Nd})_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$. *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи* : мат. II Всеукр. наук. конф. (16 травня 2018 р). Житомир : Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2018. 410 с.
204. Пашинська Ю.Ю., Дашкевич М., Марчук О.В., Гулай Л.Д. Кристалічна структура сполуки $\text{Y}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи* : мат. III Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів (24-25 жовтня 2014 р). Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2014. 224 с.
205. 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 р). Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2016. 248 с.
206. Pashynska Yu.O., Daszkiewicz M., Marchuk O.V., Gulay L.D. Crystal structure of $\text{Sm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$. “*Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали*” : Мат. VII Міжнар. наук. конф. (8-12 червня 2014 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: Вежа-Друк, 2014. 280 с.
207. Daszkiewicz M., Pashynska Yu., Marchuk O., Gulay L. Crystal structure of $\text{Dy}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$. *56st Polish Crystallographic Meeting* : coll. ab. (Wrocław (Poland). 26-28 czerwca, 2014). B.54.
208. Melnychuk Kh.O., Marchuk O.V., Olekseyuk I.D., Gulay L.D., Daszkiewicz M. Crystal structure of $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ (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.
209. Melnychuk Kh., Marchuk O., Daszkiewicz M., Gulay L. Crystal structure of novel $\text{R}_3\text{Fe}(\text{Co}, \text{Ni})_{0,5}\text{SnS}_7$ (R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy and Ho) compounds. *J. Struct. Chem.* 2020, 31, 1945-1957. (DOI: 10.1007/s11224-020-01558-0)

210. Мельничук Х.О., Марчук О.В., Гулай Л.Д., Дашкевич М. Кристалічна структура сполук $Y_3Co_{0,5}SnS_7$ та $Y_3Ni_{0,5}SnS_7$. *Актуальні проблеми фундаментальних наук* : матер. II Міжнар. наук. конф. Луцьк – Світязь (1 - 5 червня 2017 р.). Луцьк : Вежа - Друк, 2017. 276 с.
211. Daszkiewicz M., Melnychuk Kh., Marchuk V., Gulay L. Crystal structure of $La_3Co_{0,5}SnS_7$. *57st Polish Crystallographic Meeting* : coll. ab. (Wrocław (Poland). 24-26 czerwca, 2015). В.64.
212. Мельничук Х.О., Марчук О.В., Гулай Л.Д., Дашкевич М. Кристалічна структура сполуки $La_3Co_{0,5}SnS_7$. *Актуальні задачі сучасних технологій* : зб. тез доп. IV Міжнар. наук.-техн. конф. молодих учених та студентів. Том I. (25-26 листопада 2015 р). Тернопіль : ТНТУ, 2015. С.63.
213. Мельничук Х., Марчук О., Гулай Л., Дашкевич М. Кристалічна структура сполуки $Nd_3Co_{0,5}SnS_7$. *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. Н32.
214. Мельничук Х.О., Марчук О.В., Гулай Л.Д., Дашкевич М. Кристалічна структура сполуки $Ce_3Co_{0,5}SnS_7$. *Хімічні Каразінські читання – 2017 (ХКЧ'17)* : тези доповідей IX Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2017. 214 с.
215. Мельничук Х.О., Алексеюк І.Д., Гулай Л.Д., Марчук О.В. Кристалічна структура сполуки $Sm_3Co_{0,5}SnS_7$. *Актуальні задачі сучасних технологій* : зб. тез доп. V Міжнар. наук.-техн. конф. молодих учених та студентів. Том I. (17-18 листопада 2016 р). Тернопіль : ТНТУ, 2016. С.18-19.
216. Марчук О.В., Мельничук Х.О., 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 (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.

217. 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. (24-27 травня 2015 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2015. Н 35.
218. Руда І.П., Марчук О.В., Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Системи $\text{Y}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{SiX}_2$ ($\text{X} - \text{S}, \text{Se}$) при 770 К. “Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє” : Мат. II Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів (16-17 квітня 2008 р). Луцьк: РВВ “Вежа” ВНУ ім. Лесі Українки, 2008. Том. 2. 343 с.
219. Руда І.П., Марчук О.В., Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук в квазіпотрійних системах $\text{Y}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; \text{X} - \text{S}, \text{Se}$). “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали” : Мат. IV Міжнар. наук. конф. (1-5 червня 2008 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: РВВ “Вежа” ВНУ ім. Лесі Українки, 2008. 170 с.
220. Марчук О.В., Руда І.П., Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Фазові рівноваги в системах $\text{Y}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{PbS}(\text{Se}) - \text{SiS}(\text{Se})_2$ при 770 К. *Наук. вісн. ВНУ, серія “Хімічні науки”*. 2008, 13, 24-27.
221. Марчук О.В., Гулай Л.Д. Фазові рівноваги у системах $\text{La}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{SiX}_2$ ($\text{X} - \text{S}, \text{Se}$) за температури 770 К. *Наук. вісн. ВНУ, серія “Хімічні науки”*. 2012, 17, 93-97.
222. Середа Л.В., Руда І.П., Марчук О.В., Гулай Л.Д. Система $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SiS}_2$ при 770 К. “Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє” : Мат. III Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів (13-14 травня 2009 р). Луцьк: РВВ “Вежа” ВНУ ім. Лесі Українки, 2009. Том. 2. 330 с.
223. Марчук О.В., Руда І.П., Гулай Л.Д. Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук в квазіпотрійних системах $\text{La}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; \text{X} - \text{S}, \text{Se}$). “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали” : Мат. V Міжнар. наук. конф. (1-5 червня 2010 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: РВВ “Вежа” ВНУ ім. Лесі Українки, 2010. 231 с.
224. Козлинець В.С., Марчук О.В., Олексеюк І.Д., Гулай Л.Д. Фазові рівноваги у системі $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SiS}_2$ за температури 770 К. “Релаксаційні, нелінійні й

- акустооптичні процеси та метеріали*” : Мат. VII Міжнар. наук. конф. (8-12 червня 2014 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: Вежа-Друк, 2014. 280 с.
225. Ходаковська Л.В., Руда І.П., Марчук О.В., Гулай Л.Д. Система $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{SiSe}_2$ при 770 К та кристалічна структура сполуки $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$. *“Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє”* : Мат. III Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів (13-14 травня 2009 р). Луцьк: РВВ “Вежа” ВНУ ім. Лесі Українки, 2009. Том. 2. 330 с.
226. Марчук О.В., Гулай Л.Д., Блашко Н.М. Фазові рівноваги в системі $\text{PbS} - \text{GeS}_2 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ за температури 770 К. *“Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та метеріали”* : Мат. VI Міжнар. наук. конф. (25-29 червня 2012 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: ПФ “Смарагд”, 2012. 282 с.
227. Марчук О.В., Гулай Л.Д., Блашко Н.М. Фазові рівноваги в системі $\text{PbS} - \text{GeS}_2 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ за температури 770 К. *“Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та метеріали”* : Мат. VI Міжнар. наук. конф. (25-29 червня 2012 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: ПФ “Смарагд”, 2012. 282 с.
228. Блашко Н.М. Система $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{GeS}_2$ за температури 770 К / Н.М. Блашко, О.В. Марчук // Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції студентів і аспірантів “Молода наука Волині: пріорітети та перспективи досліджень” (14-15 травня 2012 року) : у 3 т. Т.3. - Волининський національний університет ім. Лесі Українки, 2012. – С.115-116.
229. Блашко Н.М., Руда І.П., Марчук О.В., Гулай Л.Д. Система $\text{La}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ при 770 К. *“Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє”* : Мат. IV Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів (12-13 травня 2010 р). Луцьк: РВВ “Вежа” ВДУ ім. Лесі Українки, 2010. Том. 2. 364 с.
230. Олексеюк І.Д., Гулай Л.Д., Марчук О.В. Системи $\text{Sm}(\text{Er})_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ при температурі 770 К та кристалічна структура сполуки $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$. *Наук. вісн. ВНУ, серія “Хімічні науки”*. 2009, 24, 14-19.

231. Марчук О., Олексеюк І., Гулай Л., Шемет В. Фазові рівноваги в системах PbSe – Gd(Ho)₂Se₃ – GeSe₂ за температури 770 К. *Наук. вісн. ЧНУ, серія “Хімічні науки”*. 2014, 20, 30-35.
232. Marchuk O.V., Gulay L.D. Investigation of the Re₂X₃ – PbX – GeX₂ (Re – rare earth, X – S, Se) systems. Coll. ab. of the XI Intern. conf. on Crystal Chem. of Internet. comp. Lviv. Ukraine (30 May-2 June 2010). Ivan Franko National University of Lviv. 2010. P.51.
233. Daszkiewicz M., Marchuk O., Gulay L. Crystal structure of Ce₆Si₄Se₁₇. *52st Polish Crystallographic Meeting* : coll. ab. (Wrocław (Poland). 24-26 czerwca, 2010). A.79.
234. Marchuk O.V., Daszkiewicz M., Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structure and magnetic properties of the R₆Si₄Se₁₇ (R = La and Ce) compounds. *J. Alloys compd.* 2012, 528, 99-109. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.03.026)
235. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Ruda I.P., Marchuk O.V. La₂Pb(Si₄S₄)₂. *Acta Cryst. C.* 2010, 66(12), i19-i21. (DOI: 10.1107 / S0108270110000247)
236. Гулай Л., Дашкевич М., Руда І., Марчук О., Олексеюк І. Кристалічна структура сполук R₂PbSi₂S₈ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y і Er). “Львівські хімічні читання – 2009” : зб. наук. праць XII наук. конф. (1-4 червня 2009 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2009. Н 38.
237. Daszkiewicz M., Marchuk O.V., Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structures and magnetic properties of R₂PbSi₂S₈ (R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho), R₂PbSi₂Se₈ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) and R₂PbGe₂S₈ (R = Ce, Pr) compounds. *J. Alloys compd.* 2012, 519, 85-91. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.12.097)
238. Марчук О.В. Структурний тип La₂PbSi₂S₈. *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2019, 1(41), 20-24. (DOI: 10.24144/2414-0260.2019.1.20-24).
239. Bera T.K., Iyer R.G., Malliakas Ch.D., Kanatzidis M.G. Eu₃(AsS₄)₂ and A_xEu_{3-y}As_{5-z}S₁₀ (A = Li, Na): Compounds with Simple and Complex Thioarsenate Building Blocks. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 8466-8568. (DOI: 10.1021/ic701067r)

240. Kim S.J., Oh H.J. Structure and physical properties of $YSe_{1.83}$. *Bull. Kor. Chem. Soc.* 1995, 16, 515-518.
241. Руда І.П., Марчук О.В., Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Кристалічна структура сполук $R_{1.32}Pb_{1.68}Ge_{1.67}Se_7$ ($R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$ і Ho). *Вісник ВДУ, серія "Хімічні науки"*. 2007, 13, 7-12.
242. Марчук О.В. Структурний тип $Y_{1.32}Pb_{1.68}Ge_{1.67}Se_7$. *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2018, 1(39), 26-29. (DOI: 10.24144/2414-0260.2018.1.26-29)
243. Daszkiewicz M., Strok O.M., Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structure of $R_3Ge_{1+x}Se_7$ ($R = La, Ce, Pr, Sm, Gd$ and $Tb, x = 0,43 - 0,49$) and magnetic properties of $Ce_3Ge_{1.47}Se_7$. *J. Alloys Compd.* 2010, 508, 258-261. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.08.097)
244. Marchuk O.V., Ruda I.P., Gulay L.D., Olekseyuk I.D. Investigation of the $Y_2S_3 - PbS - SnS_2$ system at 770 K. *Polish J. Chem.* 2007, 81(3), 425-432.
245. Руда І.П., Гулай Л.Д., Марчук О.В., Олексеюк І.Д. Дослідження системи $Y_2S_3 - PbS - SnS_2$ при 770 К. "Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє": Мат. І Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів (18-19 квітня 2007 р). Луцьк: РВВ "Вежа" ВДУ ім. Лесі Українки, 2007. Том. 2. 232 с.
246. Марчук О.В., Шемет В.Я., Гулай Л.Д. Система $Pr_2S_3 - PbS - SnS_2$ за температури 770 К. *Хімічні проблеми сьогодення (ХІПС-2014): зб. тез доп. VIII Укр.) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (17-20 березня 2014 р., м. Вінниця). Донецький національний університет імені Василя Стуса; редколегія : О. М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.]. Донецьк, 2014. 200 с.*
247. Марчук О.В., Гулай Л.Д., Шемет В.Я. Фазові рівноваги у системі $PbS - Pr_2S_3 - SnS_2$ за температури 770 К. *Міжвузівський збірник "Наукові нотатки"*. Луцьк: РВВ ЛНТУ. 2014, 47, 99-102.
248. Гулай Л.Д., Марчук О.В. Фазові рівноваги в системах $Sm(Ho)_2S_3 - PbS - SnS_2$ при температурі 770 К. *Наук. вісн. ВНУ, серія "Хімічні науки"*. 2010, 16, 50-54.

249. Моружко А.С., Гулай Л.Д., Марчук О.В., Олексеюк І.Д. Ізотермічний переріз системи $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$ при 770 К. “Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє” : Мат. І Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів (18-19 квітня 2007 р). Луцьк: РВВ “Вежа” ВДУ ім. Лесі Українки, 2007. Том. 2. 232 с.
250. Gulay L.D., Ruda I.P., Marchuk O.V., Olekseyk I.D. Crystal structures of the $\text{R}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er and Tm) compounds. *J. Alloys compd.* 2008, 457, 204-208. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.03.066)
251. Гулай Л., Руда І., Марчук О., Олексеюк І. Кристалічна структура сполук $\text{R}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er and Tm). “Львівські хімічні читання – 2007” : зб. наук. праць XI наук. конф. (30 травня – 1 червня 2007 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2007. Н 13.
252. Jaulmes S., Julien-Pouzol M. Structure cristalline du sulfure mixte d'euporium et d'etain $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$. *Acta Cryst. B.* 1977, 33, 1191-1193. (DOI: 10.1107/S0567740877005639)
253. Марчук О.В. Структурний тип $\text{Y}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$. “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали” : Мат. ІХ Міжнар. наук. конф. (1-5 червня 2018 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: Вежа-Друк, 2018. 200 с.
254. Jaulmes S., Julien-Pouzol M. Sulfure d'euporium et d'etain $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$. *Acta Cryst. B.* 1977, 33, 3898-3899. (DOI: 10.1107/S0567740877012369)
255. 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, 7, 1-7. (DOI: 10.1039/c4tc01572j)
256. 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, 7(1), 40-44. (DOI: 10.1021/am505613s)
257. Nanai Y., Suzuki K., Okuno T. Crystal structure and photoluminescence of $(\text{Gd,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ and $(\text{Y,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$. *Mater. Res. Express.* 2015, 2(3), 036203. (DOI: 10.1088/2053-1591/2/3/036203)

258. Nanai Y., Kamioka H., Okuno T. Broad luminescence of Ce^{3+} in multiple sites in $(La,Ce,Y)_6Si_4S_{17}$. *J. Phys. D Appl. Phys.* 2018, 51, 135103. (DOI: 10.1088/1361-6463/aaaf5e)
259. 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). 26-28 czerwca, 2019). A35.
260. 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. (2-5 червня 2019 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2019. 316.
261. 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. *J. Solid State Chem.* 2020, 290, 121565. (DOI: 10.1016/j.jssc.2020.121565)
262. 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), 6-15. (DOI: 10.24144/2414-0260.2020.1.6-15)
263. 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*. 2014, 90, 165201. (DOI: 10.1103/PhysRevB.90.165201)
264. Valakh M.Ya., Yuhymchuk V.O., Babichuk I.S., Havryliuk Ye.O., Parasyuk O.V., Piskach L.V., Litvinchuk A.P. Vibrational spectroscopy of orthorhombic Cu_2ZnSiS_4 single crystal: low-temperature polarized Raman scattering and first principle calculations. *Vibrational Spectroscopy*. 2017, 89, 81-84. (DOI: 10.1016/j.vibspec.2017.01.005)

265. Marchuk O.V., Smitiukh O.V., Prots Yu., Fedorchuk A.O. Crystal structure of chalcogenides $R'_xR''_yR'''_z\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – La, R'' – Tb, R''' – Er). *Phys. Chem. solid stat.* 2021, 22(4), 681-689. (DOI: 10.15330/pcss.22.4.681-689)
266. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A.* 1976, 32(5), 751-767. (DOI: 10.1107/S0567739476001551)
267. Марчук О., Смітюх О., Проц Ю. Кристалічна структура $\text{La}(\text{Pr})\text{Sm}_{0,25}\text{Er}_{0,75}\text{PbSi}_2\text{S}_8$. *Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук* : збірник матеріалів IV Міжнар. наук.-практ. конф. (15 грудня 2020 р.). Відп. ред. Зінченко М.О., Голуб Г.С. Луцьк, 2020. 565 с.
268. Марчук О., Смітюх О. Кристалічна структура $\text{CeSm}_{0,75}\text{Er}_{0,25}\text{PbSi}_2\text{S}_8$. *Хімічні проблеми сьогодення (ХІПС-2021)*: зб. тез доп. IV Міжнар. (XIV Укр.) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (23-25 березня 2021 р., м. Вінниця). Донецький національний університет імені Василя Стуса; редколегія : О. М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.]. Вінниця, 2021. 224 с.
269. Bardelli S., Ye Z., Wang F., Zhang B., Wang J. Synthesis, crystal and electronic structures, and nonlinear optical properties of $\text{Y}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2022, 648, e202100388. (DOI: 10.1002/zaac.202100388).
270. Смітюх О.В., Савчук Р.М., Марчук О.В., Олексеюк І.Д., Федорчук А.О. Кристалічна структура сполуки $\text{Y}^{3+}_{1,5}\text{Pr}^{3+}_{1,5}\text{Si}^{4+}_{0,75}\text{Si}^{2+}\text{Se}^{2-}_7$. *Проблеми та досягнення сучасної хімії* : Зб. тез доп. XVIII Наук. молод. конф. (17-20 травня 2016 року, м. Одеса). ТОВ НВП “Інтерсервіс”, Київ, 2016. С.132.
271. Смітюх О.В., Харкевич Л.М., Марчук О.В., Олексеюк І.Д., Федорчук А.О. Кристалічна структура сполуки $\text{Y}^{3+}_{1,5}\text{La}^{3+}_{1,5}\text{Si}^{4+}_{0,75}\text{Si}^{2+}\text{Se}^{2-}_7$. Зб. праць XII Всеукр. конф. молодих вчених та студентів з акт. пит. хімії. (11-13 травня 2016 року, м. Харків). Харків : Ексклюзив, 2016. С.58.
272. Smitiukh O., Marchuk O., Olekseyuk I., Fedorchuk A. Crystal structure of $\text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$. *Chem. Met. Alloys.* 2017, 10, 7-11.

273. Смітюх О.В., Марчук О.В., Олексеюк І.Д., Федорчук А.О. Кристалічна структура сполук $Y_{1.5}Pr_{1.5}Si_{1.75}Se_7$ та $Dy_{1.5}La_{1.5}Si_{1.66}Se_7$. *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2016, 2(36), 18-21.
274. Marking G.A., Kanatzidis M.G. The ethane-like $[Ge_2S_6]^{6-}$ and $[Si_2Se_6]^{6-}$ ligands bound to main-group metals in $Na_8Pb_2[Ge_2S_6]_2$, $Na_8Sn_2[Ge_2S_6]_2$, and $Na_8Pb_2[Si_2Se_6]_2$. *J. Alloys Compd.* 1997, 259, 122-128. (DOI: 10.1016/S0925-8388(97)00038-8)
275. Gopalakrishnan J., Nanjundaswamy K.S. New transition metal silicoselenides possessing CdI_2 -type structures. *Mater. Res. Bull.* 1988, 23, 107-112. (DOI: 10.1016/0025-5408(88)90231-0)
276. Smitiukh O.V., Marchuk O.V., Fedorchuk A.O., Grebenyuk A.G. Crystal structure of $R_3Si_{1.75}Se_7$ ($R - 1.5 Y + 1.5 La$). *J. Alloys compd.* 2018, 756, 731-735. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.05.025)
277. Smitiukh O.V., Marchuk O.V., Olekseyuk I.D., Gulay L.D. The $Y_2S_3 - La_2S_3 - GeS_2$ system at 770 K. *J. Alloys compd.* 2017, 698, 739-742. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.283)
278. Смітюх О., Марчук О., Олексеюк І., Гулай Л. Кристалічна структура $Tb(Dy)_2La_2Ge_3S_{12}$. *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. Н2.
279. Daszkiewicz M., Smitiukh O.V., Marchuk O.V., Gulay L.D. The crystal structure of $Er_{2.34}La_{0.66}Ge_{1.28}S_7$ and the $La_xR_yGe_3S_{12}$ phases ($R - Tb, Dy, Ho$ and Er). *J. Alloys compd.* 2018, 738, 263-269. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.12.207).
280. Emsley J. *The Elements*. Oxford University Press; 2nd edition (October 10, 1991). 264 p.
281. Смітюх О.В., Марчук О.В., Олексеюк І.Д., Гулай Л.Д. Фазові рівноваги у системах $GeS_2 - Y(Er)_2S_3 - Pr_2S_3$ за температури 770 К. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи* : мат. IV Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів (28-29 жовтня 2016 р). Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2016. 248 с.

282. Daszkiewicz M., Smitiukh O.V., Marchuk O.V., Gulay L.D. The crystal structure of $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ and the $\text{La}_x\text{R}_y\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ phases (R – Tb, Dy, Ho and Er). *J. Alloys compd.* 2018, 738, 263-269. (DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.12.207)
283. Смітюх О.В., Марчук О.В., Алексеюк І.Д., Гулай Л.Д. Фазові рівноваги у системах $\text{GeS}_2 - \text{Y}(\text{Er})_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ за температури 770 К. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи* : мат. IV Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів (28-29 жовтня 2016 р). Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2016. 248 с.
284. Смітюх О.В., Чорний С.В., Марчук О.В. Система $\text{GeS}_2 - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ за температури 770 К. *Хімічні Каразінські читання – 2018 (ХКЧ'18)* : тези доповідей X Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2018. 212 с.
285. Смітюх О.В., Марчук О.В., Алексеюк І.Д. Кристалічна структура $\text{Er}_{2,34}\text{R}_{0,65}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ (R – Ce, Pr). *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2018)*: зб. тез доп. I Міжнар. (XI Укр.) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (27-29 березня 2018 р., м. Вінниця). Донецький національний університет імені Василя Стуса; редколегія : О. М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.]. Вінниця, 2018. 376 с.
286. Смітюх О.В., Гулай Л.Д., Марчук О.В. Кристалічна структура сполук $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$. *Вісник ОНУ. Хімія.* 2018, 23, 86-94. (DOI: 10.18524/2304-0947.2018.2(66).125363)
287. Daszkiewicz M., Smitiukh O., Marchuk O., Gulay L. Crystal structure of $\text{Er}_{2,355}\text{La}_{0,645}\text{Ge}_{1,285}\text{S}_7$. *59st Polish Crystallographic Meeting* : coll. ab. (Wroclaw (Poland). 28-30 czerwca, 2017). A.77.
288. Смітюх О.В., Алексеюк І.Д., Гулай Л.Д., Марчук О.В. Фазові рівноваги в системах $\text{R}_2\text{Se}_3 - \text{R}'_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ (R – Y, Er; R' – La, Pr) за температури 770 К. *Актуальні проблеми фундаментальних наук* : матер. II Міжнар. наук. конф. Луцьк – Світязь (1 - 5 червня 2017 р.). Луцьк : Вежа - Друк, 2017. 276 с.
289. Марчук О., Гулай Л., Алексеюк І. Кристалічні структури фаз Pr_2PbS_4 і Pr_2PbSe_4 . *Львівські хімічні читання – 2005* : зб. наук. праць X наук. конф. (25-

- 27 травня 2005 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2005. Н10.
290. Марчук О. В., Гулай Л. Д., Олексеюк І. Д. (2006). Фазові рівноваги в системі $\text{PrCuS}_2 - \text{PbS} - \text{Pr}_2\text{S}_3$. *Науковий вісник ВДУ, серія "Хімічні науки"*. 4, 96-101.
291. Гулай Л. Д. Кристалохімія халькогенідів та інтерметалідів рідкісноземельних і перехідних елементів з Pb (Si, Ge, Sn та In) : дис. ... д-ра хім. наук : 02.00.01. Львів, 2008. 609 с.
292. Collin G., Laruelle P. Structure cristalline de $\text{La}_6\text{MnSi}_2\text{S}_{14}$. *C. R. Seances l'Acad. Sci.* 1970, 270, 410-412.
293. Liu F., Garofalini S.H., King-Smith R.D., Vanderbilt D. Structural and electronic properties of sodium metasilicate. *Chem. Phys. Lett.* 1993, 215, 401-404. (DOI: 10.1016/0009-2614(93)85736-8)
294. Völlenklee H. Verfeinerung der kristallstrukturen von Li_2SiO_3 und Li_2GeO_3 . *Z. Kristallogr.* 1981, 154, 77-81. (DOI: 10.1524/zkri.1981.154.14.77)
295. Akopov G., Hewage N. W., Viswanathan G., Yox P., Wu K., Kovnir K. Non-linear optical properties of the $(\text{RE})_3\text{CuGeS}_7$ family of compounds. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2022, 648, e202200096 (1 of 6). (DOI: 10.1002/zaac.202200096)
296. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Marchuk O.V. Quaternary $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{ZX}_2$ (X = S, Se; Z = Si, Ge, Sn) Chalcogenides. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 2015, 48, 109-162.
297. Гулай Л.Д., Марчук О.В. Квазіпотрійні халькогенідні системи $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ (R – PЗМ; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se). Вежа-Друк, м. Луцьк. 2018, 132 с.
298. Fedorchuk A.O., Parasyuk O.V., Kityk I.V. Second anion coordination for wurtzite and sphalerite chalcogenide derivatives as a tool for the description of anion sub-lattice. *Mat. Chem. Physics.* 2013, 139, 92-99. (DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.12.058)
299. Chattopadhyay T.K., von Schnering H.G., Grosshans W., Holzapfel W.B. High pressure X-ray diffraction study on the structural phase transitions in PbS, PbSe and PbTe with synchrotron radiation. *Physica B + C.* 1986, 139, 356-360. (DOI: 10.1016/0378-4363(86)90598-X)

300. Peters J., Krebs B. Silicon disulphide and silicon diselenide: a reinvestigation.
Acta Cryst. B. 1982, 38(4), 1270-1272. (DOI: 10.1107/S0567740882005469)

ДОДАТКИ
ДОДАТОК А

Список публікацій здобувача за темою дисертації

Статті у виданнях, індексованих SCOPUS та/або Web of Science:

1. **Marchuk O.V.**, Ruda I.P., Gulay L.D., Olekseyuk I.D. Investigation of the $Y_2S_3 - PbS - SnS_2$ system at 770 K. *Polish J. Chem.* 2007, 81, 425-432; (закордонне фахове видання, SCOPUS). (**Особистий внесок здобувача (далі OB)**): синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, опрацювання первинного варіанту статті).
2. Gulay L.D., Ruda I.P., **Marchuk O.V.**, Olekseyuk I.D. Crystal structures of the $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er$ and Tm) compounds. *J. Alloys compd.* 2008, 457, 204-208; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q1**, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.03.066). (**OB**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури, отримання дифракційних масивів, опрацювання первинного варіанту статті).
3. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Ruda I.P., **Marchuk O.V.** $La_2Pb(Si_4S_4)_2$. *Acta Cryst. C.* 2010, 66(12), i19-i21; (закордонне фахове видання, doi: 10.1107/S0108270110000247). (**OB**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури, опрацювання первинного варіанту статті).
4. Daszkiewicz M., **Marchuk O.V.**, Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structures and magnetic properties of $R_2PbSi_2S_8$ ($R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$), $R_2PbSi_2Se_8$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$) and $R_2PbGe_2S_8$ ($R = Ce, Pr$) compounds. *J. Alloys compd.* 2012, 519, 85-91; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q1**, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.12.097). (**OB**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури сполук та вимірювання їх магнітних характеристик, опрацювання первинного варіанту статті).
5. **Marchuk O.V.**, Daszkiewicz M., Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structure and magnetic properties of the $R_6Si_4Se_{17}$ ($R = La$ and Ce) compounds. *J. Alloys compd.* 2012, 528, 99-102; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q1**, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.03.026). (**OB**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури сполук, опрацювання первинного варіанту статті).
6. Daszkiewicz M., **Marchuk O.V.**, Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structure and magnetic properties of $R_3Mn_{0.5}GeS_7$ ($R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$ and Er). *J. Alloys compd.* 2014, 610, 258-263; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q1**, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.04.222). (**OB**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури сполук та вимірювання їх магнітних характеристик, опрацювання первинного варіанту статті).
7. Daszkiewicz M., Pashynska Yu.O., **Marchuk O.V.**, Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structure and magnetic properties of $R_3Fe_{0.5}GeS_7$ ($R = Y, La, Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ and Tm). *J. Alloys compd.* 2014, 616, 243-249; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q1**, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.07.091). (**OB**: синтез

- сплавів для встановлення кристалічної структури сполук та вимірювання їх магнітних характеристик, опрацювання первинного варіанту статті).
8. Daszkiewicz M., Pashynska Yu.O., **Marchuk O.V.**, Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structure and magnetic properties of $R_3Co_{0,5}GeS_7$ ($R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ and Tm) and $R_3Ni_{0,5}GeS_7$ ($R = Y, Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ and Tm). *J. Alloys compd.* 2015, 647, 445-455; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q1**, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.06.059). (**OB**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури сполук та вимірювання їх магнітних характеристик, опрацювання первинного варіанту статті).
 9. Smitiukh O.V., **Marchuk O.V.**, Olekseyuk I.D., Gulay L.D. The $Y_2S_3 - La_2S_3 - GeS_2$ system at 770 K. *J. Alloys compd.* 2017, 698, 739-742; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q1**, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.283). (**OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, рентгенофазовий аналіз, побудова ізотермічного перерізу).
 10. Daszkiewicz M., Smitiukh O.V., **Marchuk O.V.**, Gulay L.D. The crystal structure of $Er_{2,34}La_{0,66}Ge_{1,28}S_7$ and the $La_xR_yGe_3S_{12}$ phases ($R - Tb, Dy, Ho$ and Er). *J. Alloys compd.* 2018, 738, 263-269; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q1**, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.12.207). (**OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення кристалічної структури, рентгенофазовий аналіз, побудова ізотермічного перерізу, підготовка рукопису статті).
 11. Smitiukh O.V., **Marchuk O.V.**, Fedorchuk A.O., Grebenyuk A.G. Crystal structure of $R_3Si_{1,75}Se_7$ ($R - 1,5 Y + 1,5 La$). *J. Alloys compd.* 2018, 756, 731-735; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q1**, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.05.025). (**OB**: постановка задачі, синтез селеніду для встановлення його кристалічної структури, обробка результатів розрахунку кристалічної структури, підготовка рукопису статті).
 12. Melnychuk Kh., **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. *J. Struct. Chem.* 2020, 31, 1945-1957; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q4**, doi: 10.1007/s11224-020-01558-0). (**OB**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури сполук, опрацювання первинного варіанту статті).
 13. 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. *J. Solid State Chem.* 2020, 290, 121565; (закордонне фахове видання, SCOPUS, **Q2**, doi: 10.1016/j.jssc.2020.121565). (**OB**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури сульфідів та вимірювання їх магнітних характеристик, опрацювання первинного варіанту статті).
 14. **Marchuk O.V.**, Smitiukh O.V., Prots Yu., Fedorchuk A.O. Crystal structure of chalcogenides $R'_xR''_yR'''_zPbSi_2S_8$ ($R' - La, R'' - Tb, R''' - Er$). *Physics and chemistry of solid state.* 2021, 22(4), 681-689; (фахове видання, SCOPUS, **Q3**,

doi: 10.15330/pcss.22.4.681-689). (**OB**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури сульфідів, обробка результатів досліджень, підготовка певинного рукопису статті).

Статті у реферованих фахових виданнях:

15. **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Фазові рівноваги в системі $\text{PrCuS}_2 - \text{PbS} - \text{Pr}_2\text{S}_3$. *Науковий вісник ВДУ, серія "Хімічні науки"*. 2006, 4, 96-101; (фахове видання). (**OB**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
16. Руда І.П., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Кристалічна структура сполук $\text{R}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ і Ho). *Вісник ВДУ, серія "Хімічні науки"*. 2007, 13, 7-12; (фахове видання). (**OB**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
17. **Марчук О.В.**, Руда І.П., Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Фазові рівноваги в системах $\text{Y}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{PbS}(\text{Se}) - \text{SiS}(\text{Se})_2$ при 770 К. *Наук. вісн. ВНУ, серія "Хімічні науки"*. 2008, 13, 24-27; (фахове видання). (**OB**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
18. Олексеюк І.Д., Гулай Л.Д., **Марчук О.В.** Системи $\text{Sm}(\text{Er})_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ при температурі 770 К та кристалічна структура сполуки $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$. *Наук. вісн. ВНУ, серія "Хімічні науки"*. 2009, 24, 14-19; (фахове видання). (**OB**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг та визначення кристалічної структури, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
19. Гулай Л.Д., **Марчук О.В.** Фазові рівноваги в системах $\text{Sm}(\text{Ho})_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$ при температурі 770 К. *Наук. вісн. ВНУ, серія "Хімічні науки"*. 2010, 16, 50-54; (фахове видання). (**OB**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
20. **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Фазові рівноваги у системах $\text{La}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{SiX}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) за температури 770 К. *Наук. вісн. ВНУ, серія "Хімічні науки"*. 2012, 17, 93-97; (фахове видання). (**OB**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
21. **Марчук О.**, Олексеюк І., Гулай Л., Шемет В. Фазові рівноваги в системах $\text{PbSe} - \text{Gd}(\text{Ho})_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ за температури 770 К. *Наук. вісн. СНУ, серія "Хімічні науки"*. 2014, 20, 30-35; (фахове видання). (**OB**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
22. 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, 2(36), 6-15; (фахове

- видання). (**OB**: отримання дифракційного масиву підготовка первинного рукопису статті).
23. Смітюх О.В., **Марчук О.В.**, Олексеюк І.Д., Федорчук А.О. Кристалічна структура сполук $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ та $Du_{1,5}La_{1,5}Si_{1,66}Se_7$. *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2016, 2(36), 18-21; (фахове видання). (**OB**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
24. Мельничук Х.О., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Кристалічна структура сполук $Sm_3Co_{0,5}SiS_7$ та $Tb_3Co_{0,5}SiS_7$. *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2017, 1(37), 34-37; (фахове видання). (**OB**: синтез сплавів, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
25. Smitiukh O., **Marchuk O.**, Olekseyuk I., Fedorchuk A. Crystal structure of $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$. *Chem. Met. Alloys*. 2017, 10, 7-11; (фахове видання). (**OB**: постановка задачі, синтез селеніду для встановлення його кристалічної структури, обробка результатів розрахунку кристалічної структури, опрацювання первинного варіанту статті).
26. Смітюх О.В., Гулай Л.Д., **Марчук О.В.** Кристалічна структура сполук $Er_{2,34}Ce(Pr)_{0,66}Ge_{1,28}S_7$. *Вісник ОНУ. Хімія*. 2018, 23, 86-94; (фахове видання, doi: 10.18524/2304-0947.2018.2(66).125363). (**OB**: синтез сплавів, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
27. **Марчук О.В.** Структурний тип $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$. *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2018, 1(39), 26-29; (фахове видання, doi: 10.24144/2414-0260.2018.1.26-29). (**OB**: постановка задачі та підготовка рукопису статті).
28. **Марчук О.В.** Структурний тип $La_2PbSi_2S_8$. *Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2019, 1(41), 20-24; (фахове видання, doi: 10.24144/2414-0260.2019.1.20-24). (**OB**: постановка задачі та підготовка рукопису статті).
29. 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), 6-15; (фахове видання, doi: 10.24144/2414-0260.2020.1.6-15). (**OB**: синтез сплавів, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури, підготовка рукопису статті).
30. **Марчук О.**, Смітюх О. Кристалічна структура сульфідів $R_3Co(Ni)_{0,5}SiS_7$ (R – Ce, Pr). *Праці НТШ. Хім. науки*. 2021, LIII, 24-30; (фахове видання). (**OB**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури, отримання дифракційних масивів, підготовка рукопису статті).

Статті, які додатково відображають результати дисертації

31. **Марчук О.В.**, Шемет В.Я., Смітюх О.В., Гулай Л.Д. Система $CoS - Er_2S_3 - SiS_2$ за температури 770 К та кристалічна структура сполуки $Er_3Co_{0,5}SiS_7$. *Міжвузівський збірник "Наукові нотатки"*. Луцьк: РВВ ЛНТУ. 2013, 41(2), 78-82; (фахове видання). (**OB**: синтез сплавів для встановлення фазових

- рівноваг та кристалічної структури, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
32. **Marczuk O.V.**, Szemet V.Ya., Gulay L.D. Równowagi fazowe w układach $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{Mn}(\text{Co})\text{S} - \text{GeS}_2$ przy temperaturze 770 K. *Fundacja "Oswiata i Nauka bez Granic PRO FUTURO"*. 2013, 2(1), 218-225; (закордонне фахове видання). (**OB**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
33. **Марчук О.В.**, Шемет В.Я., Смітюх О.В., Гулай Л.Д. Система $\text{CoS} - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К. *Міжвузівський збірник "Наукові нотатки"*. Луцьк: РВВ ЛНТУ. 2013, 43, 153-155; (фахове видання). (**OB**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
34. **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Шемет В.Я. Фазові рівноваги у системі $\text{PbS} - \text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ за температури 770 К. *Міжвузівський збірник "Наукові нотатки"*. Луцьк: РВВ ЛНТУ. 2014, 47, 99-102; (фахове видання). (**OB**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
35. **Марчук О.В.**, Мельничук Х.О., Гулай Л.Д., Шемет В.Я. Фазові рівноваги у системі $\text{NiS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К. *Міжвузівський збірник "Наукові нотатки"*. Луцьк: РВВ ЛНТУ. 2015, 50, 176-179; (фахове видання). (**OB**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
36. **Марчук О.В.**, Мельничук Х.О., 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"*. Луцьк: РВВ ЛНТУ. 2015, 51, 110-113; (фахове видання). (**OB**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
37. 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, 781, 80-83; (фахове видання). (**OB**: синтез сплавів, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).

Патенти України:

38. Пат. 93414 U Україна, МПК (2014.01) С 01G 9/00. Спосіб одержання сполук халькогенідних систем / Гулай Л.Д., Шемет В.Я., **Марчук О.В.**, Пашинська Ю.О. (Україна); заявник та патентовласник Луцьк. нац. ун-т. - № u201405266; заявл. 19.05.2014; опубл. 25.09.2014, Бюл. № 18. (**OB**: розробка методики синтезу складних РЗМ-вмісних халькогенідів).

Розділи монографій:

39. Gulay L.D., Daszkiewicz M., **Marchuk O.V.** (2015). Quaternary $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{ZX}_2$ (X = S, Se; Z = Si, Ge, Sn) Chalcogenides. *Handbook on the Physics and*

Chemistry of Rare Earths. 48, 109-162; (SCOPUS, doi: 10.1016/B978-0-444-63483-2.00002-8). (**OB**: участь в узагальненні інформації про кристалічну структуру та характер взаємодії компонентів у халькогенідних системах).

Монографії:

40. Гулай Л.Д., **Марчук О.В.** (2018). Квазіпотрійні халькогенідні системи $R_2X_3 - PbX - D^{IV}X_2$ ($R - P3M$; $D^{IV} - Si, Ge, Sn$; $X - S, Se$). Вежа-Друк, м. Луцьк. 132 с. (Рекомендовано Вченою радою Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки (протокол № 19 від 26 грудня 2017 року)). (**OB**: узагальнення інформації про кристалічну структуру і характер взаємодії компонентів у халькогенідних системах, підготовка рукопису монографії).
41. **Марчук О.В.**, Смітюх О.В., Олексеюк І.Д. (2019). Квазіпотрійні халькогенідні системи $R_2X_3 - R'_2X_3 - PbX (D^{IV}X_2)$ ($R - Y, Er$; $R' - La, Pr$; $D^{IV} - Si, Ge, Sn$; $X - S, Se$). Вежа-Друк, м. Луцьк. 124 с. (Рекомендовано Вченою радою Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки (протокол № 13 від 26 вересня 2019 року)). (**OB**: узагальнення інформації про кристалічну структуру і характер взаємодії компонентів у халькогенідних системах, підготовка рукопису монографії).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

42. **Марчук О.**, Гулай Л., Олексеюк І. Кристалічні структури фаз Pr_2PbS_4 і Pr_2PbSe_4 . *Львівські хімічні читання – 2005* : зб. наук. праць X наук. конф. (25-27 травня 2005 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2005. Н10. (стендова доповідь). **OB**: синтез сполук для встановлення кристалічної структури, отримання дифракційних масивів.
43. Руда І.П., Гулай Л.Д., **Марчук О.В.**, Олексеюк І.Д. Дослідження системи $Y_2S_3 - PbS - SnS_2$ при 770 К. “Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє” : Мат. I Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів (18-19 квітня 2007 р). Луцьк: РВВ “Вежа” ВДУ ім. Лесі Українки, 2007. Том. 2. 232 с. (усна доповідь). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
44. Моружко А.С., Гулай Л.Д., **Марчук О.В.**, Олексеюк І.Д. Ізотермічний переріз системи $Er_2S_3 - PbS - SnS_2$ при 770 К. “Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє” : Мат. I Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів (18-19 квітня 2007 р). Луцьк: РВВ “Вежа” ВДУ ім. Лесі Українки, 2007. Том. 2. 232 с. (усна доповідь). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
45. Гулай Л., Руда І., **Марчук О.**, Олексеюк І. Кристалічна структура сполук $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er$ and Tm). “Львівські хімічні читання – 2007” : зб. наук. праць XI наук. конф. (30 травня – 1 червня 2007 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного

- університету імені Івана Франка. 2007. Н 13. (стендова доповідь). **OB**: синтез сполук для встановлення їх кристалічної структури, отримання дифракційних масивів.
46. Руда І.П., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Системи $Y_2X_3 - PbX - SiX_2$ ($X - S, Se$) при 770 К. “Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє” : Мат. II Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів (16-17 квітня 2008 р). Луцьк: РВВ “Вежа” ВНУ ім. Лесі Українки, 2008. Том. 2. 343 с. (усна доповідь). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
47. Руда І.П., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук в квазіпотрійних системах $Y_2X_3 - PbX - D^{IV}X_2$ ($D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$). “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали” : Мат. IV Міжнар. наук. конф. (1-5 червня 2008 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: РВВ “Вежа” ВНУ ім. Лесі Українки, 2008. 170 с. (стендова доповідь). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
48. Серeda Л.В., Руда І.П., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Система $La_2S_3 - PbS - SiS_2$ при 770 К. “Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє” : Мат. III Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів (13-14 травня 2009 р). Луцьк: РВВ “Вежа” ВНУ ім. Лесі Українки, 2009. Том. 2. 330 с. (усна доповідь). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
49. Ходаковська Л.В., Руда І.П., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Система $La_2Se_3 - PbSe - SiSe_2$ при 770 К та кристалічна структура сполуки $La_2PbSi_2Se_8$. “Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє” : Мат. III Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів (13-14 травня 2009 р). Луцьк: РВВ “Вежа” ВНУ ім. Лесі Українки, 2009. Том. 2. 330 с. (усна доповідь). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
50. Гулай Л., Дашкевич М., Руда І., **Марчук О.**, Олексеюк І. Кристалічна структура сполук $R_2PbSi_2S_8$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y$ і Er). “Львівські хімічні читання – 2009” : зб. наук. праць XII наук. конф. (1-4 червня 2009 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2009. Н 38. (стендова доповідь). **OB**: синтез сполук для встановлення їх кристалічної структури, отримання дифракційних масивів.
51. Блашко Н.М., Руда І.П., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Система $La_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ при 770 К. “Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє” : Мат. IV Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів (12-13 травня 2010 р). Луцьк: РВВ “Вежа” ВДУ ім. Лесі Українки, 2010. Том. 2. 364 с. (усна доповідь). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.

52. **Marchuk O.V.**, Gulay L.D. Investigation of the $\text{Re}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{GeX}_2$ (Re – rare earth, X – S, Se) systems. Coll. ab. of the XI Intern. conf. on Crystal Chem. of Internet. comp. Lviv. Ukraine (30 May-2 June 2010). Ivan Franko National University of Lviv. 2010. P.51. (стендова доповідь). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
53. **Марчук О.В.**, Руда І.П., Гулай Л.Д. Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук в квазіпотрійних системах $\text{La}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; X – S, Se). “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали” : Мат. V Міжнар. наук. конф. (1-5 червня 2010 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: РВВ “Вежа” ВНУ ім. Лесі Українки, 2010. 231 с. (стендова доповідь). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
54. Daszkiewicz M., **Marchuk O.**, Gulay L. Crystal structure of $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$. 52st Polish Crystallographic Meeting : coll. ab. (Wrocław (Poland). 24-26 czerwca, 2010). A.79. (заочна участь). **OB**: синтез сполуки для встановлення її кристалічної структури).
55. **Марчук О.**, Гулай Л., Дашкевич М. Кристалічна структура сполук $\text{R}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$. “Львівські хімічні читання – 2011” : зб. наук. праць XIII наук. конф. (28 травня – 1 червня 2011 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2011. Н46. (стендова доповідь). **OB**: постановка задачі, синтез сполук для встановлення кристалічної структури.
56. **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Блашко Н.М. Фазові рівноваги в системі $\text{PbS} - \text{GeS}_2 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ за температури 770 К. “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали” : Мат. VI Міжнар. наук. конф. (25-29 червня 2012 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: ПФ “Смарагд”, 2012. 282 с. (усна доповідь). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
57. **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Мороз І.І. Система $\text{NiS} - \text{GeS}_2 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ за температури 770 К. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи* : мат. II Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів (19-20 жовтня 2018 р). Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2012. 368 с. (усна доповідь). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
58. Смітюх О.В., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Взаємодія компонентів у системі $\text{CoS} - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$. “Сучасні напрями теоретичних та прикладних досліджень 2013” : Зб. наук. праць SWorld. Мат. міжнародної наук.-практ. конф. Вип. 1., Том 42. Одеса: Купрієнко, 2013. С.59-61. (заочна участь). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.

59. Блашко Н.М., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Система $\text{CoS} - \text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К. “Сучасні напрями теоретичних та прикладних досліджень 2013” : зб. наук. праць SWorld. Мат. міжнародної наук.-практ. конф. Вип. 1., Том 42. Одеса: Купрієнко, 2013. С.55-57. (заочна участь). **ОВ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
60. Пашинська Ю., Дашкевич М., **Марчук О.**, Гулай Л. Кристалічна структура сполук $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ ($\text{R} - \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$). “Львівські хімічні читання – 2013” : зб. наук. праць XIV наук. конф. (26-29 травня 2013 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2013. Н 13. (стендова доповідь). **ОВ**: синтез сполук для встановлення їх кристалічної структури.
61. Pashynska Y., Daszkiewicz M., **Marchuk O.**, Gulay L. Crystal structure of the $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ ($\text{R} = \text{rare earth element}$) compounds. Coll. ab. of the XII Intern. conf. on Crystal Chem. of Internet. comp. Lviv. Ukraine (22-26 September 2013). Ivan Franko National University of Lviv. 2013. P.53. (стендова доповідь). **ОВ**: синтез сполук для встановлення їх кристалічної структури.
62. **Марчук О.В.**, Шемет В.Я., Гулай Л.Д. Система $\text{NiS} - \text{Y}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К. *Актуальні задачі сучасних технологій* : зб. тез доп. V Міжнар. наук.-техн. конф. молодих учених та студентів. (11-12 листопада 2013 р). Тернопіль : ТНТУ, 2016. С.44-45. (заочна участь). **ОВ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
63. Daszkiewicz M., Pashynska Yu., **Marchuk O.**, Gulay L. Crystal structure of $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ ($\text{R} = \text{rare earth}$). *55st Polish Crystallographic Meeting* : coll. ab. (Wrocław (Poland). 27-29 czerwca, 2013). A.47. (стендова доповідь). **ОВ**: синтез сполуки сполуки для встановлення її кристалічної структури.
64. **Марчук О.В.**, Шемет В.Я., Гулай Л.Д. Система $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$ за температури 770 К. *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2014)*: зб. тез доп. VIII Укр.) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (17-20 березня 2014 р., м. Вінниця). Донецький національний університет імені Василя Стуса; редколегія : О.М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.]. Донецьк, 2014. 200 с. (заочна участь). **ОВ**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг.
65. Pashynska Yu.O., Daszkiewicz M., **Marchuk O.V.**, Gulay L.D. Crystal structure of $\text{Sm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$. “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали” : Мат. VII Міжнар. наук. конф. (8-12 червня 2014 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: Вежа-Друк, 2014. 280 с. (стендова доповідь). **ОВ**: синтез сполуки сполуки для встановлення її кристалічної структури.
66. Козлинець В.С., **Марчук О.В.**, Олексеюк І.Д., Гулай Л.Д. Фазові рівноваги у системі $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SiS}_2$ за температури 770 К. “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали” : Мат. VII Міжнар. наук. конф. (8-

- 12 червня 2014 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: Вежа-Друк, 2014. 280 с. (стендова доповідь). **OB**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг.
67. Михайловська О.А., **Марчук О.В.**, Шемет В.Я., Гулай Л.Д. Система $\text{CoS} - \text{No}_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$ за температури 770 К. Мат. XII Всеукр. конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. Дніпропетровськ, 19-21 травня 2014 р. С.50. (заочна участь). **OB**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг.
68. **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Михайловська О.А. Кристалічна структура сполуки $\text{No}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи* : мат. III Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів (24-25 жовтня 2014 р). Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2014. 224 с. (стендова доповідь). **OB**: синтез сполуки для встановлення її кристалічної структури.
69. **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Мельничук Х.О. Система $\text{NiS} - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи* : мат. III Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів (24-25 жовтня 2014 р). Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2014. 224 с. (стендова доповідь). **OB**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, проведення рентгенофазового аналізу.
70. **Марчук О.В.**, Пашинська Ю.О., Гулай Л.Д., Дашкевич М., Качоровський Д. Дослідження сполук $\text{R}_3\text{D}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – RЗМ, D – Mn, Fe, Co та Ni). *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи* : мат. III Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів (24-25 жовтня 2014 р). Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2014. 224 с. (стендова доповідь). **OB**: синтез сполук для встановлення їх кристалічної структури.
71. Пашинська Ю.Ю., Дашкевич М., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Кристалічна структура сполуки $\text{Y}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$. *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи* : мат. III Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених та студентів (24-25 жовтня 2014 р). Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2014. 224 с. (стендова доповідь). **OB**: синтез сполуки для встановлення кристалічної структури.
72. Daszkievicz M., Pashynska Yu., **Marchuk O.**, Gulay L. Crystal structure of $\text{Dy}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$. *56st Polish Crystallographic Meeting* : coll. ab. (Wrocław (Poland). 26-28 czerwca, 2014). В.54. (заочна участь). **OB**: синтез сполуки для встановлення кристалічної структури.
73. 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. (24-27 травня 2015 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2015. Н 35. (стендова доповідь). **OB**: синтез сполуки для встановлення кристалічної структури.
74. Михайловська О.А., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Шемет В.Я. Фазові рівноваги у системі $\text{CoS} - \text{No}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К. Мат. XIII Всеукр. конф.

- молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. Дніпропетровськ, 19-21 травня 2015 р. С.14-16. (заочна участь). **ОБ**: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів.
75. Daszkiewicz M., Melnychuk Kh., **Marchuk V.**, Gulay L. Crystal structure of $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$. *57st Polish Crystallographic Meeting* : coll. ab. (Wrocław (Poland). 24-26 czerwca, 2015). В.64. (заочна участь). **ОБ**: синтез сполуки для встановлення кристалічної структури.
76. Мельничук Х.О., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Дашкевич М. Кристалічна структура сполуки $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$. *Актуальні задачі сучасних технологій* : зб. тез доп. IV Міжнар. наук.-техн. конф. молодих учених та студентів. Том I. (25-26 листопада 2015 р). Тернопіль : ТНТУ, 2015. С.63. (заочна участь). **ОБ**: синтез сполуки, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
77. 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 р). Луцьк : РВВ Луцького НТУ, 2016. 248 с. (стендова доповідь). **ОБ**: синтез сполуки для встановлення кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
78. Мельничук Х.О., Олексеюк І.Д., Гулай Л.Д., **Марчук О.В.** 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. Том I. (17-18 листопада 2016 р). Тернопіль : ТНТУ, 2016. С.18-19. (заочна участь). **ОБ**: синтез сполуки для встановлення кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
79. Смітюх О.В., Савчук Р.М., **Марчук О.В.**, Олексеюк І.Д., Федорчук А.О. Кристалічна структура сполуки $\text{Y}^{3+}_{1,5}\text{Pr}^{3+}_{1,5}\text{Si}^{4+}_{0,75}\text{Si}^{2+}\text{Se}^{2-}_7$. *Проблеми та досягнення сучасної хімії* : Зб. тез доп. XVIII Наук. молод. конф. (17-20 травня 2016 року, м. Одеса). ТОВ НВП "Інтерсервіс", Київ, 2016. С.132. (заочна участь). **ОБ**: постановка задачі, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
80. Смітюх О.В., Харкевич Л.М., **Марчук О.В.**, Олексеюк І.Д., Федорчук А.О. Кристалічна структура сполуки $\text{Y}^{3+}_{1,5}\text{La}^{3+}_{1,5}\text{Si}^{4+}_{0,75}\text{Si}^{2+}\text{Se}^{2-}_7$. Зб. праць XII Всеукр. конф. молодих вчених та студентів з акт. пит. хімії. (11-13 травня 2016 року, м. Харків). Харків : Ексклюзив, 2016. С.58. (заочна участь). **ОБ**: постановка задачі, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
81. 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. (заочна участь). **ОБ**: синтез сполуки для

- встановлення кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
82. 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 р., м. Київ). КНУ імені Т. Шевченка, 2017. 182 с. (заочна участь). **ОБ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, побудова ізотермічного перерізу для встановлення фазових рівноваг.
83. 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. Н32. (стендова доповідь). **ОБ**: синтез сполуки для встановлення кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
84. Смітюх О., Марчук О., Олексеюк І., Гулай Л. Кристалічна структура $\text{Tb}(\text{Dy})_2\text{La}_2\text{Ge}_3\text{S}_{12}$. *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. Н2. (стендова доповідь). **ОБ**: синтез сплавів для встановлення кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
85. 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* : матер. II Міжнар. наук. конф. Луцьк – Світязь (1 - 5 червня 2017 р.). Луцьк : Вежа - Друк, 2017. 276 с. (стендова доповідь). **ОБ**: синтез сполук для встановлення кристалічної структури, отримання дифракційних даних, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
86. Daszkiewicz M., Smiutukh O., **Marchuk O.**, Gulay L. Crystal structure of $\text{Er}_{2,355}\text{La}_{0,645}\text{Ge}_{1,285}\text{S}_7$. *59st Polish Crystallographic Meeting* : coll. ab. (Wroclaw (Poland). 28-30 czerwca, 2017). A77. (заочна участь). **ОБ**: синтез сполуки, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
87. **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Кристалічна структура $\text{Pr}(\text{Nd})_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$. *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. (заочна участь). **ОБ**: синтез сполук для розрахунку кристалічної структури, отримання дифракційних даних, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
88. Смітюх О.В., **Марчук О.В.**, Олексеюк І.Д. Кристалічна структура $\text{Er}_{2,34}\text{R}_{0,65}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ (R – Ce, Pr). *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2018)*: зб. тез доп. I Міжнар. (XI Укр.) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених

- (27-29 березня 2018 р., м. Вінниця). Донецький національний університет імені Василя Стуса; редколегія : О.М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.]. Вінниця, 2018. 376 с. (заочна участь). **ОБ**: синтез сполук для розрахунку кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
89. Мельничук Х.О., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Система $Y_2S_3 - CoS - SiS_2$ за температури 770 К. *Хімічні Каразінські читання – 2018 (ХКЧ'18)* : тези доповідей X Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів. Харків : ХНУ імені В.Н. Каразіна. 2018. 212 с. (заочна участь). **ОБ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, побудова ізотермічного перерізу, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
90. 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 доповідей X Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів. Харків : ХНУ імені В.Н. Каразіна. 2018. 212 с. (заочна участь). **ОБ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, побудова ізотермічних перерізів, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
91. Смітюх О.В., Чорний С.В., **Марчук О.В.** Система $GeS_2 - Er_2S_3 - Pr_2S_3$ за температури 770 К. *Хімічні Каразінські читання – 2018 (ХКЧ'18)* : тези доповідей X Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів. Харків : ХНУ імені В.Н. Каразіна. 2018. 212 с. (заочна участь). **ОБ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, побудова ізотермічного перерізу.
92. **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Мельничук Х.О. Кристалічна структура сполук $La(Nd)_3Fe_{0,5}SnS_7$. *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи* : мат. II Всеукр. наук. конф. (16 травня 2018 р). Житомир : Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2018. 410 с. (заочна участь). **ОБ**: синтез сполук для встановлення їх кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
93. Мельничук Х.О., Жабчик А.І., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Системи $Y(Sm)_2S_3 - CoS - SnS_2$ за температури 770 К. “*Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та метеріали*” : Мат. IX Міжнар. наук. конф. (1-5 червня 2018 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: Вежа-Друк, 2018. 200 с. (стендова доповідь). **ОБ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, побудова ізотермічних перерізів.
94. **Марчук О.В.** Структурний тип $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$. “*Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та метеріали*” : Мат. IX Міжнар. наук. конф. (1-5 червня 2018 р, Луцьк – Шацькі озера). Луцьк: Вежа-Друк, 2018. 200 с. (стендова доповідь). **ОБ**: постановка задачі та оформлення тез.
95. 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 : РВВ Луцького НТУ, 2018. 224 с. (стендова

- доповідь). **ОВ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, побудова ізотермічного перерізу.
96. **Марчук О.В.**, Мельничук Х.О., 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. (заочна участь). **ОВ**: синтез сполук для встановлення їх кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
97. 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. (заочна участь). **ОВ**: синтез сполуки, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
98. Мельничук Х.О., Познанська М.М., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Системи $NiS - Tb(Ho)_2S_3 - SiS_2$ за температури 770 К. *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи* : мат. III Всеукр. наук. конф. (17 квітня 2019 р). Житомир : Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2019. 460 с. (заочна участь). **ОВ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, побудова ізотермічних перерізів.
99. 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 доповідей X Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів. Харків : ХНУ імені В.Н. Каразіна. 2019. 189 с. (заочна участь). **ОВ**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, побудова ізотермічного перерізу.
100. **Марчук О.В.**, Мельничук Х.О., 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. (стендова доповідь). **ОВ**: синтез сульфідів для встановлення їх кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
101. 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. (2-5 червня 2019 року, м. Львів). Львів : Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. 2019. 3.16. (стендова доповідь). **ОВ**: синтез сульфідів для встановлення їх кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.

102. 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). 26-28 czerwca, 2019). A.35. (заочна участь). **OB**: синтез сульфідів для встановлення їх кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
103. Melnychuk Kh.O., **Marchuk O.V.**, Olekseyuk I.D., Gulay L.D., Daszkiewicz M. The $La_2S_3 - CoS - SiS_2$ system at 770 K. 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.73. (заочна участь). **OB**: постановка задачі, синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, побудова ізотермічного перерізу.
104. 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. (заочна участь). **OB**: синтез сполук для встановлення їх кристалічної структури, первинна обробка результатів розрахунку кристалічної структури.
105. **Марчук О.**, Смітюх О., Проц Ю. Кристалічна структура $La(Pr)Sm_{0,25}Er_{0,75}PbSi_2S_8$. *Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук* : збірник матеріалів IV Міжнар. наук.-практ. конф. (15 грудня 2020 р.). Відп. ред. Зінченко М.О., Голуб Г.С. Луцьк, 2020. 565 с. (стендова доповідь). **OB**: синтез сплавів, отримання дифракційних масивів, розрахунок кристалічної структури.
106. **Марчук О.**, Смітюх О. Кристалічна структура $CeSm_{0,75}Er_{0,25}PbSi_2S_8$. *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2021)*: зб. тез доп. IV Міжнар. (XIV Укр.) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (23-25 березня 2021 р., м. Вінниця). Донецький національний університет імені Василя Стуса; редколегія : О.М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.]. Вінниця, 2021. 224 с. (заочна участь). **OB**: синтез сульфїду, отримання дифракційного масиву, розрахунок кристалічної структури.

ДОДАТОК Б
Діаграми стану бінарних та квазібінарних систем

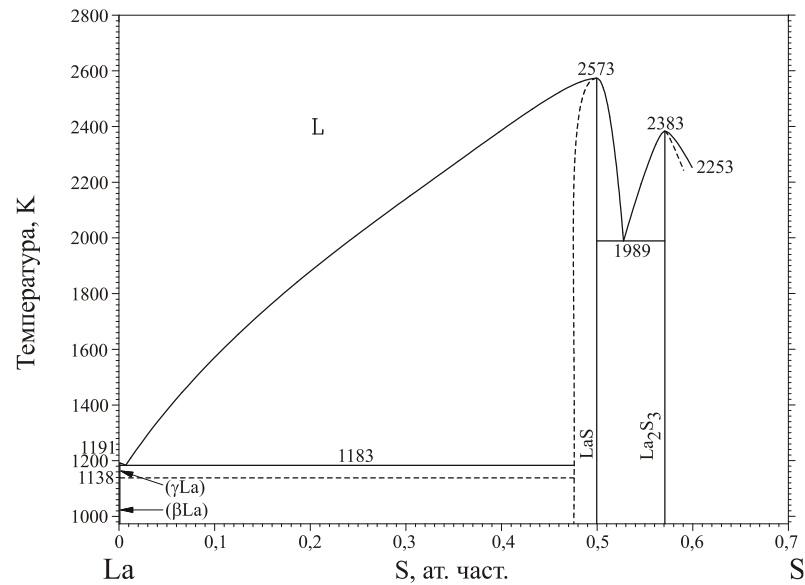


Рис. Б.1. Діаграма стану системи La – S
[Massalski T.B., Joanne L. Murray, Lawrence H. Bennett, Hugh Baker. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Metals Park Ohio: American Society for Metals. 1986, 3, 2874.]

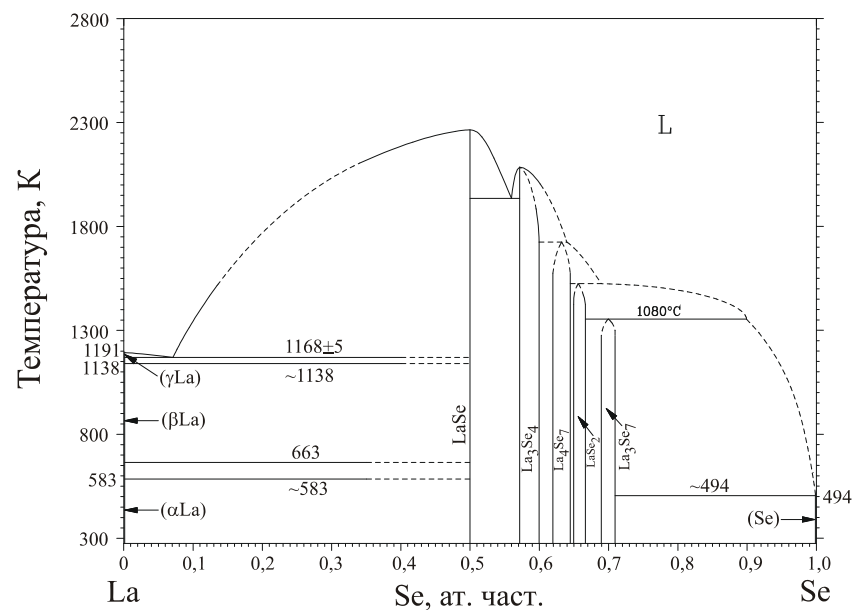


Рис. Б.2. Діаграма стану системи La – Se
[Massalski T.B., Joanne L. Murray, Lawrence H. Bennett, Hugh Baker. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Metals Park Ohio: American Society for Metals. 1986, 3, 2874.]

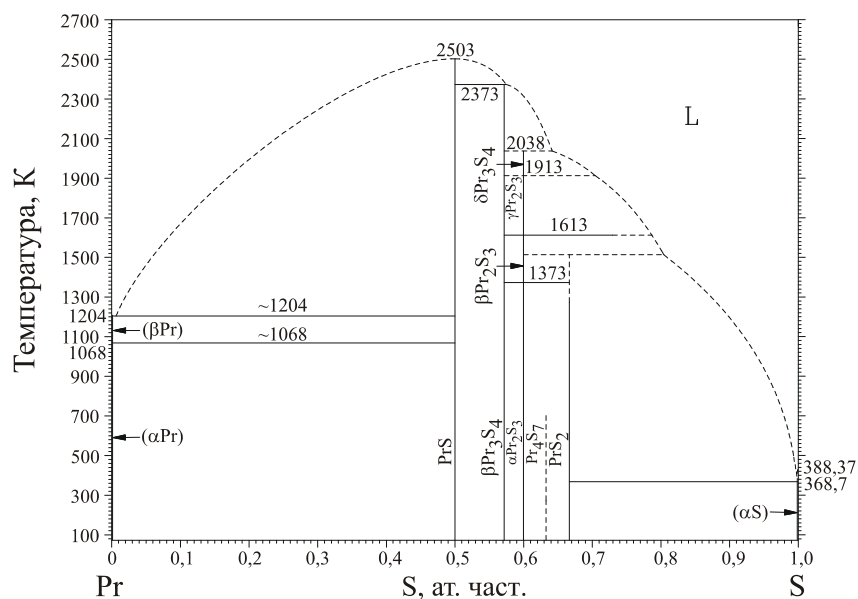


Рис. Б.3. Діаграма стану системи Pr – S

[Massalski T.B., Joanne L. Murray, Lawrence H. Bennett, Hugh Baker. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Metals Park Ohio: American Society for Metals. 1986, 3, 2874.]

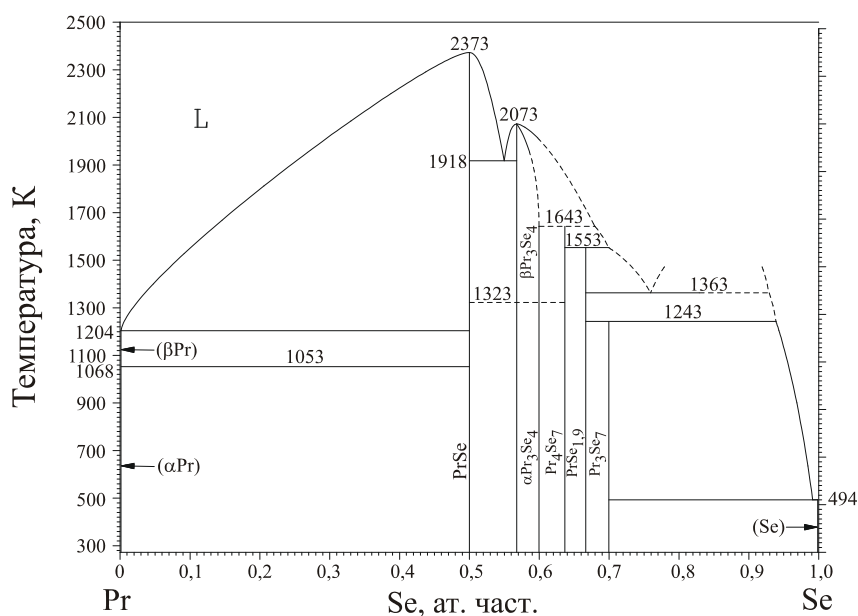


Рис. Б.4. Діаграма стану системи Pr – Se

[Massalski T.B., Joanne L. Murray, Lawrence H. Bennett, Hugh Baker. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Metals Park Ohio: American Society for Metals. 1986, 3, 2874.]

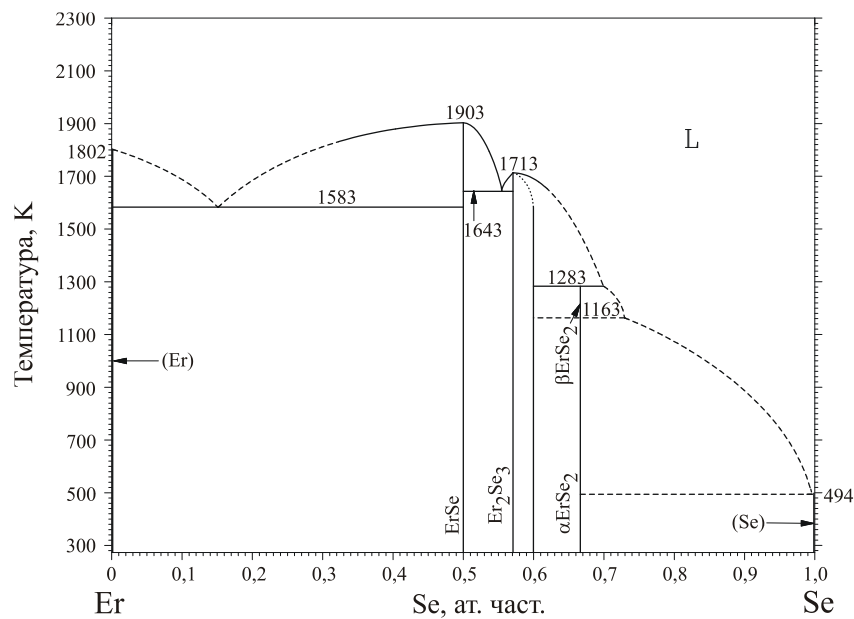


Рис. Б.5. Діаграма стану системи Er – Se

[Massalski T.B., Joanne L. Murray, Lawrence H. Bennett, Hugh Baker. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Metals Park Ohio: American Society for Metals. 1986, 3, 2874.]

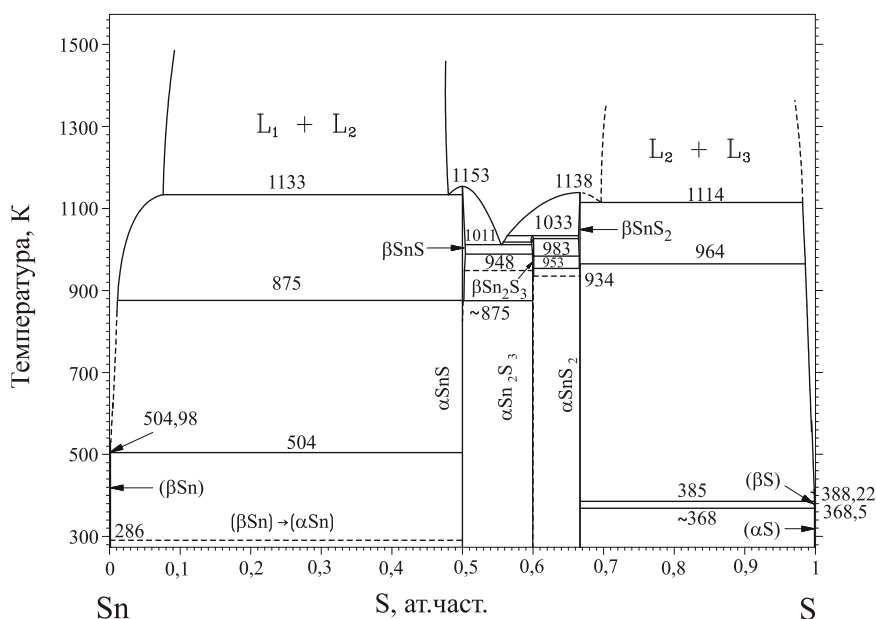


Рис. Б.6. Діаграма стану системи Sn – S

[Караханова М.И., Пашинкин А.С., Новоселова А.В. О диаграмме плавкости олово – сера. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1966, 2(6), 991-996.]

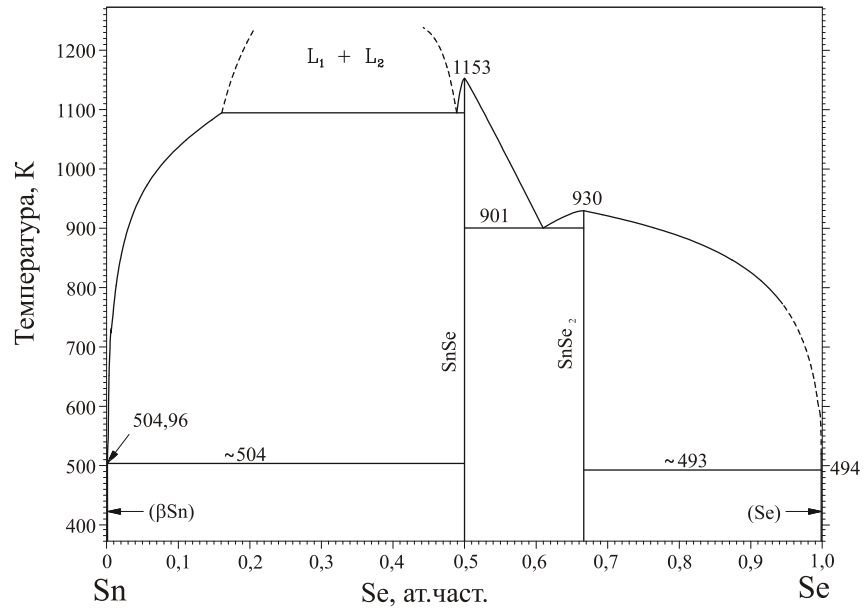


Рис. Б.7. Діаграма стану системи Sn – Se

[Караханова М.И., Пашинкин А.С., Новоселова А.В. О диаграмме плавкости системы олово – селен. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1966, 2(7) 138-141.]

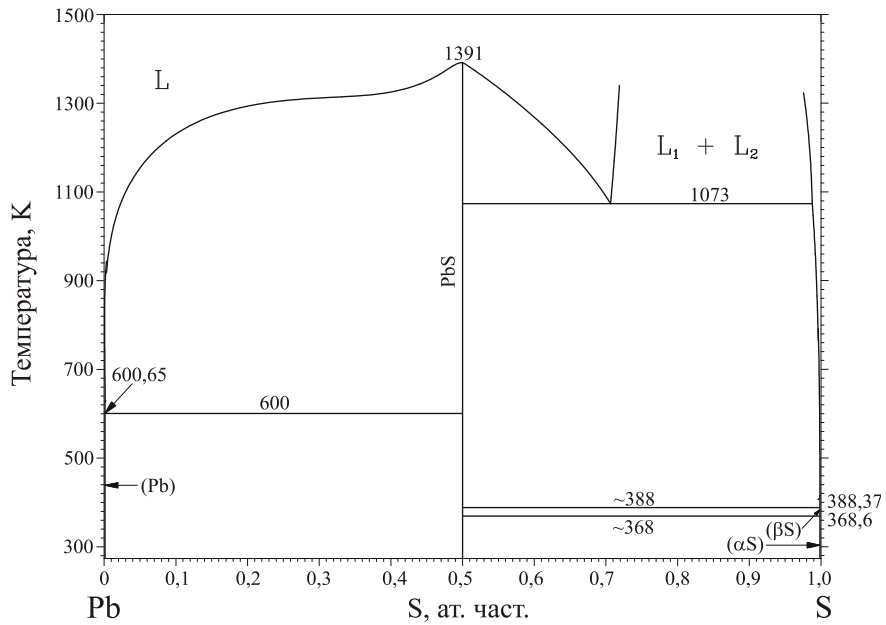


Рис. Б.8. Діаграма стану системи Pb – S

[Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975, 219 с.]

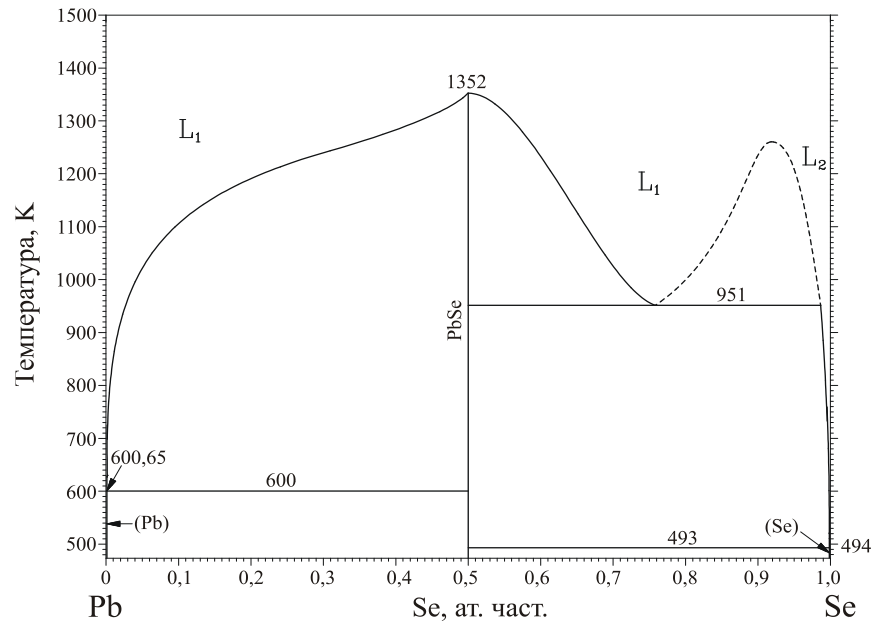


Рис. Б.9. Діаграма стану системи Pb – Se
 [Mariano A.N., Chopra K.L. Polymorphism in some IV-VI compounds induced by high pressure and thin-film epitaxial growth. *Appl. Phys. Lett.* 1967, 10, 282-284.]

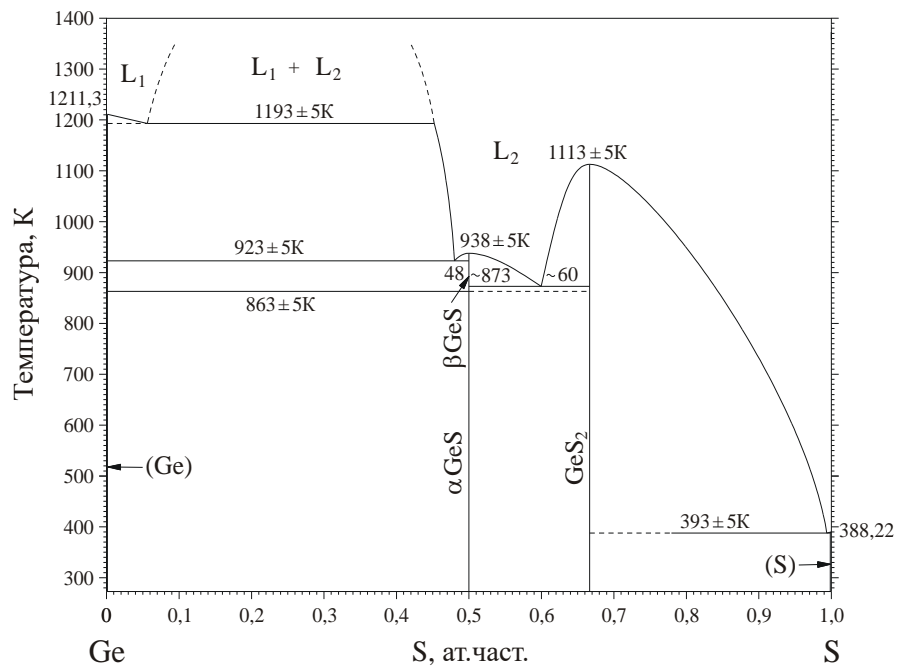


Рис. Б.10. Діаграма стану системи Ge – S
 [Лю Цюнь-Хау, Пашинкин А.С., Новосёлова А.В. Исследование системы германий – сера. *Доклады АН СССР.* 1963, 151(6), 1335-1338.]

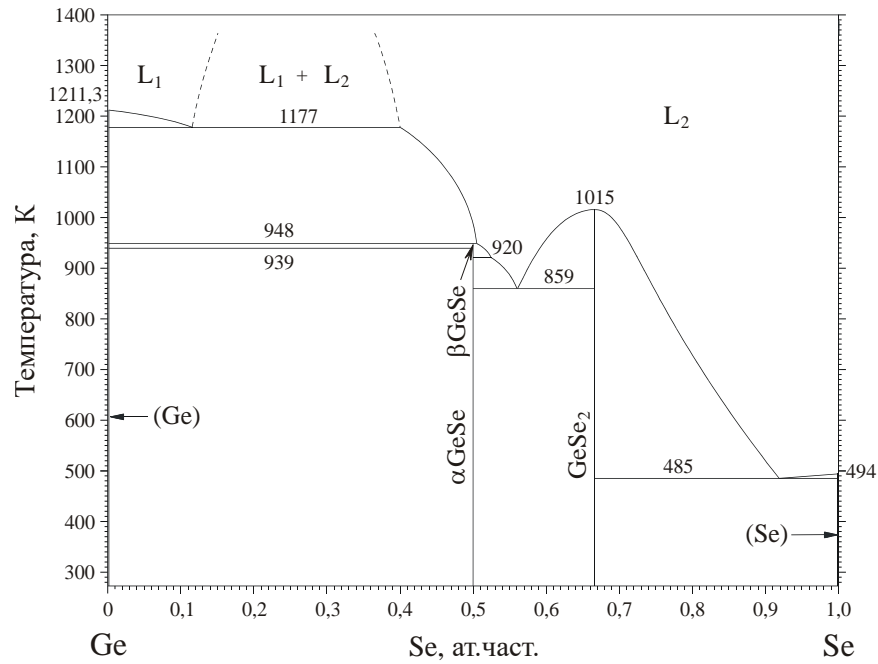


Рис. Б.11. Діаграма стану системи Ge – Se
 [Gorhale A.B., Abbashian R. The Ge – Se (germanium – selenium) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1990, II(3), 257-263.]

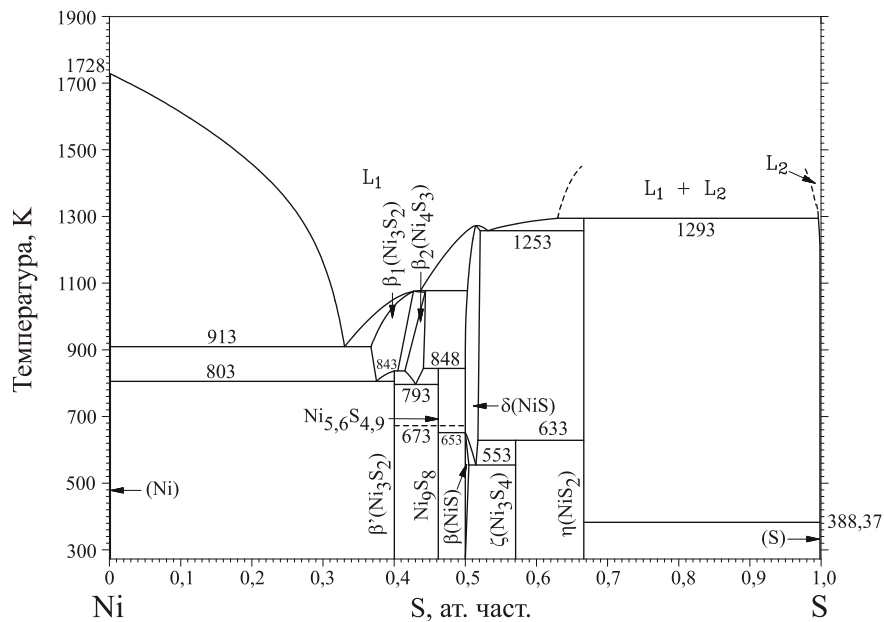


Рис. Б.12. Діаграма стану системи Co – S
 [Massalski T.B., Joanne L. Murray, Lawrence H. Bennett, Hugh Baker. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Metals Park Ohio: American Society for Metals. 1986, 3, 2874.]

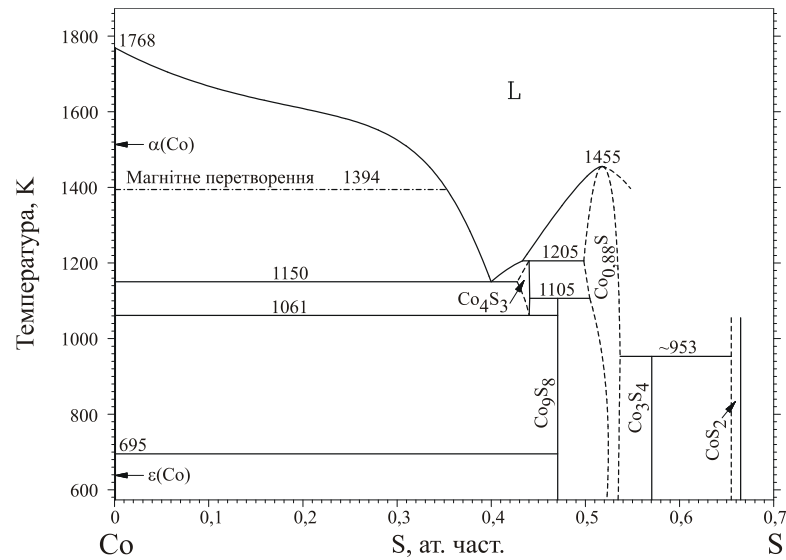


Рис. Б.13. Діаграма стану системи Co – S

[Massalski T.B., Joanne L. Murray, Lawrence H. Bennett, Hugh Baker. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Metals Park Ohio: American Society for Metals. 1986, 3, 2874.]

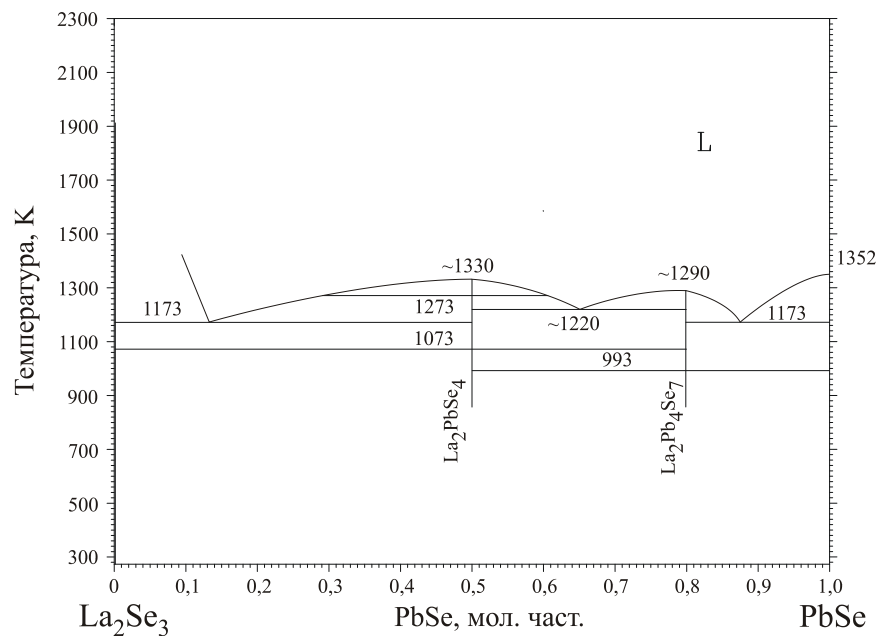


Рис. Б.14. Діаграма стану системи La_2Se_3 – PbSe

[Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb). М.: Наука, 1991, 369 с.]

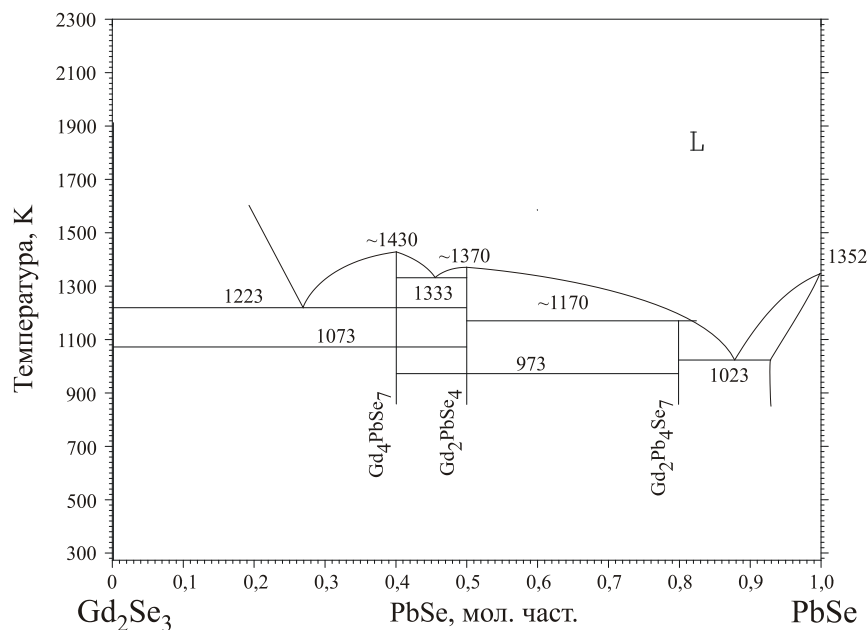


Рис. Б.15. Диаграмма стану системи $Gd_2Se_3 - PbSe$
 [Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb). М.: Наука, 1991, 369 с.]

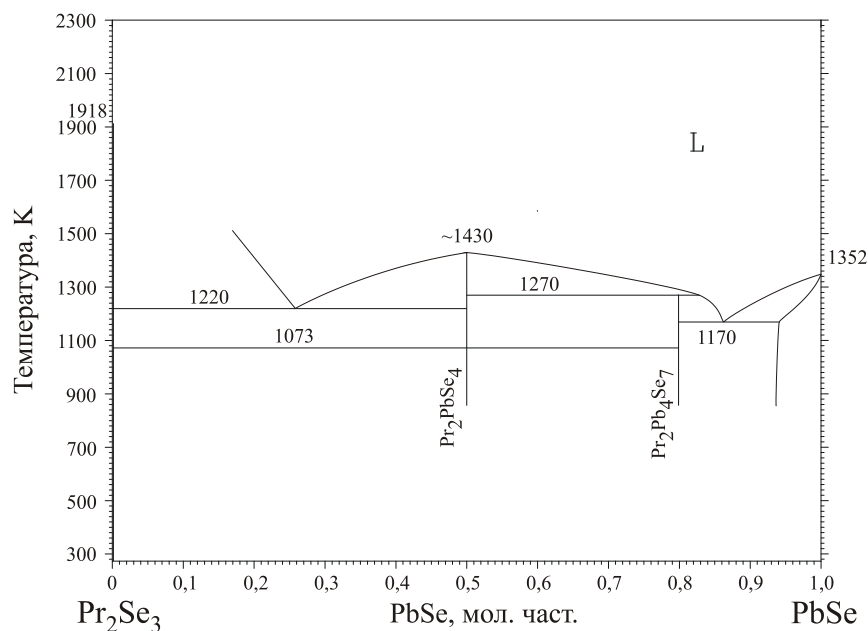


Рис. Б.16. Диаграмма стану системи $Pr_2Se_3 - PbSe$
 [Насибов И.О., Султанов Т.И., Рустамов А.Г. и др. Исследование тройной системы Pr - Pb - Se по разрезу $Pr_2Se_3 - PbSe$.
Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979, 15(9), 1535-1537.]

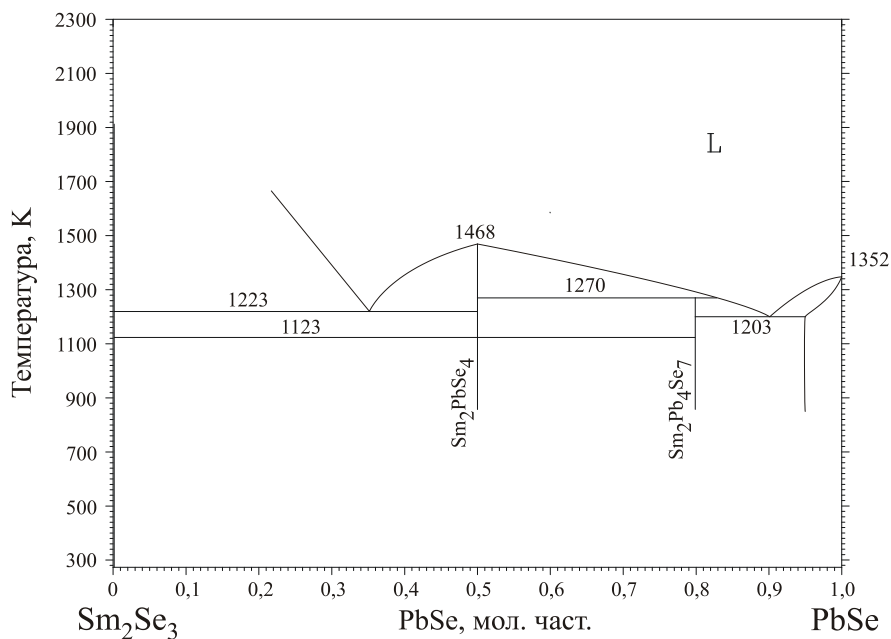


Рис. Б.17. Діаграма стану системи $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe}$
 [Шафагатова Г.Г., Насибов И.О., Султанов Т.И. и др. Система $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe}$.
Журн. неорган. химии. 1979, 24(8), 2197-2200.]

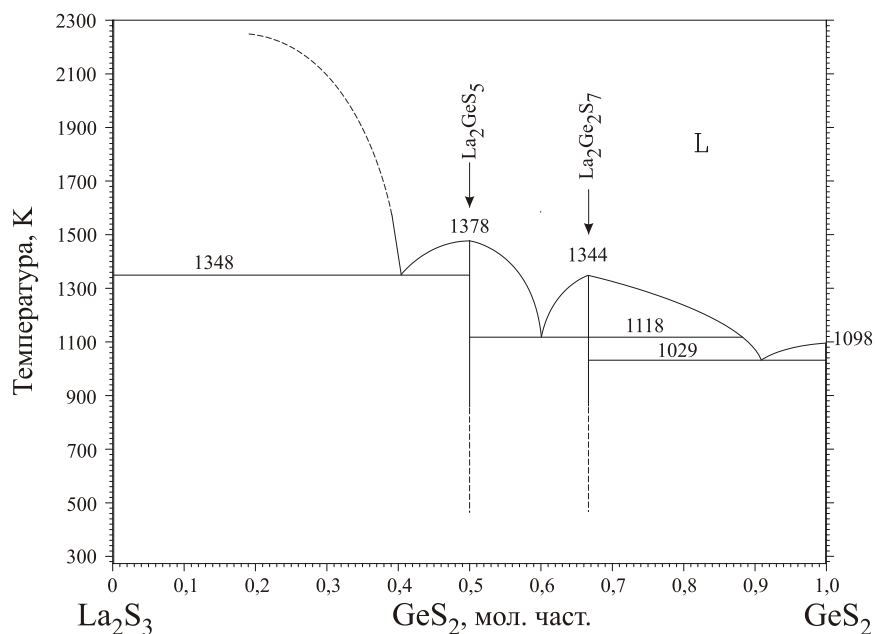


Рис. Б.18. Діаграма стану системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$
 [Eliseev A.A., Kuzmichyeva G.M. Phase Equilibrium and Crystal Chemistry in Rare Earth Ternary Systems with Chalcogenide Elements. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 1990, 13(89), 191-281.]

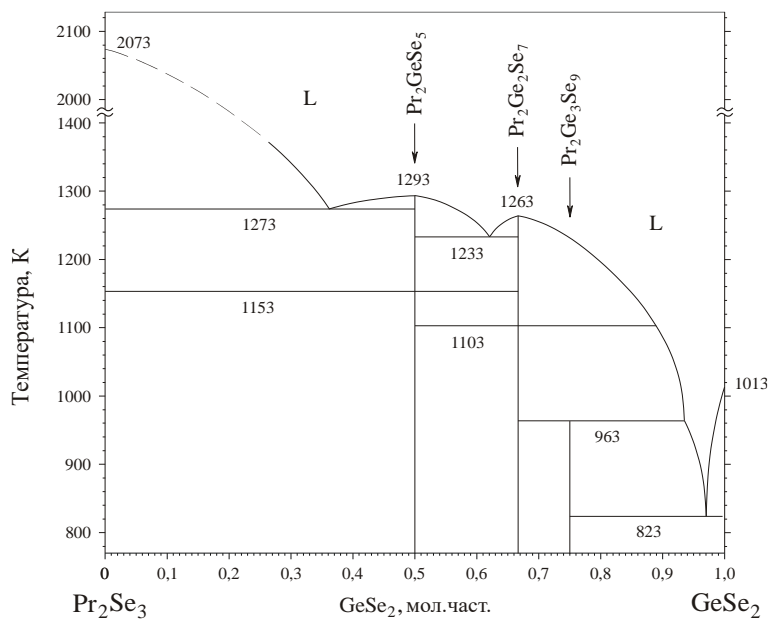


Рис. Б.19. Діаграма стану системи $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$
 [Eliseev A.A., Kuzmichyeva G.M. Phase Equilibrium and Crystal Chemistry in Rare Earth Ternary Systems with Chalcogenide Elements. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 1990, 13(89), 191-281.]

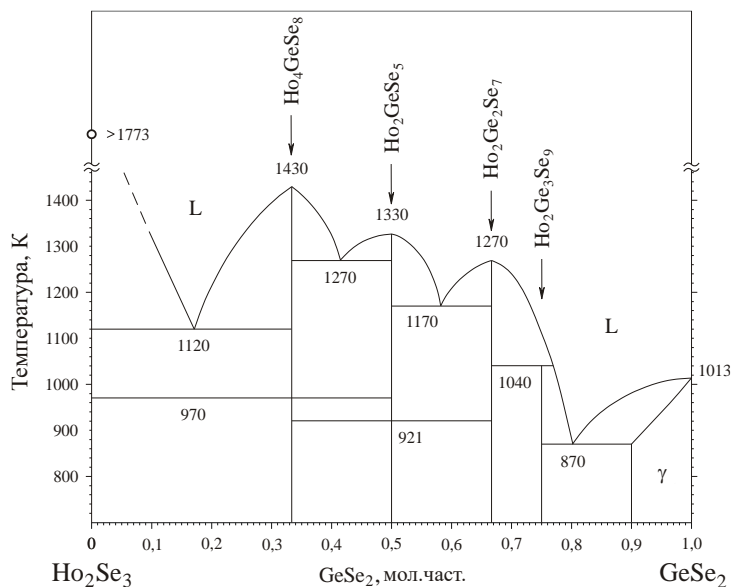


Рис. Б.20. Діаграма стану системи $\text{Ho}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$
 [Eliseev A.A., Kuzmichyeva G.M. Phase Equilibrium and Crystal Chemistry in Rare Earth Ternary Systems with Chalcogenide Elements. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 1990, 13(89), 191-281.]

ДОДАТОК В

Міжатомні відстані у структурі сполук, що утворюються в бінарних R – X, Pb – X, Si – X, Ge – X, Sn – X, Mn – X, Fe – X, Co – X, Ni – X та квазібінарних R₂X₃ – PbX, R₂X₃ – MnX, R₂X₃ – FeX, R₂X₃ – CoX, R₂X₃ – NiX, R₂X₃ – SiX₂, R₂X₃ – GeX₂, R₂X₃ – SnX₂, PbX – SiX₂, PbX – GeX₂, PbX – SnX₂, MnX – SiX₂, MnX – GeX₂, MnX – SnX₂, FeX – SiX₂, FeX – GeX₂, FeX – SnX₂, CoX – SiX₂, CoX – GeX₂, CoX – SnX₂, NiX – SiX₂, NiX – GeX₂, NiX – SnX₂ і R₂X₃ – R'₂X₃ (R, R' – РЗМ; X – S, Se) системах

Таблиця В.1

Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ у структурі сполук R₂S₃ (R – Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm), (СТ U₂S₃; СП oP20,62; ПГ Pnma)

Сполука	$\delta(R-S)_{\min}$, нм	$\delta(R-S)_{\max}$, нм	$\Delta\delta(R-S) \cdot 10^3$, нм
α -Gd ₂ S ₃	0,2772 (КЧ = 7)	0,2827 (КЧ = 7)	5,50
α -Tb ₂ S ₃	0,2756 (КЧ = 7)	0,2811 (КЧ = 7)	5,46
α -Dy ₂ S ₃	0,2739 (КЧ = 7)	0,2792 (КЧ = 7)	5,24
Y ₂ S ₃	0,2595 (КЧ = 7)	0,3003 (КЧ = 7)	40,78
Ho ₂ S ₃	0,2592 (КЧ = 7)	0,2991 (КЧ = 7)	39,97
Er ₂ S ₃	0,2793 (КЧ = 7)	0,2826 (КЧ = 7)	3,343
Tm ₂ S ₃	0,2686 (КЧ = 7)	0,2796 (КЧ = 7)	10,99

Таблиця В.2

Міжатомні відстані $\delta(R-Se)$ у структурі сполук R₂Se₃ (R – Sm, Gd, Tb, Dy), (СТ U₂S₃; СП oP20,62; ПГ Pnma)

Сполука	$\delta(R-Se)_{\min}$, нм	$\delta(R-Se)_{\max}$, нм	$\Delta\delta(R-Se) \cdot 10^3$, нм
α -Sm ₂ Se ₃	0,2911 (КЧ = 7)	0,2969 (КЧ = 7)	5,79
α -Gd ₂ Se ₃	0,2898 (КЧ = 7)	0,2949 (КЧ = 7)	5,11
α -Tb ₂ Se ₃	0,2876 (КЧ = 7)	0,2941 (КЧ = 7)	6,52
α -Dy ₂ Se ₃	0,2864 (КЧ = 7)	0,2934 (КЧ = 7)	6,98

Таблиця В.3

Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ у структурі сполук R₂S₃ (R – Y, Ho, Er), (СТ Ho₂S₃; СП mP30,11; ПГ P2₁/m)

Сполука	$\delta(R-S)_{\min}$, нм	$\delta(R-S)_{\max}$, нм	$\Delta\delta(R-S) \cdot 10^3$, нм
Y ₂ S ₃	0,2626 (КЧ = 6)	0,2819 (КЧ = 6)	19,32
	0,2718 (КЧ = 7)	0,2986 (КЧ = 7)	26,75
α -Ho ₂ S ₃	0,2607 (КЧ = 6)	0,2819 (КЧ = 6)	21,21
	0,2682 (КЧ = 7)	0,2918 (КЧ = 7)	23,55
Er ₂ S ₃	0,2610 (КЧ = 6)	0,2798 (КЧ = 6)	18,84
	0,2707 (КЧ = 7)	0,2942 (КЧ = 7)	23,51
δ -Tm ₂ S ₃	0,2594 (КЧ = 6)	0,2783 (КЧ = 6)	18,90
	0,2700 (КЧ = 7)	0,2925 (КЧ = 7)	22,50

Таблиця В.4

Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ у структурі сполук
 R_2S_3 (R – PЗМ), (СТ Th₃P₄; СП *cI27,220*; ПГ *I-43d*)

Сполука	$\delta(R-S)_{\min}$, нм	$\delta(R-S)_{\max}$, нм	$\Delta\delta(R-S) \cdot 10^3$, нм
γ -La ₂ S ₃	0,2930 (КЧ = 8)	0,3118 (КЧ = 8)	18,78
β -Ce ₂ S ₃	0,2900 (КЧ = 8)	0,3094 (КЧ = 8)	19,34
γ -Pr ₂ S ₃	0,2870 (КЧ = 8)	0,3073 (КЧ = 8)	20,32
γ -Nd ₂ S ₃	0,2851 (КЧ = 8)	0,3059 (КЧ = 8)	20,74
β -Sm ₂ S ₃	0,2818 (КЧ = 8)	0,3036 (КЧ = 8)	21,84
β -Gd ₂ S ₃	0,2793 (КЧ = 8)	0,3018 (КЧ = 8)	22,57
Tb ₂ S ₃	0,2777 (КЧ = 8)	0,3012 (КЧ = 8)	23,55
Dy ₂ S ₃	0,2762 (КЧ = 8)	0,2996 (КЧ = 8)	23,44
Y ₂ S ₃	0,2748 (КЧ = 8)	0,2996 (КЧ = 8)	23,42
γ -Ho ₂ S ₃	0,2748 (КЧ = 8)	0,2981 (КЧ = 8)	23,32
Er ₂ S ₃	0,2741 (КЧ = 8)	0,2973 (КЧ = 8)	23,25
Tm ₂ S ₃	0,2734 (КЧ = 8)	0,2966 (КЧ = 8)	23,19

Таблиця В.5

Міжатомні відстані $\delta(R-Se)$ у структурі сполук
 R_2Se_3 (R – PЗМ), (СТ Th₃P₄; СП *cI27,220*; ПГ *I-43d*)

Сполука	$\delta(R-Se)_{\min}$, нм	$\delta(R-Se)_{\max}$, нм	$\Delta\delta(R-Se) \cdot 10^3$, нм
La ₂ Se ₃	0,3043 (КЧ = 8)	0,3227 (КЧ = 8)	18,45
Ce ₂ Se ₃	0,3016 (КЧ = 8)	0,3203 (КЧ = 8)	18,73
Pr ₂ Se ₃	0,2991 (КЧ = 8)	0,3183 (КЧ = 8)	19,19
Nd ₂ Se ₃	0,2965 (КЧ = 8)	0,3170 (КЧ = 8)	20,56
β -Sm ₂ Se ₃	0,2958 (КЧ = 8)	0,3178 (КЧ = 8)	22,05
β -Gd ₂ Se ₃	0,2909 (КЧ = 8)	0,3132 (КЧ = 8)	22,34
β -Tb ₂ Se ₃	0,2905 (КЧ = 8)	0,3107 (КЧ = 8)	20,15
β -Dy ₂ Se ₃	0,2877 (КЧ = 8)	0,3098 (КЧ = 8)	22,09
Y ₂ Se ₃	0,2893 (КЧ = 8)	0,3109 (КЧ = 8)	21,57
Ho ₂ Se ₃	0,2884 (КЧ = 8)	0,3084 (КЧ = 8)	20,00
β -Er ₂ Se ₃	0,2873 (КЧ = 8)	0,3072 (КЧ = 8)	19,94
Tm ₂ Se ₃	0,2880 (КЧ = 8)	0,3079 (КЧ = 8)	19,96

Таблиця В.6

Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ у структурі сполук
 R_2S_3 (R – PЗМ), (СТ α -La₂S₃; СП *oP20,62*; ПГ *Pnma*)

Сполука	$\delta(R-S)_{\min}$, нм	$\delta(R-S)_{\max}$, нм	$\Delta\delta(R-S) \cdot 10^3$, нм
α -La ₂ S ₃	0,2914 (КЧ = 7)	0,3087 (КЧ = 7)	17,26
	0,2910 (КЧ = 8)	0,3167 (КЧ = 8)	25,62
α -Ce ₂ S ₃	0,2850 (КЧ = 7)	0,3040 (КЧ = 7)	19,01
	0,2850 (КЧ = 8)	0,3135 (КЧ = 8)	28,56

Сполука	$\delta(R-S)_{\min}$, нм	$\delta(R-S)_{\max}$, нм	$\Delta\delta(R-S) \cdot 10^3$, нм
$\beta\text{-Pr}_2\text{S}_3$	0,2837 (КЧ = 7)	0,3011 (КЧ = 7)	17,42
	0,2832 (КЧ = 8)	0,31280 (КЧ = 8)	29,64
$\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$	0,2805 (КЧ = 7)	0,2964 (КЧ = 7)	15,87
	0,2796 (КЧ = 8)	0,3068 (КЧ = 8)	27,17
$\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$	0,2780 (КЧ = 7)	0,2948 (КЧ = 7)	16,81
	0,2778 (КЧ = 8)	0,3074 (КЧ = 8)	29,61
$\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$	0,2758 (КЧ = 7)	0,2927 (КЧ = 7)	16,91
	0,2757 (КЧ = 8)	0,3059 (КЧ = 8)	30,20
$\beta\text{-Tb}_2\text{S}_3$	0,2742 (КЧ = 7)	0,2919 (КЧ = 7)	17,63
	0,2741 (КЧ = 8)	0,3051 (КЧ = 8)	30,98
$\beta\text{-Dy}_2\text{S}_3$	0,2719 (КЧ = 7)	0,2886 (КЧ = 7)	16,72
	0,2732 (КЧ = 8)	0,3057 (КЧ = 8)	32,52

Таблиця В.7

Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ у структурі сполук R_2S_3 (R – PЗМ), (СТ Tm_2S_3 ; СП $mP20,11$; ПГ $P2_1/m$)

Сполука	$\delta(R-S)_{\min}$, нм	$\delta(R-S)_{\max}$, нм	$\Delta\delta(R-S) \cdot 10^3$, нм
Er_2S_3	0,2632 (КЧ = 6)	0,2748 (КЧ = 6)	11,65
	0,2661 (КЧ = 7)	0,2900 (КЧ = 7)	23,89
	0,2785 (КЧ = 8)	0,2981 (КЧ = 8)	19,63
Tm_2S_3	0,2585 (КЧ = 6)	0,2724 (КЧ = 6)	13,98
	0,2637 (КЧ = 7)	0,2847 (КЧ = 7)	21,01
	0,2880 (КЧ = 8)	0,2998 (КЧ = 8)	11,76

Таблиця В.8

Міжатомні відстані $\delta(R-Se)$ у структурі сполук R_2Se_3 (R – Y, Ho, Er, Tm), (СТ Sc_2S_3 ; ПГ $Fddd$)

Сполука	$\delta(R-Se)_{\min}$, нм	$\delta(R-Se)_{\max}$, нм	$\Delta\delta(R-Se) \cdot 10^3$, нм
Y_2Se_3	0,2842 (КЧ = 6)	0,2887 (КЧ = 6)	4,55
Ho_2Se_3	0,2831 (КЧ = 6)	0,2870 (КЧ = 6)	3,82
$\alpha\text{-Er}_2\text{Se}_3$	0,2819 (КЧ = 6)	0,2861 (КЧ = 6)	4,18
Tm_2Se_3	0,2805 (КЧ = 6)	0,2828 (КЧ = 6)	2,33

Таблиця В.9

Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ у структурі сполук R_2S_3 (R – PЗМ)

R	КЧ	ПГ (№ ПГ)	Сингонія	СТ	Діапазон $\delta(R-S)$, нм
La	7	$Pnma$ (62)	ромбічна	$\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$	0,2914 – 0,3087
	8	$Pnma$ (62)	ромбічна	$\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$	0,2910 – 0,3167
	8	$I-43d$ (220)	кубічна	Th_3P_4	0,2930 – 0,3118
Ce	7	$Pnma$ (62)	ромбічна	$\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$	0,2850 – 0,3040
	8	$Pnma$ (62)	ромбічна	$\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$	0,2850 – 0,3135

R	КЧ	ПГ (№ ПГ)	Сингонія	СТ	Діапазон $\delta(R-S)$, нм
	8	<i>I-43d</i> (220)	кубічна	Th ₃ P ₄	0,2900 – 0,3094
Pr	7	<i>Pnma</i> (62)	ромбічна	α -La ₂ S ₃	0,2837 – 0,3011
	8	<i>Pnma</i> (62)	ромбічна	α -La ₂ S ₃	0,2832 – 0,3128
	8	<i>I-43d</i> (220)	кубічна	Th ₃ P ₄	0,2870 – 0,3073
Nd	7	<i>Pnma</i> (62)	ромбічна	α -La ₂ S ₃	0,2805 – 0,2964
	8	<i>Pnma</i> (62)	ромбічна	α -La ₂ S ₃	0,2796 – 0,3068
	8	<i>I-43d</i> (220)	кубічна	Th ₃ P ₄	0,2851 – 0,3059
Sm	7	<i>Pnma</i> (62)	ромбічна	α -La ₂ S ₃	0,2780 – 0,2948
	8	<i>Pnma</i> (62)	ромбічна	α -La ₂ S ₃	0,2778 – 0,3074
	8	<i>I-43d</i> (220)	кубічна	Th ₃ P ₄	0,2818 – 0,3036
Gd	7	<i>Pnma</i> (62)	ромбічна	U ₂ S ₃	0,2772 – 0,2827
	7	<i>Pnma</i> (62)	ромбічна	α -La ₂ S ₃	0,2758 – 0,2927
	8	<i>Pnma</i> (62)	ромбічна	α -La ₂ S ₃	0,2757 – 0,3059
	8	<i>Pnma</i> (62)	кубічна	Th ₃ P ₄	0,2793 – 0,3018
Tb	7	<i>Pnma</i> (62)	ромбічна	U ₂ S ₃	0,2756 – 0,2810
	7	<i>Pnma</i> (62)	ромбічна	α -La ₂ S ₃	0,2742 – 0,2919
	8	<i>Pnma</i> (62)	ромбічна	α -La ₂ S ₃	0,2741 – 0,3051
	8	<i>I-43d</i> (220)	кубічна	Th ₃ P ₄	0,2777 – 0,3012
Dy	7	<i>Pnma</i> (62)	ромбічна	U ₂ S ₃	0,2739 – 0,2792
	7	<i>Pnma</i> (62)	ромбічна	α -La ₂ S ₃	0,2719 – 0,2886
	8	<i>Pnma</i> (62)	ромбічна	α -La ₂ S ₃	0,2732 – 0,3057
	8	<i>I-43d</i> (220)	кубічна	Th ₃ P ₄	0,2762 – 0,2996
Y	6	<i>P2₁/m</i> (11)	моноклінна	Ho ₂ S ₃	0,2626 – 0,2819
	7	<i>P2₁/m</i> (11)	моноклінна	Ho ₂ S ₃	0,2718 – 0,2986
	7	<i>Pnma</i> (62)	ромбічна	U ₂ S ₃	0,2595 – 0,3003
	8	<i>I-43d</i> (220)	кубічна	Th ₃ P ₄	0,2748 – 0,2996
Ho	6	<i>P2₁/m</i> (11)	моноклінна	Ho ₂ S ₃	0,2607 – 0,2819
	7	<i>P2₁/m</i> (11)	моноклінна	Ho ₂ S ₃	0,2682 – 0,2918
	7	<i>Pnma</i> (62)	ромбічна	U ₂ S ₃	0,2592 – 0,2991
	8	<i>I-43d</i> (220)	кубічна	Th ₃ P ₄	0,2748 – 0,2981
Er	6	<i>P2₁/m</i> (11)	моноклінна	F-Tm ₂ S ₃	0,2632 – 0,2748
	6	<i>P2₁/m</i> (11)	моноклінна	Ho ₂ S ₃	0,2609 – 0,2798
	7	<i>P2₁/m</i> (11)	моноклінна	F-Tm ₂ S ₃	0,2661 – 0,2990
	7	<i>P2₁/m</i> (11)	моноклінна	Ho ₂ S ₃	0,2707 – 0,2942
	7	<i>Pnma</i> (62)	ромбічна	U ₂ S ₃	0,2793 – 0,2826
	8	<i>P2₁/m</i> (11)	моноклінна	F-Tm ₂ S ₃	0,2785 – 0,2981
	8	<i>I-43d</i> (220)	кубічна	Th ₃ P ₄	0,2741 – 0,2973
Tm	6	<i>P2₁/m</i> (11)	моноклінна	F-Tm ₂ S ₃	0,2585 – 0,2724
	6	<i>P2₁/m</i> (11)	моноклінна	Ho ₂ S ₃	0,2594 – 0,2783
	6	<i>R-3c</i> (167)	тригональна	Al ₂ O ₃	0,2660 – 0,2743
	6	<i>Ia-3</i> (206)	кубічна	Mn ₂ O ₃	0,2686 – 0,2710

R	КЧ	ПГ (№ ПГ)	Сингонія	СТ	Діапазон $\delta(R-S)$, нм
	7	$P2_1/m$ (11)	моноклінна	$F-Tm_2S_3$	0,2637 – 0,2847
	7	$P2_1/m$ (11)	моноклінна	Ho_2S_3	0,2700 – 0,2925
	7	$Pnma$ (62)	ромбічна	U_2S_3	0,2686 – 0,2796
	8	$P2_1/m$ (11)	моноклінна	$F-Tm_2S_3$	0,2880 – 0,2998
	8	$I-43d$ (220)	кубічна	Th_3P_4	0,2734 – 0,2966

Таблиця В.10

Міжатомні відстані $\delta(R-Se)$ у структурі сполук R_2Se_3 (R – РЗМ)

R	КЧ	ПГ (№ ПГ)	Сингонія	СТ	Діапазон $\delta(R-S)$, нм
La	8	$I-43d$ (220)	кубічна	Th_3P_4	0,3043 – 0,3227
Ce	8	$I-43d$ (220)	кубічна	Th_3P_4	0,3016 – 0,3203
Pr	8	$I-43d$ (220)	кубічна	Th_3P_4	0,2991 – 0,3183
Nd	8	$I-43d$ (220)	кубічна	Th_3P_4	0,2965 – 0,3170
Sm	7	$Pnma$ (62)	ромбічна	U_2S_3	0,2911 – 0,2969
	8	$I-43d$ (220)	кубічна	Th_3P_4	0,2957 – 0,3178
Gd	7	$Pnma$ (62)	ромбічна	U_2S_3	0,2898 – 0,2949
	8	$I-43d$ (220)	кубічна	Th_3P_4	0,2909 – 0,3132
Tb	7	$Pnma$ (62)	ромбічна	U_2S_3	0,2876 – 0,2941
	8	$I-43d$ (220)	кубічна	Th_3P_4	0,2905 – 0,3107
Dy	7	$Pnma$ (62)	ромбічна	U_2S_3	0,2864 – 0,2934
	8	$I-43d$ (220)	кубічна	Th_3P_4	0,2877 – 0,3098
Y	6	$Fddd$ (70)	ромбічна	Sc_2S_3	0,2842 – 0,2887
	8	$I-43d$ (220)	кубічна	Th_3P_4	0,2893 – 0,3109
Ho	6	$Fddd$ (70)	ромбічна	Sc_2S_3	0,2831 – 0,2870
	8	$I-43d$ (220)	кубічна	Th_3P_4	0,2884 – 0,3084
Er	6	$Fddd$ (70)	ромбічна	Sc_2S_3	0,2819 – 0,2861
	8	$I-43d$ (220)	кубічна	Th_3P_4	0,2873 – 0,3072
Tm	6	$Fddd$ (70)	ромбічна	Sc_2S_3	0,2805 – 0,2828
	8	$I-43d$ (220)	кубічна	Th_3P_4	0,2879 – 0,3079

Таблиця В.11

Міжатомні відстані у структурі сполук
 PbX , SiX_2 , GeX_2 і SnX_2 (X – S, Se)

Зв'язок	ПГ (№ ПГ)	СТ	Довжина зв'язку, нм		КЧ _{катиона}
			δ_{min}	δ_{max}	
Pb – S	$Стст$ (63)	TIJ	0,2790	0,3062	7
Pb – S	$Pnma$ (62)	GeS	0,2597	0,3444	6
Pb – S	$Pm-3m$ (221)	CsCl	0,2848	0,2848	8
Pb – S	$Fm-3m$ (225)	NaCl	0,2998	0,2998	6
Pb – S	$Fm-3m$ (225)	BiF_3	0,2572	0,2572	8
Pb – Se	$Pnma$ (62)	GeS	0,2614	0,3541	6
Pb – Se	$Pm-3m$ (221)	CsCl	0,2926	0,2926	8

Зв'язок	ПГ (№ ПГ)	СТ	Довжина зв'язку, нм		КЧ _{катиона}
			δ_{\min}	δ_{\max}	
Pb – Se	<i>Fm-3m</i> (225)	NaCl	0,3112	0,3112	6
Si – S	<i>Ibam</i> (72)	SiS ₂	0,2133	0,2133	4
Si – S	<i>I-42d</i> (122)	ZnCl ₂	0,2131	0,2131	4
Si – S	<i>P-3m1</i> (164)	2H-CdJ ₂	0,2221	0,2221	6
Ge – S	<i>Pc</i> (7)	GeS ₂	0,2170	0,2283	4
Ge – S	<i>P2₁/c</i> (14)	GeS ₂	0,2201	0,2222	4
Ge – S	<i>Fdd2</i> (43)	GeS ₂	0,2022	0,2242	4
Ge – S	<i>I-42d</i> (122)	ZnCl ₂	0,2144	0,2144	4
Ge – S	<i>I4₁/acd</i> (142)	ZnBr ₂	0,2194	0,2225	4
Sn – S	<i>P-3m1</i> (164)	2H-CdJ ₂	0,2568	0,2568	6
Si – Se	<i>Ibam</i> (72)	SiSe ₂	0,2275	0,2275	4
Si – Se	<i>P2₁/c</i> (14)	SiSe ₂	0,2270	0,2361	4
Ge – Se	<i>P2₁/c</i> (14)	GeS ₂	0,2294	0,2326	4
Ge – Se	<i>P-4</i> (81)	GeSe ₂	0,2263	0,2409	4
Ge – Se	<i>I-4</i> (82)	GeSe ₂	0,2349	0,2380	4
Ge – Se	<i>I-42d</i> (122)	ZnCl ₂	0,2359	0,2359	4
Sn – Se	<i>P-3m1</i> (164)	2H-CdJ ₂	0,2682	0,2682	6
Sn – Se	<i>Pnma</i> (62)	PbCl ₂	0,2100	0,2386	6

Таблиця В.12

Міжатомні відстані у структурі сполук
MnS, FeS, CoS і NiS

Зв'язок	ПГ (№ ПГ)	СТ	Довжина зв'язку, нм		КЧ _{катиона}
			δ_{\min}	δ_{\max}	
Mn – S	<i>Pnma</i> (62)	FeAs	0,2185	0,2287	6
Mn – S	<i>P6₃mc</i> (186)	ZnS	0,2414	0,2439	4
Mn – S	<i>F-43m</i> (219)	ZnS	0,2428	0,2428	8
Mn – S	<i>Fm-3m</i> (225)	NaCl	0,2610	0,2610	6
Fe – S	<i>P2₁/c</i> (14)	FeS	0,2170	0,2320	5
			0,2250	0,2430	6
Fe – S	<i>Pnma</i> (62)	MnP	0,2436	0,2502	6
Fe – S	<i>P4/nmm</i> (129)	FeSe	0,2259	0,2259	4
Fe – S	<i>P6₃mc</i> (186)	FeS	0,2301	0,2526	6
Fe – S	<i>P-62c</i> (190)	FeS	0,2359	0,2719	6
Co – S	<i>P6₃/mmc</i> (194)	NiAs	0,2334	0,2334	6
Ni – S	<i>R3m</i> (160)	β -NiS	0,2120	0,2229	5
Ni – S	<i>P6₃/mmc</i> (194)	NiAs	0,2384	0,2384	6
Ni – S	<i>P6₃mc</i> (186)	NiS	0,2330	0,2480	6

Таблиця В.13

Міжатомні відстані $\delta(M-S)$ у структурі сполук
 R_2PbS_4 ($R - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb$), (СТ Th_3P_4 СП $cI28,220$; ПГ $I-43d$)

Сполука	$\delta(M-S)_{min}$, нм	$\delta(M-S)_{max}$, нм	$\Delta\delta(M-S) \cdot 10^3$, нм
La_2PbS_4	0,3031	0,3038	0,633
Ce_2PbS_4	0,3010	0,3016	0,629
Pr_2PbS_4	0,2999	0,3006	0,626
Nd_2PbS_4	0,2985	0,2907	0,624
Sm_2PbS_4	0,2964	0,2970	0,620
Gd_2PbS_4	0,2947	0,2953	0,615
Tb_2PbS_4	0,2934	0,2940	0,612

$M - 67\% R + 33\% Pb$

Таблиця В.14

Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ у структурі сполук
 R_2PbS_4 ($R - Ho, Er, Tm$), (СТ $CaFe_2O_4$; СП $oP28,62$; ПГ $Pnma$)

Сполука	$\delta(R-S)_{min}$, нм	$\delta(R-S)_{max}$, нм	$\Delta\delta(R-S) \cdot 10^3$, нм
Ho_2PbS_4	0,2690	0,2763	7,39
Er_2PbS_4	0,2636	0,2783	14,64
Tm_2PbS_4	0,2578	0,2754	17,72

Таблиця В.15

Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ у структурі сполук
 R_2PbS_4 ($R - Y, Ho, Er, Tm$), (СТ Er_2PbS_4 ; СП $oP120,36$; ПГ $Cmc2_1$)

Сполука	$\delta(R-S)_{min}$, нм	$\delta(R-S)_{max}$, нм	$\Delta\delta(M-S) \cdot 10^3$, нм
Y_2PbS_4	0,2582	0,2916	33,45
Ho_2PbS_4	0,2584	0,2887	30,35
Er_2PbS_4	0,2636	0,2753	17,73
Tm_2PbS_4	0,2519	0,2887	36,82

Таблиця В.16

Міжатомні відстані $\delta(R-S)$, $\delta(M^*-S)$ і $\delta(M^{**}-S)$ у структурі сполук
 R_2MnS_4 ($R - Tb, Y, Er$), (СТ Y_2MnS_4 ; СП $oC28,36$; ПГ $Cmc2_1$)

Сполука	Зв'язок	δ_{min} , нм	δ_{max} , нм	$\Delta\delta \cdot 10^3$, нм	КЧ
Tb_2MnS_4	M^*-S	0,26126	0,27094	9,68	6
	$M^{**}-S$	0,25729	0,27085	13,56	6
	$Tb-S$	0,27273	0,31014	37,41	7
Y_2MnS_4	M^*-S	0,26231	0,26958	7,27	6
	$M^{**}-S$	0,25832	0,27030	11,98	6
	$Y-S$	0,27108	0,31147	40,39	7
Er_2MnS_4	M^*-S	0,26001	0,26726	7,25	6
	$M^{**}-S$	0,25605	0,26793	11,88	6

Сполука	Зв'язок	δ_{\min} , нм	δ_{\max} , нм	$\Delta\delta \cdot 10^3$, нм	КЧ
	Er-S	0,26872	0,30873	40,01	7

$M^* - 0,5 R + 0,5 Mn$; $M^{**} - 0,5 R + 0,5 Mn$

Таблиця В.17

Міжатомні відстані $\delta(R-X)$, $\delta(M^*-X)$ і $\delta(M^{**}-X)$ у структурі сполук
 R_4MeX_7 ($R - PЗМ$; $Me - Mn, Fe$; $X - S, Se$),
 (СТ Y_5S_7 ; СП $mC24,12$; ПГ $C2/m$)

Сполука	Зв'язок	δ_{\min} , нм	δ_{\max} , нм	$\Delta\delta \cdot 10^3$, нм	КЧ
Dy ₄ MnS ₇	M [*] -S	0,2627	0,2736	10,95	6
	M ^{**} -S	0,2613	0,2740	12,7	6
	Dy-S	0,2727	0,2974	24,66	7
Y ₄ MnS ₇	M [*] -S	0,2625	0,2727	10,16	6
	M ^{**} -S	0,2609	0,2731	12,21	6
	Y-S	0,2717	0,2972	25,45	7
Ho ₄ MnS ₇	M [*] -S	0,2623	0,2726	10,28	6
	M ^{**} -S	0,2610	0,2730	11,91	6
	Ho-S	0,2716	0,2970	25,33	7
Er ₄ MnS ₇	M [*] -S	0,2628	0,2697	6,91	6
	M ^{**} -S	0,2629	0,2719	9,01	6
	Er-S	0,2690	0,2932	24,12	7
Tm ₄ MnS ₇	M [*] -S	0,2603	0,2703	10,00	6
	M ^{**} -S	0,2595	0,2705	11,00	6
	Tm-S	0,2693	0,2948	25,48	7
Dy ₄ FeS ₇	M [*] -S	0,2609	0,2735	12,55	6
	M ^{**} -S	0,2604	0,2735	13,09	6
	Dy-S	0,2725	0,2954	22,97	7
Y ₄ FeS ₇	M [*] -S	0,2627	0,2705	7,81	6
	M ^{**} -S	0,2615	0,2728	11,34	6
	Y-S	0,2708	0,2921	21,31	7
Ho ₄ FeS ₇	M [*] -S	0,2604	0,2714	10,99	6
	M ^{**} -S	0,2583	0,2720	13,66	6
	Ho-S	0,2706	0,2947	24,18	7
Er ₄ FeS ₇	M [*] -S	0,2614	0,2683	6,95	6
	M ^{**} -S	0,2601	0,2709	10,85	6
	Er-S	0,2679	0,2915	23,68	7
Tm ₄ FeS ₇	M [*] -S	0,2592	0,2696	10,44	6
	M ^{**} -S	0,2579	0,2700	12,13	6
	Tm-S	0,2687	0,2934	24,72	7
Dy ₄ MnSe ₇	M [*] -Se	0,2749	0,2845	9,51	6
	M ^{**} -Se	0,2731	0,2850	11,81	6
	Dy-Se	0,2834	0,3113	27,85	7
Dy ₄ FeSe ₇	M [*] -Se	0,2735	0,2834	9,87	6

Сполука	Зв'язок	δ_{\min} , нм	δ_{\max} , нм	$\Delta\delta \cdot 10^3$, нм	КЧ
	M** - Se	0,2711	0,2842	12,99	6
	Dy - Se	0,2824	0,3097	27,16	7
Ho ₄ FeSe ₇	M* - Se	0,2730	0,2819	8,86	6
	M** - Se	0,2710	0,2825	11,43	6
	Ho - Se	0,2809	0,3091	28,16	7

M*, M** – 0,67 R + 0,33 Mn(Fe)

Таблиця В.18

Міжатомні відстані $\delta(R-X)$ і $\delta(M-X)$ у структурі сполук
 R_4MeX_7 (R – PЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni; X – S, Se),
 (СТ Ce₃Al_{1,67}S₇; СП hP24,173; ПГ P6₃)

Сполука	Зв'язок	δ_{\min} , нм	δ_{\max} , нм	$\Delta\delta \cdot 10^3$, нм	КЧ
La ₄ MnS ₇	La1-S	0,2894	0,3273	37,88	8
	La2-S	0,2174	0,2281	10,65	4
	Mn-S	0,2562	0,2600	3,85	6
Ce ₄ MnS ₇	Ce1-S	0,2796	0,3172	37,57	8
	Ce2-S	0,2162	0,2252	9,03	4
	Mn-S	0,2619	0,2807	18,89	6
Pr ₄ MnS ₇	Pr1-S	0,2816	0,3058	24,2	8
	Pr2-S	0,2144	0,2147	0,03	4
	Mn-S	0,2598	0,2635	3,65	6
Nd ₄ MnS ₇	Nd1-S	0,2769	0,3142	37,27	8
	Nd2-S	0,2182	0,2249	0,67	4
	Mn-S	0,2652	0,2745	9,33	6
Gd ₄ MnS ₇	Gd1-S	0,2833	0,3177	34,33	8
	Gd2-S	0,2103	0,2252	14,85	4
	Mn-S	0,2509	0,2546	3,68	6
La ₄ FeS ₇	La1-S	0,2869	0,3124	25,49	8
	La2-S	0,2185	0,2207	2,25	4
	Fe -S	0,2653	0,2653	0	6
Ce ₄ FeS ₇	Ce1-S	0,2795	0,3170	37,56	8
	Ce2-S	0,2161	0,2249	8,84	4
	Fe-S	0,2615	0,2804	18,89	6
Pr ₄ FeS ₇	Pr1-S	0,2825	0,3024	19,89	8
	Pr2-S	0,2166	0,2188	2,16	4
	Fe-S	0,2597	0,2597	0	6
Nd ₄ FeS ₇	Nd1-S	0,2810	0,3008	19,81	8
	Nd2-S	0,2155	0,2177	2,17	4
	Fe-S	0,2584	0,2584	0	6
La ₄ CoS ₇	La1-S	0,2833	0,3215	38,14	8
	La2-S	0,2176	0,2274	9,86	4
	Co-S	0,2640	0,2833	19,27	6

Сполука	Зв'язок	δ_{\min} , нм	δ_{\max} , нм	$\Delta\delta \cdot 10^3$, нм	КЧ
Ce ₄ CoS ₇	Ce1-S	0,2789	0,3164	37,47	8
	Ce2-S	0,2145	0,2249	10,41	4
	Co-S	0,2612	0,2801	18,84	6
Gd ₄ CoS ₇	Gd1-S	0,2597	0,2942	34,44	8
	Gd2-S	0,2088	0,2178	9,04	4
	Co-S	0,2531	0,2698	16,68	6
α -La ₄ NiS ₇	La1-S	0,2835	0,3216	38,17	8
	La2-S	0,2183	0,2268	8,55	4
	Ni-S	0,2637	0,2830	19,31	6

Таблиця В.19

Міжатомні відстані $\delta(M-S)$ у структурі сполук Gd₂MnS₄ і Tm₂MnS₄
(СТ Th₃P₄; СП *cI28,220*; ПГ *I-43d*)

Сполука	Зв'язок	δ_{\min} , нм	δ_{\max} , нм	$\Delta\delta \cdot 10^3$, нм	КЧ
Gd ₂ MnS ₄	M-S	0,2777	0,3019	24,12	8
Tm ₂ MnS ₄	M-S	0,2842	0,2848	0,59	8

M – 0,67 R + 0,33 Mn

Таблиця В.20

Міжатомні відстані $\delta(La-S)$ і $\delta(Fe-S)$ у структурі сполуки La₂Fe₂S₅
(СТ La₂Fe₂S₅; СП *oC36,36*; ПГ *Cmc2₁*)

Сполука	Зв'язок	δ_{\min} , нм	δ_{\max} , нм	$\Delta\delta \cdot 10^3$, нм	КЧ
La ₂ Fe ₂ S ₅	La1-S	0,2889	0,3139	24,99	8
	La2-S	0,2910	0,3138	22,85	8
	Fe1-S	0,2298	0,2374	7,57	4
	Fe2-S	0,2450	0,2672	2,22	6

Таблиця В.21

Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ у структурі сполук
R₂SiS₅ (R – La, Ce, Pr, Nd) і La₂GeS₅

Сполука	$\delta(R-S)_{\min}$, нм	$\delta(R-S)_{\max}$, нм	$\Delta\delta(R-S) \cdot 10^3$, нм
La ₂ SiS ₅	0,2407 (КЧ = 7)	0,2991 (КЧ = 7)	58,39
	0,2586 (КЧ = 8)	0,3161 (КЧ = 8)	57,49
Ce ₂ SiS ₅	0,2388 (КЧ = 7)	0,2966 (КЧ = 7)	57,85
	0,2565 (КЧ = 8)	0,3137 (КЧ = 8)	57,27
Pr ₂ SiS ₅	0,2381 (КЧ = 7)	0,2958 (КЧ = 7)	57,71
	0,2557 (КЧ = 8)	0,3128 (КЧ = 8)	57,11
Nd ₂ SiS ₅	0,2369 (КЧ = 7)	0,2945 (КЧ = 7)	57,56
	0,2544 (КЧ = 8)	0,3116 (КЧ = 8)	57,13
La ₂ GeS ₅	0,2833 (КЧ = 8)	0,3152 (КЧ = 8)	31,92
	0,2894 (КЧ = 9)	0,3324 (КЧ = 9)	42,99

Таблиця В.22

Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ у структурі сполук $R_4Si_3S_{12}$ ($R - Gd, Tb, Dy$)
(СТ $Dy_4Si_3S_{12}$; СП $mP76,14$; ПГ $P2_1/c$)

Сполука	$\delta(R-S)_{\min}$, нм	$\delta(R-S)_{\max}$, нм	$\Delta\delta(R-S) \cdot 10^3$, нм
$Gd_4Si_3S_{12}$	0,2716 (КЧ = 6)	0,2924 (КЧ = 6)	20,78
	0,2715 (КЧ = 7)	0,3100 (КЧ = 7)	38,54
	0,2676 (КЧ = 8)	0,3182 (КЧ = 8)	50,65
$Tb_4Si_3S_{12}$	0,2703 (КЧ = 6)	0,2936 (КЧ = 6)	23,33
	0,2703 (КЧ = 7)	0,3090 (КЧ = 7)	38,67
	0,2670 (КЧ = 8)	0,3175 (КЧ = 8)	50,50
$Dy_4Si_3S_{12}$	0,2696 (КЧ = 6)	0,2887 (КЧ = 6)	19,13
	0,2690 (КЧ = 7)	0,3065 (КЧ = 7)	37,52
	0,2599 (КЧ = 8)	0,3166 (КЧ = 8)	56,71

Таблиця В.23

Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ у структурі $R_4Si_3S_{12}$ ($R - Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$)
(СТ $La_4Ge_3S_{12}$; СП $hR38,161$; ПГ $R3c$)

Сполука	$\delta(R-S)_{\min}$, нм	$\delta(R-S)_{\max}$, нм	$\Delta\delta(R-S) \cdot 10^3$, нм
$Ce_4Si_3S_{12}$	0,2847 (КЧ = 8)	0,3493 (КЧ = 8)	64,56
	0,2876 (КЧ = 9)	0,3369 (КЧ = 9)	49,27
$Pr_4Si_3S_{12}$	0,2822 (КЧ = 8)	0,3473 (КЧ = 8)	65,07
	0,2862 (КЧ = 9)	0,3359 (КЧ = 9)	49,71
$Nd_4Si_3S_{12}$	0,2830 (КЧ = 8)	0,3467 (КЧ = 8)	63,74
	0,2851 (КЧ = 9)	0,3348 (КЧ = 9)	49,76
$Sm_4Si_3S_{12}$	0,2802 (КЧ = 8)	0,3444 (КЧ = 8)	64,21
	0,2834 (КЧ = 9)	0,3335 (КЧ = 9)	50,06
$Gd_4Si_3S_{12}$	0,2790 (КЧ = 8)	0,3427 (КЧ = 8)	63,77
	0,2819 (КЧ = 9)	0,3321 (КЧ = 9)	50,14

Таблиця В.24

Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ у структурі $R_4Ge_3S_{12}$ ($R - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$)
(СТ $La_4Ge_3S_{12}$; СП $hR38,161$; ПГ $R3c$).

Сполука	$\delta(R-S)_{\min}$, нм	$\delta(R-S)_{\max}$, нм	$\Delta\delta(R-S) \cdot 10^3$, нм
$La_4Ge_3S_{12}$	0,2864 (КЧ = 8)	0,3532 (КЧ = 8)	6,68
	0,2907 (КЧ = 9)	0,3380 (КЧ = 9)	47,33
$Ce_4Ge_3S_{12}$	0,2857 (КЧ = 8)	0,3537 (КЧ = 8)	6,81
	0,2893 (КЧ = 9)	0,3373 (КЧ = 9)	48,04
$Pr_4Ge_3S_{12}$	0,2832 (КЧ = 8)	0,3546 (КЧ = 8)	7,15
	0,2835 (КЧ = 9)	0,3409 (КЧ = 9)	57,32
$Nd_4Ge_3S_{12}$	0,2832 (КЧ = 8)	0,3553 (КЧ = 8)	7,21
	0,2861 (КЧ = 9)	0,3360 (КЧ = 9)	49,93
$Sm_4Ge_3S_{12}$	0,2825 (КЧ = 8)	0,3535 (КЧ = 6)	7,10
	0,2851 (КЧ = 9)	0,3351 (КЧ = 9)	49,96

Сполука	$\delta(R-S)_{\min}$, нм	$\delta(R-S)_{\max}$, нм	$\Delta\delta(R-S) \cdot 10^3$, нм
Gd ₄ Ge ₃ S ₁₂	0,2810 (КЧ = 7)	0,3516 (КЧ = 8)	7,06
	0,2835 (КЧ = 9)	0,3333 (КЧ = 9)	49,84

Таблиця В.25

Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ у структурі сполук R₆Si₄S₁₇ (R – Ce, Pr, Nd, Sm)
(СТ Ce₆Si₄S₁₇; СП *aP54,2*; ПГ *P-1*)

Сполука	$\delta(R-S)_{\min}$, нм	$\delta(R-S)_{\max}$, нм	$\Delta\delta(R-S) \cdot 10^3$, нм
Ce ₆ Si ₄ S ₁₇	0,2839 (КЧ = 7)	0,3046 (КЧ = 7)	20,70
	0,2870 (КЧ = 8)	0,3234 (КЧ = 8)	36,40
	0,2885 (КЧ = 9)	0,3297 (КЧ = 9)	41,20
Pr ₆ Si ₄ S ₁₇	0,2817 (КЧ = 7)	0,3025 (КЧ = 7)	20,80
	0,2763 (КЧ = 8)	0,3323 (КЧ = 8)	56,00
	0,2862 (КЧ = 9)	0,3266 (КЧ = 9)	40,40
Nd ₆ Si ₄ S ₁₇	0,2805 (КЧ = 7)	0,3003 (КЧ = 7)	19,80
	0,2751 (КЧ = 8)	0,3302 (КЧ = 8)	55,10
	0,2852 (КЧ = 9)	0,3250 (КЧ = 9)	39,80
Sm ₆ Si ₄ S ₁₇	0,2767 (КЧ = 7)	0,2952 (КЧ = 7)	18,50
	0,2730 (КЧ = 8)	0,3237 (КЧ = 8)	50,70
	0,2820 (КЧ = 9)	0,3221 (КЧ = 9)	40,10

Таблиця В.26

Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ у структурі сполук R₂SnS₅
(R – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy) (СТ La₂SnS₅; СП *oP16,55*; ПГ *Pbam*)

Сполука	$\delta(R-S)_{\min}$, нм	$\delta(R-S)_{\max}$, нм	$\Delta\delta(R-S) \cdot 10^3$, нм
La ₂ SnS ₅	0,2818 (КЧ = 9)	0,3277 (КЧ = 9)	45,86
Ce ₂ SnS ₅	0,2801 (КЧ = 9)	0,3269 (КЧ = 9)	46,77
Pr ₂ SnS ₅	0,2788 (КЧ = 9)	0,3351 (КЧ = 9)	56,38
Nd ₂ SnS ₅	0,2777 (КЧ = 9)	0,3409 (КЧ = 9)	63,19
Sm ₂ SnS ₅	0,2765 (КЧ = 9)	0,3593 (КЧ = 9)	82,71
Gd ₂ SnS ₅	0,2744 (КЧ = 9)	0,3719 (КЧ = 9)	97,51
Tb ₂ SnS ₅	0,2733 (КЧ = 9)	0,3756 (КЧ = 9)	102,27
Dy ₂ SnS ₅	0,2736 (КЧ = 9)	0,3560 (КЧ = 9)	82,41

Таблиця В.27

Міжатомні відстані $\delta(Pb-X)$ у структурі сполук
Pb₂D^{IV}X₄ і PbD^{IV}X₃ (D^{IV} – Si, Ge; X – S, Se)

Сполука	СТ (ПГ)	$\delta(Pb-X)$, нм		КЧ
		min	max	
Pb ₂ SiS ₄	Pb ₂ SiS ₄ (<i>P2₁/c</i>)	0,2798	0,3350	7
Pb ₂ SiSe ₄	Pb ₂ SiSe ₄ (<i>P2₁/c</i>)	0,2875	0,3461	7
НТМ-Pb ₂ GeS ₄	Pb ₂ GeS ₄ (<i>P2₁/c</i>)	0,2810	0,3287	6
		0,2833	0,3374	7

Сполука	СТ (ПГ)	$\delta(\text{Pb-X}), \text{нм}$		КЧ
		min	max	
PbGeS ₃	PbGeS ₃ (<i>P2₁/c</i>)	0,2736	0,3469	6
BTM-Pb ₂ GeS ₄	Pb ₂ GeS ₄ (<i>I4-3d</i>)	0,2855	0,3264	6
Pb ₂ GeSe ₄	Pb ₂ GeS ₄ (<i>I4-3d</i>)	0,2952	0,3506	6
PbSnS ₃	[NH ₄]CdCl ₃ (<i>Pnma</i>)	0,2781	0,3463	8

Таблиця В.28

Міжатомні відстані $\delta(\text{D}^{\text{IV}} - \text{X})$ у структурі сполук
Pb₂D^{IV}X₄ і PbD^{IV}X₃ (D^{IV} – Si, Ge; X – S, Se)

Сполука	СТ (ПГ)	$\delta(\text{D}^{\text{IV}}-\text{X}), \text{нм}$		КЧ
		min	max	
Pb ₂ SiS ₄	Pb ₂ SiS ₄ (<i>P2₁/c</i>)	0,2099	0,2107	4
Pb ₂ SiSe ₄	Pb ₂ SiS ₄ (<i>P2₁/c</i>)	0,2254	0,2282	4
HTM-Pb ₂ GeS ₄	Pb ₂ GeS ₄ (<i>P2₁/c</i>)	0,2185	0,2222	4
PbGeS ₃	PbGeS ₃ (<i>P2₁/c</i>)	0,2174	0,2253	4
BTM-Pb ₂ GeS ₄	Pb ₂ GeS ₄ (<i>I4-3d</i>)	0,2210	0,2247	4
Pb ₂ GeSe ₄	Pb ₂ GeS ₄ (<i>I4-3d</i>)	0,2285	0,2323	4
PbSnS ₃	[NH ₄]CdCl ₃ (<i>Pnma</i>)	0,2470	0,2600	6

Таблиця В.29

Міжатомні відстані $\delta(\text{Me-X})$ у структурі сполук
Me₂D^{IV}S₄ (Me – Mn, Fe; D^{IV} – Ge, Sn)

Сполука	СТ (ПГ)	$\delta(\text{Me-X}), \text{нм}$		КЧ
		min	max	
Mn ₂ GeS ₄	Mg ₂ SiO ₄ (<i>Pnma</i>)	0,2543	0,2668	6
Fe ₂ GeS ₄	Mg ₂ SiO ₄ (<i>Pnma</i>)	0,2449	0,2629	6
Fe ₂ SnS ₄	Fe ₂ SnS ₄ (<i>I4₁/a</i>)	0,2525	0,2532	6

Таблиця В.30

Міжатомні відстані $\delta(\text{D}^{\text{IV}}-\text{X})$ у структурі сполук
Me₂D^{IV}S₄ (Me – Mn, Fe; D^{IV} – Ge, Sn)

Сполука	СТ (ПГ)	$\delta(\text{D}^{\text{IV}}-\text{X}), \text{нм}$		КЧ
		min	max	
Mn ₂ GeS ₄	Mg ₂ SiO ₄ (<i>Pnma</i>)	0,2182	0,2229	4
Fe ₂ GeS ₄	Mg ₂ SiO ₄ (<i>Pnma</i>)	0,2195	0,2231	4
Fe ₂ SnS ₄	Fe ₂ SnS ₄ (<i>I4₁/a</i>)	0,2336	0,2336	4

Таблиця В.31

Міжатомні відстані у структурі сполуки Fe_2SnS_4
(СП $tI28,88$; ПГ $I4_1/a$)

Сполука	Зв'язок	δ_{\min} , нм	δ_{\max} , нм	КЧ
Fe_2SnS_4	Fe-S	0,2336	0,2336	4
	M-S	0,2525	0,2532	6
	$M = 0,5 \text{ Fe} + 0,5 \text{ Sn}$			

Таблиця В.32

Міжатомні відстані $\delta(\text{R-S})$ і $\delta(\text{R}'\text{-S})$ у структурі сполук
 $\text{RR}'\text{S}_3$ (R, R' – РЗМ), (СТ CeTmS_3 ; СП $mP40,11$; ПГ $P2_1/m$)

Сполука	Зв'язок	δ_{\min} , нм	δ_{\max} , нм	$\Delta\delta \cdot 10^3$, нм	КЧ
LaYS_3	La-S	0,2792	0,3437	64,52	8
	Y-S	0,2532	0,2781	24,90	6
	Y-S	0,2698	0,2950	25,14	7
LaHoS_3	La-S	0,2775	0,3395	62,02	8
	Ho-S	0,2502	0,2795	29,23	6
	Ho-S	0,2687	0,2975	28,80	7
LaTmS_3	La-S	0,2824	0,3466	64,20	8
	Tm-S	0,2551	0,2794	24,23	6
	Tm-S	0,2715	0,2964	24,86	7
CeDyS_3	Ce-S	0,2916	0,3421	50,42	8
	Dy-S	0,2520	0,2799	27,88	6
	Dy-S	0,2698	0,2981	28,29	7
CeHoS_3	Ce-S	0,2903	0,3409	50,64	8
	Ho-S	0,2511	0,2785	27,39	6
	Ho-S	0,2689	0,2960	27,02	7
CeErS_3	Ce-S	0,2908	0,3425	51,72	8
	Er-S	0,2523	0,2788	26,57	6
	Er-S	0,2693	0,2972	27,29	7
CeTmS_3	Ce-S	0,2903	0,3430	52,70	8
	Tm-S	0,2540	0,2783	24,29	6
	Tm-S	0,2694	0,2952	25,82	7
PrErS_3	Pr-S	0,2906	0,3435	52,85	8
	Er-S	0,2530	0,2786	25,60	6
	Er-S	0,2699	0,2958	25,90	7
PrTmS_3	Pr-S	0,2893	0,3423	52,96	8
	Tm-S	0,2521	0,2773	25,23	6
	Tm-S	0,2687	0,2948	26,12	7
NdTmS_3	Nd-S	0,2884	0,3404	51,98	8
	Tm-S	0,2508	0,2767	25,89	6
	Tm-S	0,2676	0,2943	26,72	7

Таблиця В.33

Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ і $\delta(R'-S)$ у структурі сполук
 $R_3R'S_6$ (R, R'-PЗМ), (СТ Tm₂S₃; СП *mP20,11*; ПГ *P2₁/m*)

Сполука	Зв'язок	δ_{\min} , нм	δ_{\max} , нм	$\Delta\delta \cdot 10^3$, нм	КЧ
Y ₃ CeS ₆	Y-S	0,2668	0,2951	28,25	7
	Y-S	0,2584	0,2795	21,13	6
	Ce-S	0,2903	0,3094	19,17	8
Y ₃ PrS ₆	Y-S	0,2661	0,2967	30,64	7
	Y-S	0,2592	0,2796	20,43	6
	Pr-S	0,2872	0,3076	20,32	8
Y ₃ NdS ₆	Y-S	0,2623	0,2964	34,13	7
	Y-S	0,2587	0,2794	20,66	6
	Nd-S	0,2867	0,3073	20,53	8
Ho ₃ LaS ₆	Ho-S	0,2666	0,2950	28,38	7
	Ho-S	0,2579	0,2795	21,64	6
	La-S	0,2897	0,3093	19,67	8
Ho ₃ CeS ₆	Ho-S	0,2658	0,2938	27,98	7
	Ho-S	0,2575	0,2783	20,87	6
	Ce-S	0,2892	0,3081	18,93	8
Ho ₃ PrS ₆	Ho-S	0,2651	0,2955	30,38	7
	Ho-S	0,2580	0,2785	20,56	6
	Pr-S	0,2859	0,3063	20,47	8
Ho ₃ NdS ₆	Ho-S	0,2642	0,2967	32,5	7
	Ho-S	0,2582	0,2796	21,31	6
	Nd-S	0,2850	0,3035	18,48	8
Er ₃ LaS ₆	Er-S	0,2642	0,2972	32,97	7
	Er-S	0,2583	0,2800	21,75	6
	La-S	0,2850	0,3040	18,92	8
Er ₃ CeS ₆	Er-S	0,2656	0,2929	27,26	7
	Er-S	0,2563	0,2776	21,28	6
	Ce-S	0,2879	0,3072	19,32	8
Er ₃ PrS ₆	Er-S	0,2640	0,2960	32,07	7
	Er-S	0,2574	0,2791	21,71	6
	Pr-S	0,2840	0,3028	18,78	8
Er ₃ NdS ₆	Er-S	0,2635	0,2955	32,05	7
	Er-S	0,2569	0,2787	21,66	6
	Nd-S	0,2835	0,3023	18,78	8
Er ₃ SmS ₆	Er-S	0,2684	0,2909	22,50	7
	Er-S	0,2637	0,2750	11,35	6
	Sm-S	0,2833	0,3001	16,80	8
Tm ₃ LaS ₆	Tm-S	0,2649	0,2926	27,68	7
	Tm-S	0,2557	0,2774	21,70	6
	La-S	0,2871	0,3069	19,74	8

Сполука	Зв'язок	δ_{\min} , нм	δ_{\max} , нм	$\Delta\delta \cdot 10^3$, нм	КЧ
Tm ₃ CeS ₆	Tm-S	0,2644	0,2916	27,17	7
	Tm-S	0,2555	0,2763	20,82	6
	Ce-S	0,2869	0,3058	18,91	8
Tm ₃ PrS ₆	Tm-S	0,2634	0,2930	29,63	7
	Tm-S	0,2560	0,2763	20,25	6
	Pr-S	0,2827	0,3038	21,15	8
Tm ₃ NdS ₆	Tm-S	0,2632	0,2923	29,09	7
	Tm-S	0,2555	0,2755	20,05	6
	Nd-S	0,2831	0,3031	20,00	8

Таблиця В.34

Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ і $\delta(R'-S)$ у структурі сполук
RR'S₃ (R, R' – PЗМ), (СТ CeErS₃; ПГ *Pnma*)

Сполука	Зв'язок	δ_{\min} , нм	δ_{\max} , нм	$\Delta\delta \cdot 10^3$, нм	КЧ
LaErS ₃	La-S	0,2885	0,3825	94,05	9
	La-S	0,2862	0,3036	17,37	8
	Er-S	0,2716	0,2837	12,09	7
	Er-S	0,2643	0,2815	17,2	6
LaTmS ₃	La-S	0,2885	0,3813	92,76	9
	La-S	0,2858	0,3034	17,61	8
	Tm-S	0,2697	0,2825	12,84	7
	Tm-S	0,2635	0,2797	16,14	6
CeErS ₃	Ce-S	0,2862	0,3803	94,14	9
	Ce-S	0,2843	0,3015	17,11	8
	Er-S	0,2720	0,2822	10,24	7
	Er-S	0,2630	0,2816	18,55	6
CeTmS ₃	Ce-S	0,2863	0,3781	91,74	9
	Ce-S	0,2845	0,3013	16,78	8
	Tm-S	0,2713	0,2822	10,93	7
	Tm-S	0,2624	0,2806	18,18	6

Таблиця В.35

Міжатомні відстані $\delta(R-S)$ і $\delta(R'-S)$ у структурі сполуки CeDyS₃
(СТ La₂S₃; СП *oP20,62*; ПГ *Pnma*)

Сполука	Зв'язок	δ_{\min} , нм	δ_{\max} , нм	$\Delta\delta \cdot 10^3$, нм	КЧ
CeDyS ₃	Ce-S	0,2777	0,3071	29,39	8
	Dy-S	0,2739	0,2907	16,85	7

ДОДАТОК Г

Приклади порівняння порошкограм досліджених сплавів з еталонними порошкограмами (розрахованими) та між собою

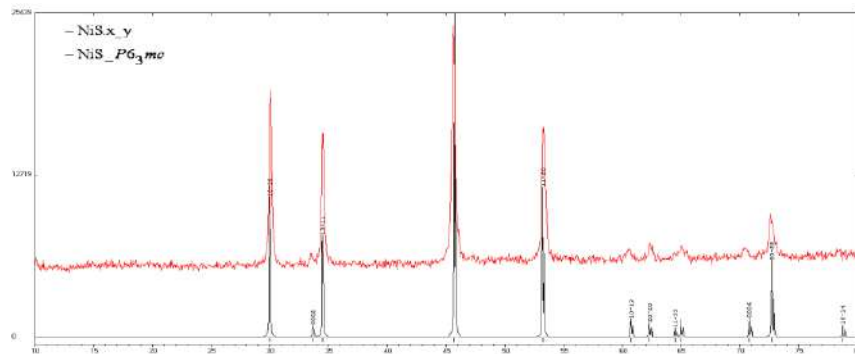


Рис. Г.1. Експериментальний (верхній) та розрахований (нижній) профілі порошкограми сполуки NiS (НТР-модифікація, СП hP4;194)

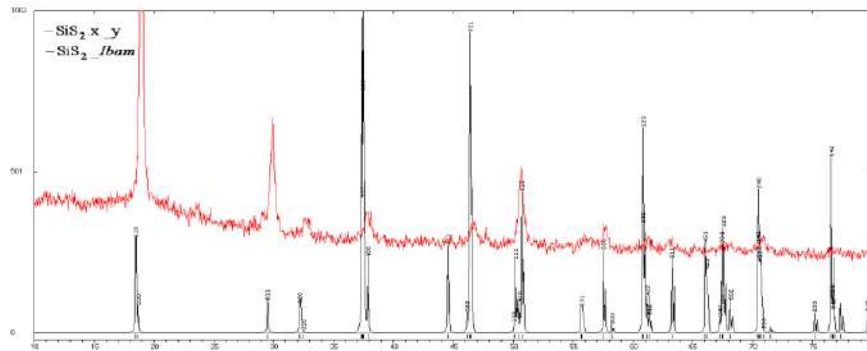


Рис. Г.2. Експериментальний (верхній) та розрахований (нижній) профілі порошкограми сполуки SiS₂ (СП oI12;72)

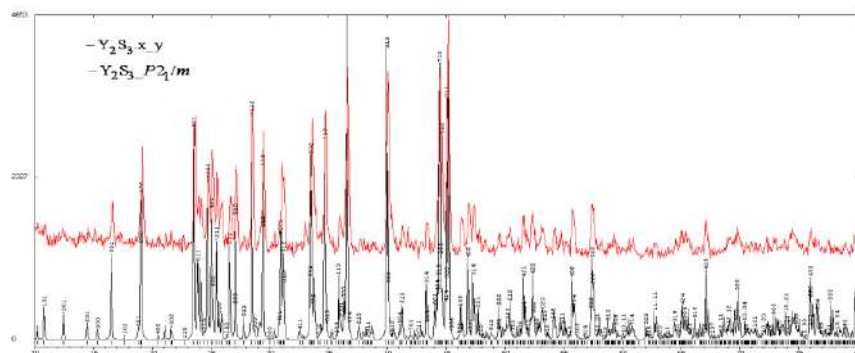


Рис. Г.3. Експериментальний (верхній) та розрахований (нижній) профілі порошкограми сполуки Y₂S₃ (СП mP30;11)

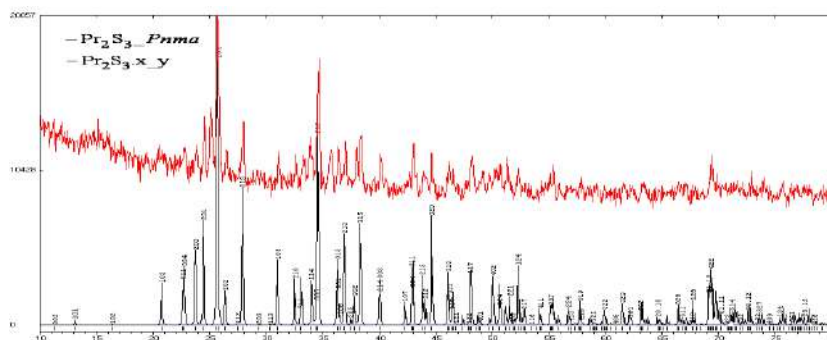


Рис. Г.4. Експериментальний (верхній) та розрахований (нижній) профілі порошкограми сполуки Pr_2S_3 (СП $oP20;62$)

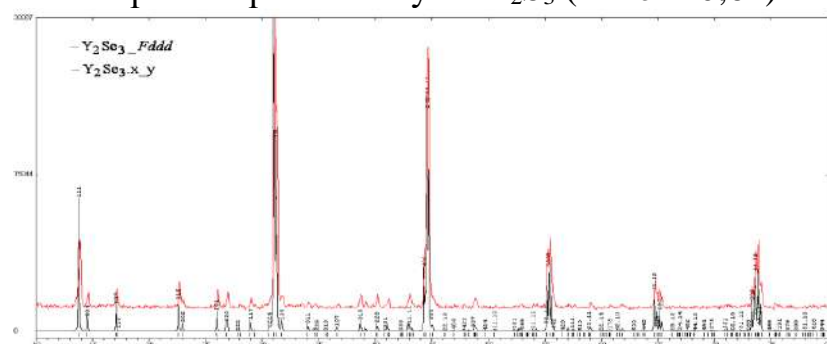


Рис. Г.5. Експериментальний (верхній) та розрахований (нижній) профілі порошкограми сполуки Y_2Se_3 (СП $oF80;70$)

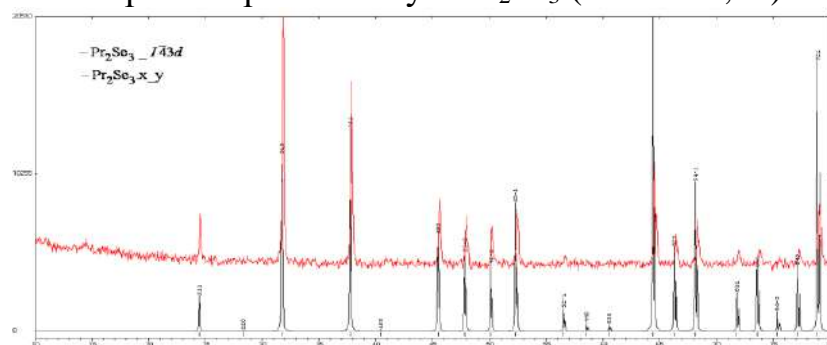


Рис. Г.6. Експериментальний (верхній) та розрахований (нижній) профілі порошкограми сполуки Pr_2Se_3 (СП $cI27;220$)

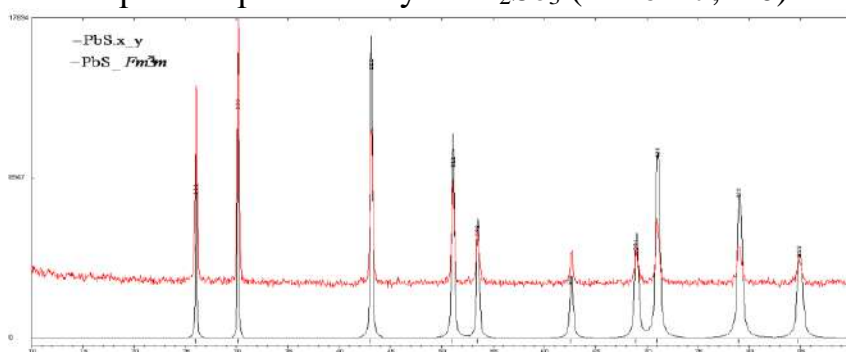


Рис. Г.7. Експериментальний (верхній) та розрахований (нижній) профілі порошкограми сполуки PbS (СП $cF8;225$)

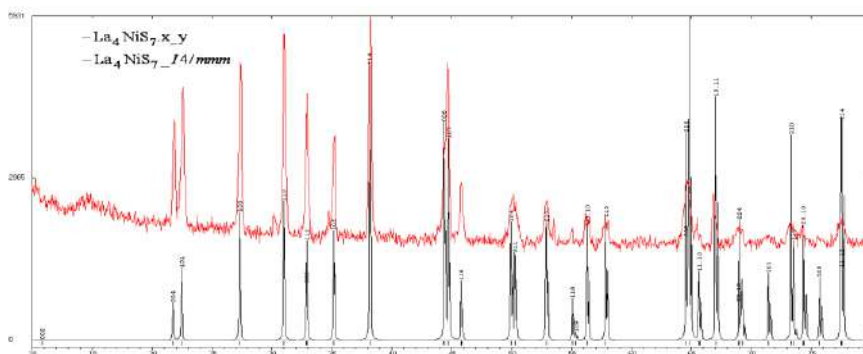


Рис. Г.8. Експериментальний (верхній) та розрахований (нижній) профілі порошкограми сполуки La_4NiS_7 (СП $hP24;173$)

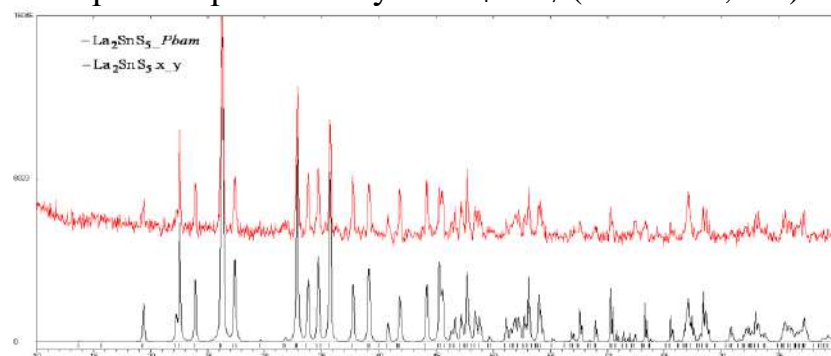


Рис. Г.9. Експериментальний (верхній) та розрахований (нижній) профілі порошкограми сполуки La_2SnS_5 (СП $oP16;55$)

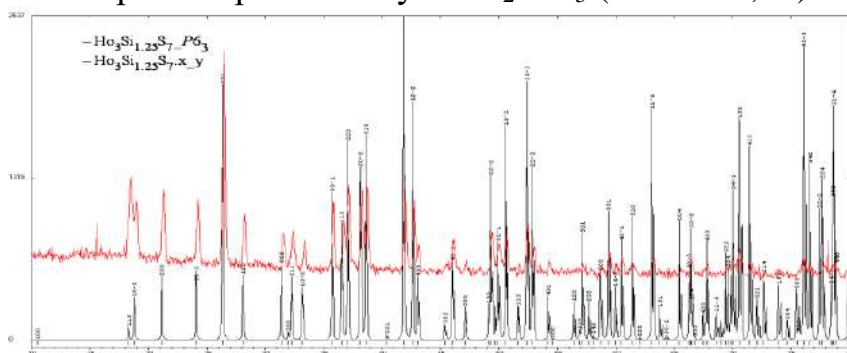


Рис. Г.10. Експериментальний (верхній) та розрахований (нижній) профілі порошкограми сполуки $\text{Ho}_3\text{Si}_{1.25}\text{S}_7$ (СП $hP23;173$)

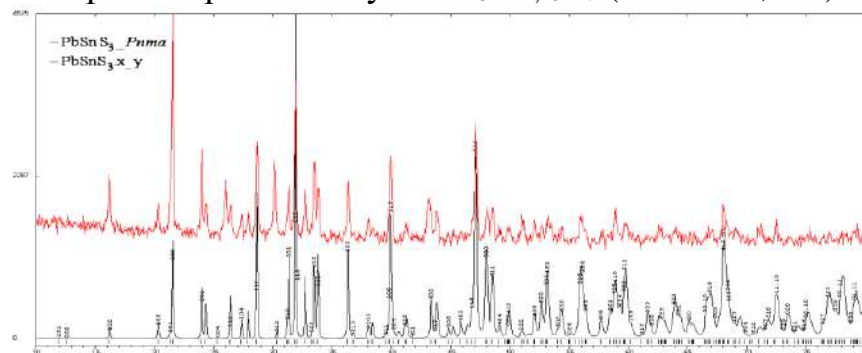


Рис. Г.11. Експериментальний (верхній) та розрахований (нижній) профілі порошкограми сполуки PbSnS_3 (СП $oP20;62$)

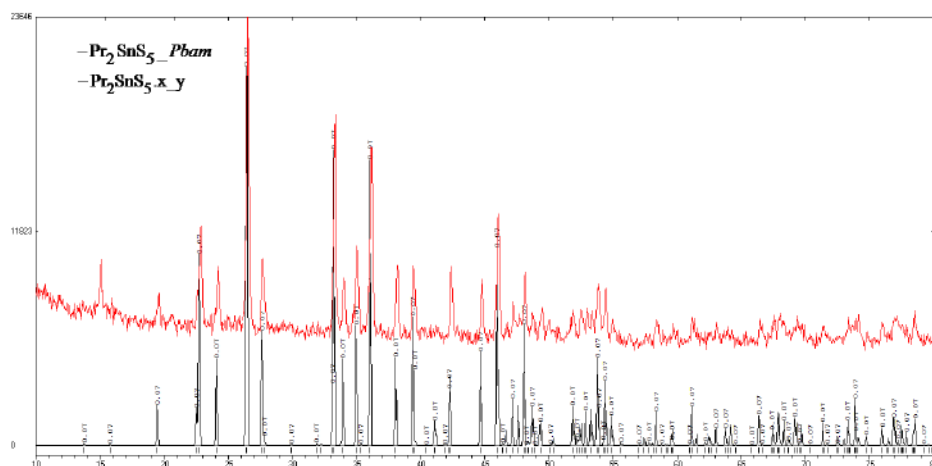


Рис. Г.12. Експериментальний (верхній) та розрахований (нижній) профілі порошкограми сполуки Pr_2SnS_5 (СП oP16;55)

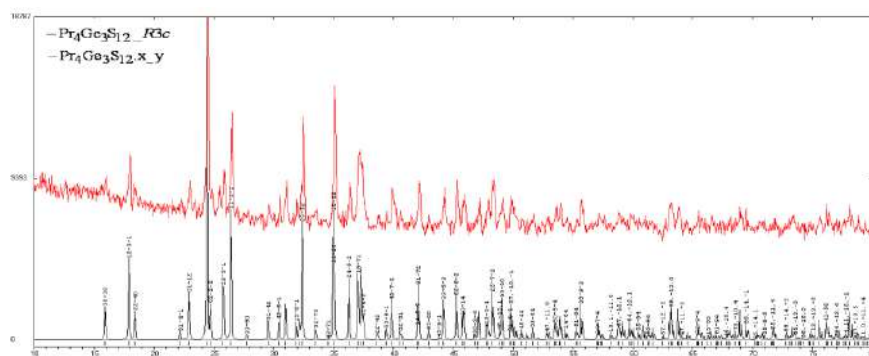


Рис. Г.13. Експериментальний (верхній) та розрахований (нижній) профілі порошкограми сполуки $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (СП hR38;161)

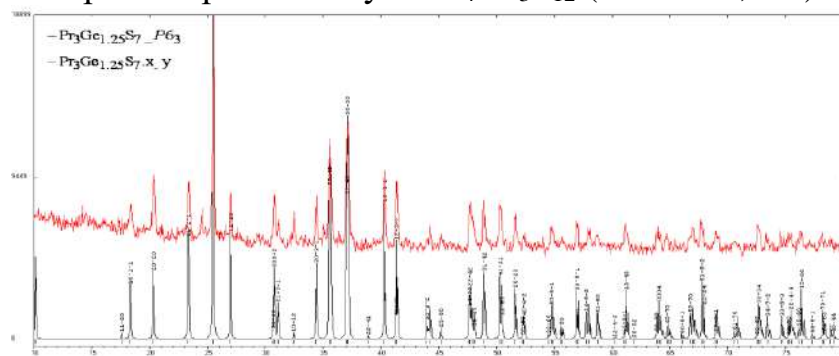


Рис. Г.14. Експериментальний (верхній) та розрахований (нижній) профілі порошкограми сполуки $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (СП hP23;173)

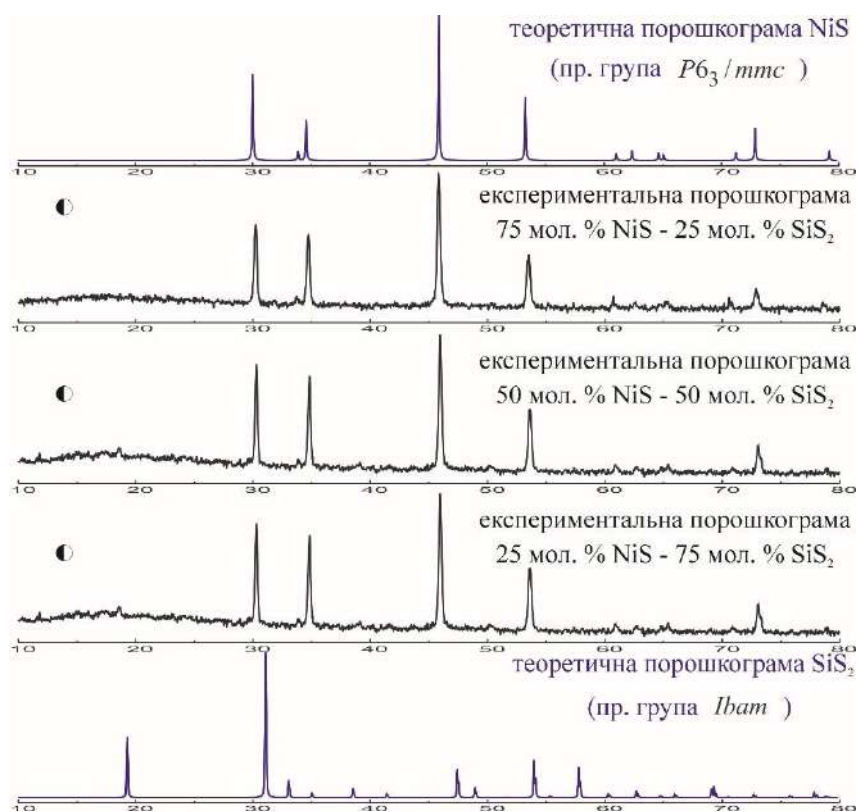


Рис. Г.15. Теоретичні та експериментальні профілі порошкограм сплавів системи NiS – SiS₂

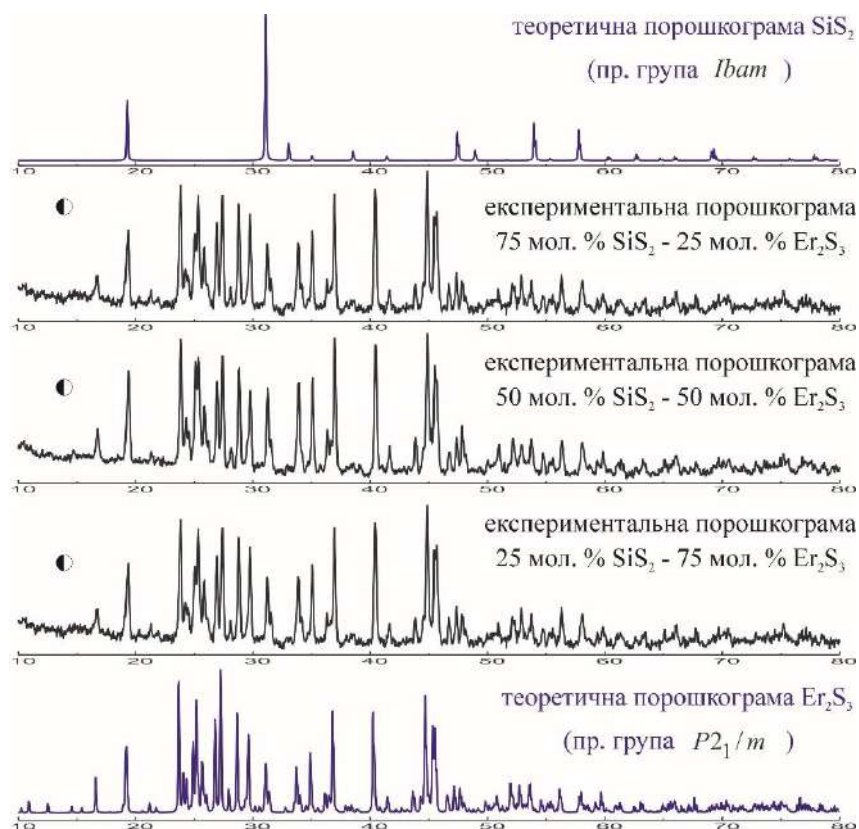


Рис. Г.16. Теоретичні та експериментальні профілі порошкограм сплавів системи Er₂S₃ – SiS₂

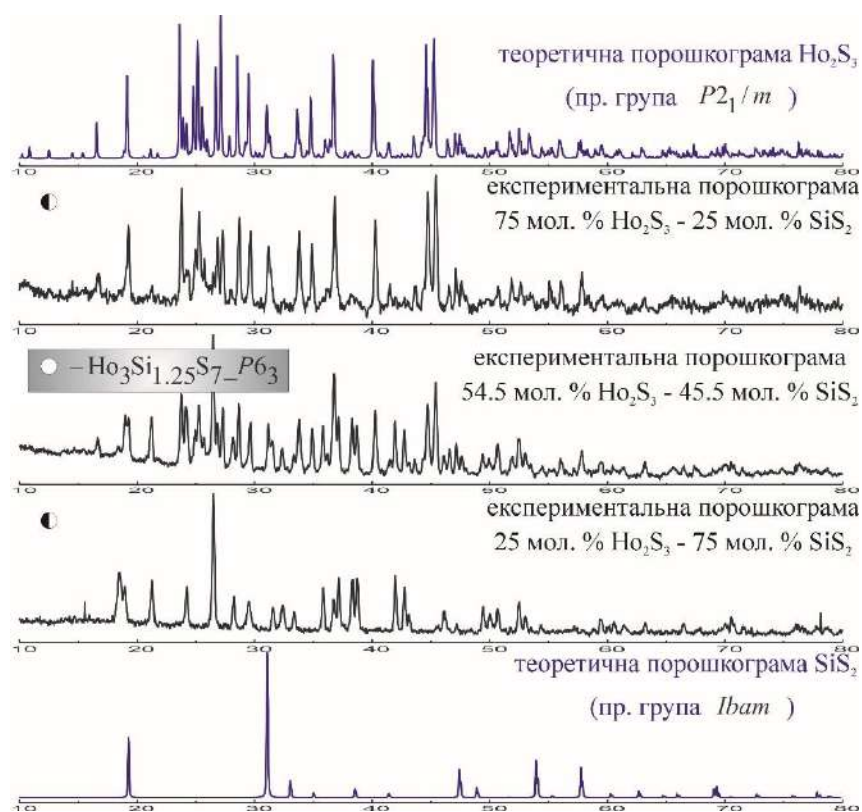


Рис. Г.17. Теоретичні та експериментальні профілі порошкограм сплавів системи $\text{Ho}_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$

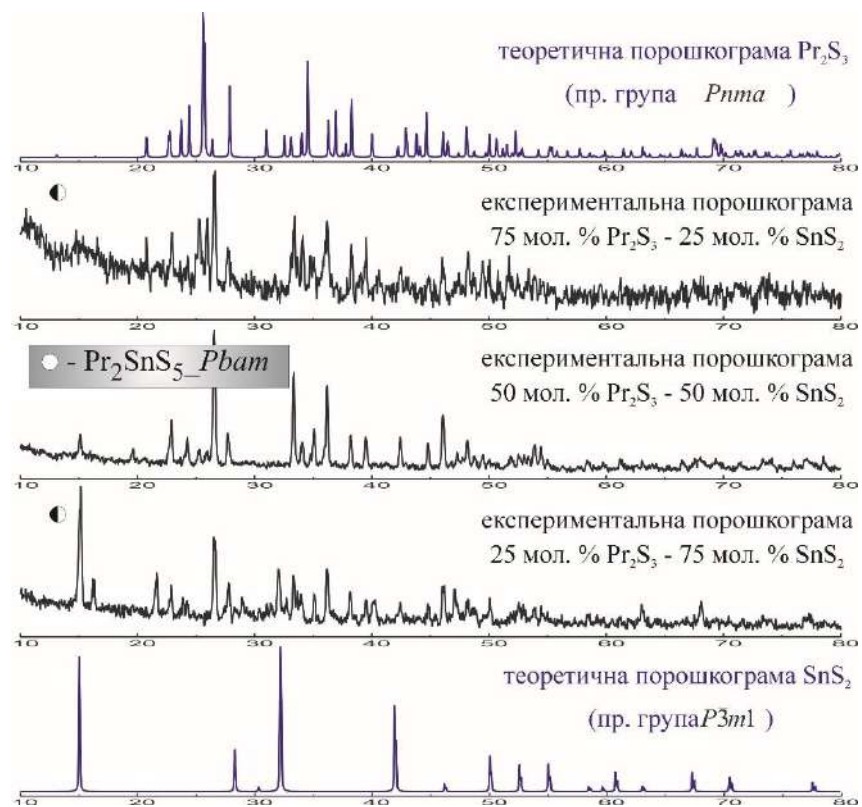


Рис. Г.18. Теоретичні та експериментальні профілі порошкограм сплавів системи $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

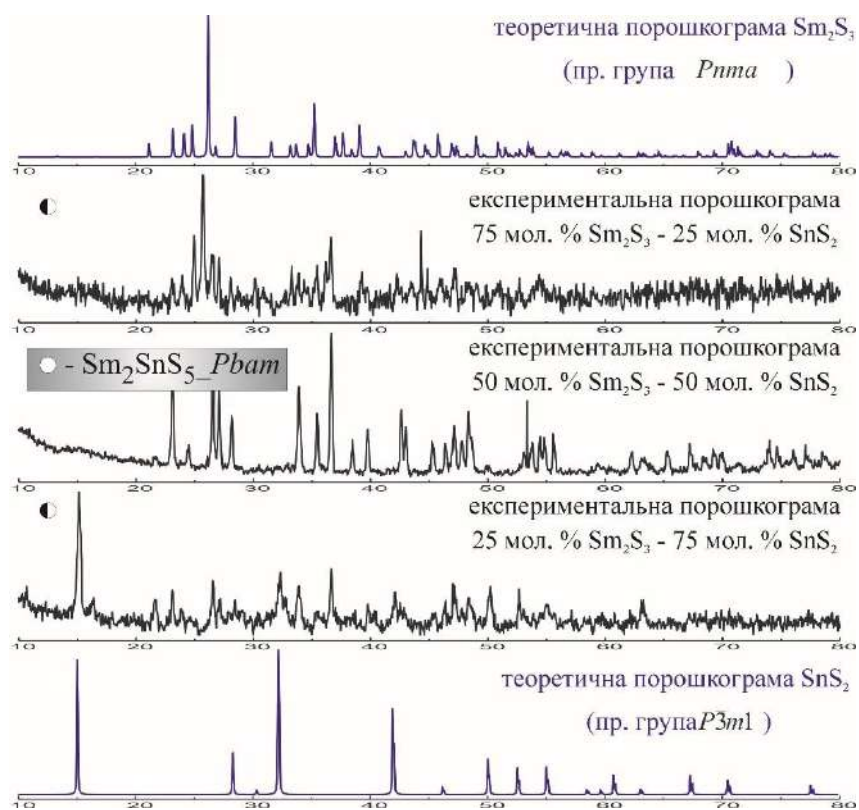


Рис. Г.19. Теоретичні та експериментальні профілі порошкограм сплавів системи $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

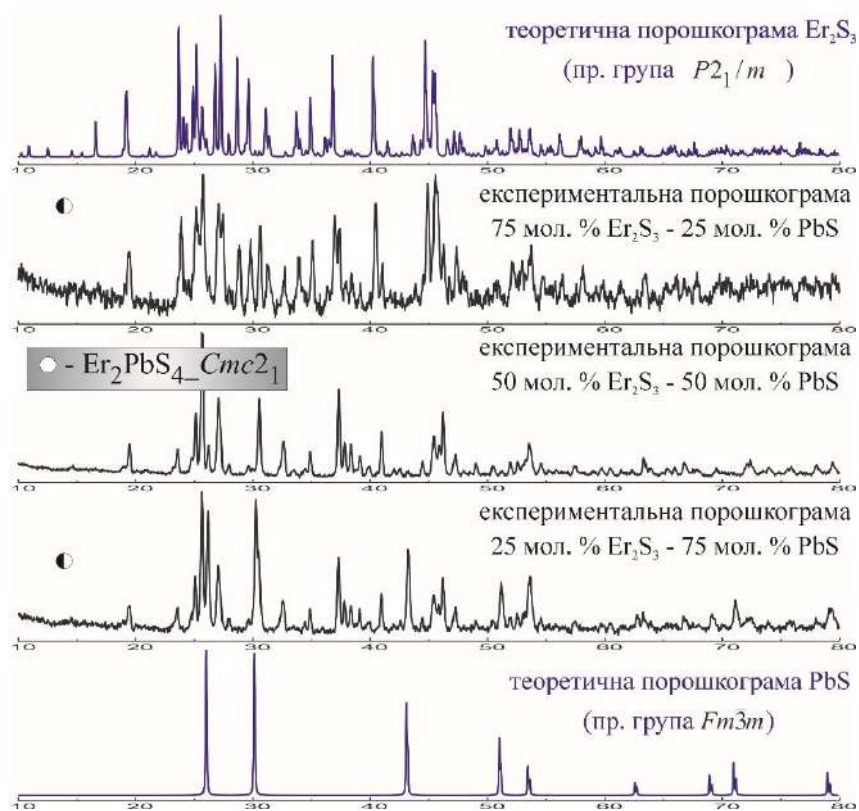


Рис. Г.20. Теоретичні та експериментальні профілі порошкограм сплавів системи $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{PbS}$

ДОДАТОК Д
Результати обрахунку кристалічних структур сполук
 $R_3Me_{0,5}D^{IV}S_7$ (R – PЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni; D^{IV} – Si, Ge, Sn)

Д.1 $Y_3Co_{0,5}SiS_7$ (метод порошку)

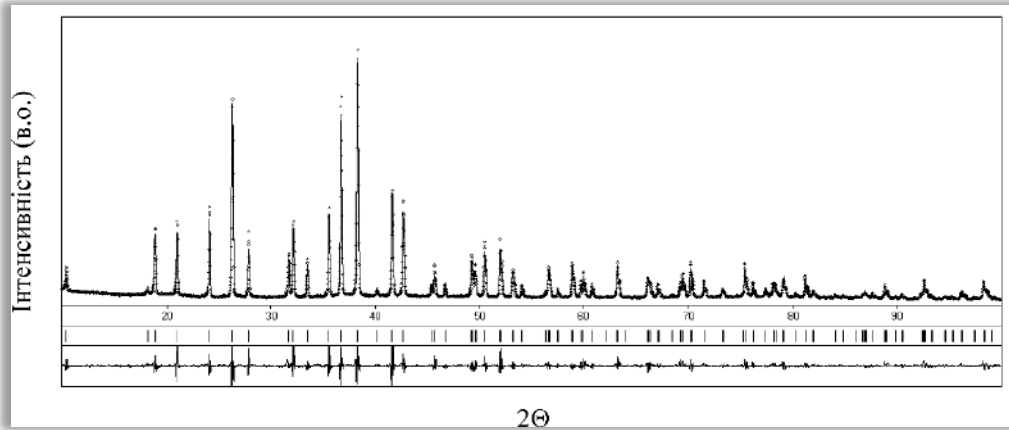


Рис. Д.1. Теоретичний (—), експериментальний (.....) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $Y_3Co_{0,5}SiS_7$ (CuK_{α} -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0305$; $R_P = 0,1669$).

Таблиця Д.1.1

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $Y_3Co_{0,5}SiS_7$

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Y	– 1S2	0,2719(3)	8	Co	– 3S2	0,2551	6
	– 1S2	0,2734(4)			– 3S2	0,2589	
	– 1S1	0,2802(4)		Si	– 1S3	0,2135(4)	4
	– 1S1	0,2812(5)			– 3S1	0,2163(8)	
	– 1S2	0,2855(4)					
	– 1S1	0,2908(3)					
	– 1S3	0,2929(4)					
	– 1S2	0,3118(5)					

Д.2 $La_3Co_{0,5}SiS_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.2.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури $La_3Co_{0,5}SiS_7$

a , (нм); c , (нм)	1,03121(8); 0,57432(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,52891(8)
СП / ПГ	$hP23$ / $P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,387
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	14,082

F(000)	621
Розміри кристалу (мм)	0,08x0,05x0,04
Інтервал Θ збору даних	3,95-27,48
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 13; -13 \leq k \leq 13; -7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4624
Незалежні рефлекси	810 [$R(\text{інт.}) = 0,0312$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	810/1/37
Критерій узгодження	1,201
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0202; wR2 = 0,0481$
R (всі дані)	$R1 = 0,0222; wR2 = 0,0486$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,576 та -1,697

Таблиця Д.2.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
La	- 1S2	0,28488(13)	8	Co	- 3S2	0,2605(3)	6
	- 1S2	0,28684(13)			- 3S2	0,2627(3)	
	- 1S1	0,29278(15)		Si	- 1S3	0,2096(3)	4
	- 1S1	0,2990(2)			- 3S1	0,21335(17)	
	- 1S2	0,30278(14)					
	- 1S1	0,30506(14)					
	- 1S3	0,30950(11)					
	- 1S2	0,3123(2)					

Таблиця Д.2.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La	0,00716(15)	0,00812(15)	0,00752(14)	-0,0008(2)	-0,0007(2)	0,00388(11)
Co	0,0040(5)	0,0040(5)	0,0114(9)	0	0	0,0020(3)
Si	0,0080(8)	0,0080(8)	0,0037(10)	0	0	0,0040(4)
S1	0,0101(6)	0,0114(6)	0,0126(5)	-0,0010(10)	-0,0015(9)	0,0070(5)
S2	0,0087(6)	0,0069(6)	0,0090(6)	0,0000(6)	-0,0011(6)	0,0043(5)
S3	0,0118(7)	0,0118(7)	0,0051(10)	0	0	0,0059(4)

Д.3 $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$ (метод порошку)

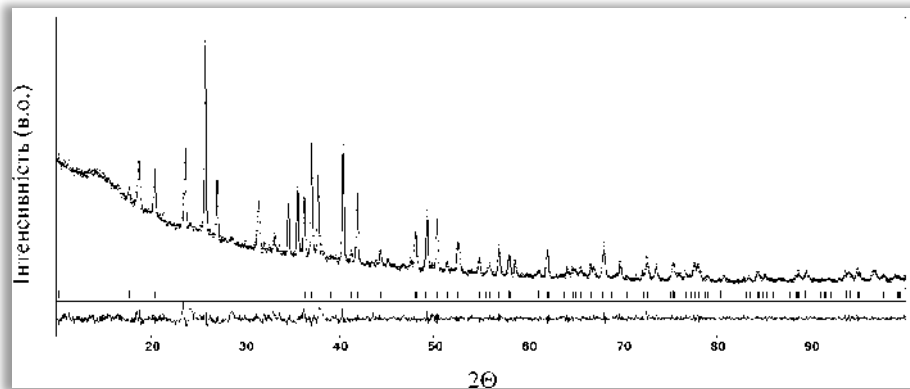


Рис. Г.2. Теоретичний (—), експериментальний (·····) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0622$; $R_P = 0,2309$).

Таблиця Д.3.1

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Ce	– 1S2	0,2793(9)	8	Co	– 3S2	0,2575	6
	– 1S2	0,2826(9)			– 3S2	0,2642	
	– 1S1	0,2898(13)		Si	– 1S3	0,2130(2)	4
	– 1S1	0,2906(13)			– 3S1	0,2168(13)	
	– 1S2	0,298(3)					
	– 1S1	0,2995(13)					
	– 1S3	0,3010 (8)					
	– 1S2	0,3050(3)					

Д.4 $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$ (метод порошку)

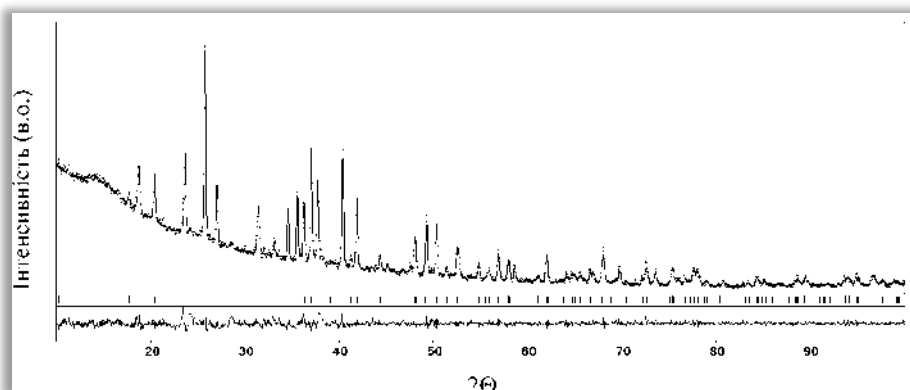


Рис. Д.3. Теоретичний (—), експериментальний (·····) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{Si}_7$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0652$; $R_P = 0,2449$).

Таблиця Д.4.1

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Pr	- 1S2	0,2819(11)	8	Co	- 3S2	0,2592	6
	- 1S2	0,2857(11)			- 3S2	0,2598	
	- 1S1	0,2896(14)		Si	- 1S3	0,1960(3)	4
	- 1S1	0,292(2)			- 3S1	0,2143(15)	
	- 1S2	0,2987(14)					
	- 1S1	0,3018(14)					
	- 1S3	0,3083(10)					
	-1S2	0,317(2)					

Д.5 $\text{Nd}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (метод порошку)

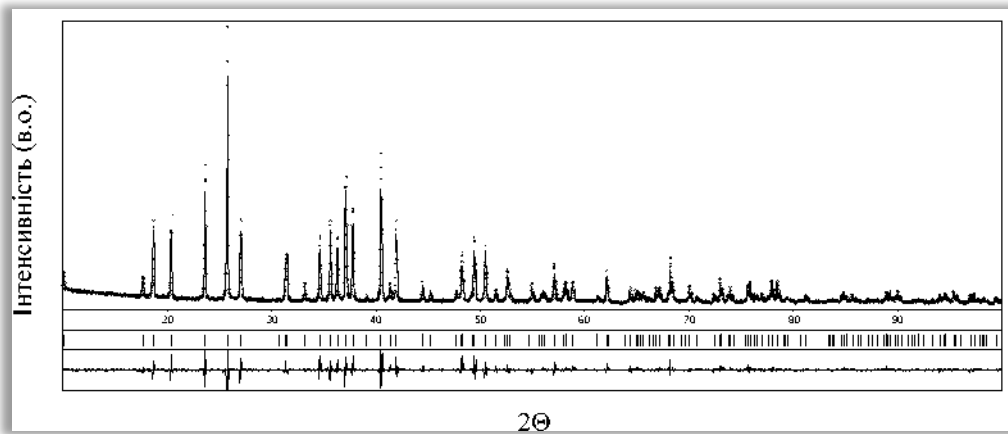


Рис. Д.4. Теоретичний (—), експериментальний (.....) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $\text{Nd}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0384$; $R_P = 0,1713$).

Таблиця Д.5.1

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Nd}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Nd	- 1S2	0,2785(5)	8	Co	- 3S2	0,2597	6
	- 1S2	0,2823(6)			- 3S2	0,2612	
	- 1S1	0,2856(7)		Si	- 1S3	0,2126(6)	4
	- 1S1	0,2887(9)			- 3S1	0,2181(12)	
	- 1S2	0,2940(6)					
	- 1S1	0,2986(4)					
	- 1S3	0,2999(6)					
	-1S2	0,3122(10)					

Д.6 $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (метод порошку)

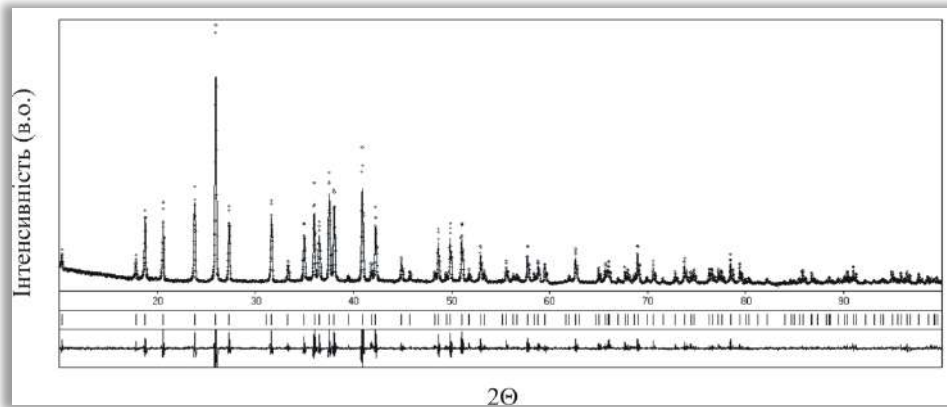


Рис. Д.5. Теоретичний (—), експериментальний (.....) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0410$; $R_P = 0,2152$).

Таблиця Д.6.1

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

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Sm	– 1S2	0,2764(6)	8	Co	– 3S2	0,2552	6
	– 1S2	0,2768(5)			– 3S2	0,2581	
	– 1S1	0,2798(8)		Si	– 1S3	0,2062(14)	4
	– 1S1	0,2938(14)			– 3S1	0,2170(7)	
	– 1S2	0,2959(6)					
	– 1S1	0,2971(5)					
	– 1S3	0,2992(7)					
	– 1S2	0,3049(14)					

Д.7 $\text{Gd}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (метод порошку)

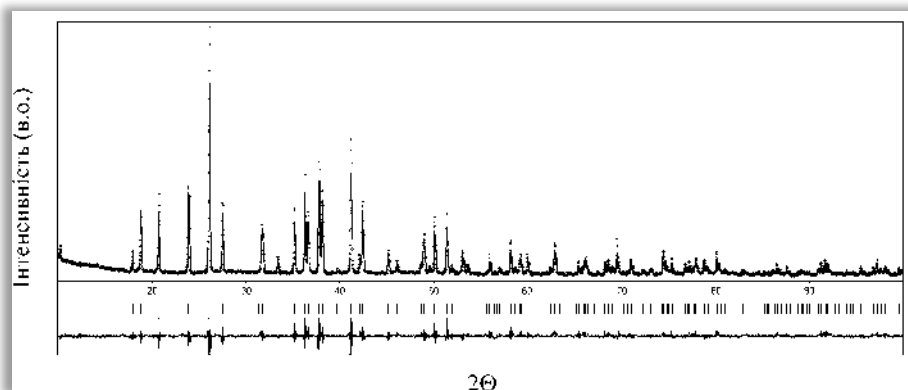


Рис. Д.6. Теоретичний (—), експериментальний (.....) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $\text{Gd}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0563$; $R_P = 0,2012$).

Таблиця Д.7.1

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $Gd_3Co_{0,5}Si_7$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Gd	- 1S2	0,2733(5)	8	Co	- 3S2	0,2491	6
	- 1S2	0,2782(6)			- 3S2	0,2678	
	- 1S1	0,2811(8)		Si	- 1S3	0,2104(7)	4
	- 1S1	0,2828(9)			- 3S1	0,2186(14)	
	- 1S2	0,2921(6)					
	- 1S1	0,2949(7)					
	- 1S3	0,2958(5)					
	-1S2	0,3122(9)					

Д.8 $Tb_3Co_{0,5}Si_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.8.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $Tb_3Co_{0,5}Si_7$**

a , (нм); c , (нм)	0,98263(9); 0,56368(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,47135(8)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,346
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	24,712
F(000)	669
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,06x0,05
Інтервал Θ збору даних	4,15 – 27,84
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 13$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6256
Незалежні рефлекси	748 [$R(\text{інт.}) = 0,0573$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	748 / 1 / 37
Критерій узгодження	1,161
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0287$; $wR2 = 0,0557$
R (всі дані)	$R1 = 0,0310$; $wR2 = 0,0564$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	2,160 та -1,363

Таблиця Д.8.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $Tb_3Co_{0,5}Si_7$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Tb	- 1S2	0,2728(2)	8	Co	- 3S2	0,2551(6)	6
	- 1S2	0,2734(2)			- 3S2	0,2554(6)	
	- 1S1	0,2790(2)		Si	- 1S3	0,2089(6)	4
	- 1S1	0,2852(3)			- 3S1	0,2130(3)	

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
	- 1S2	0,2882(2)					
	- 1S1	0,29442(19)					
	- 1S3	0,2950(2)					
	-1S2	0,3095(3)					

Таблиця Д.8.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі Tb₃Co_{0,5}SiS₇**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tb	0,00840(19)	0,00723(19)	0,0095(2)	0,0012(3)	0,0003(3)	0,00340(14)
Co	0,0094(10)	0,0094(10)	0,011(3)	0	0	0,0047(5)
Si	0,0053(13)	0,0053(13)	0,009(2)	0	0	0,0027(6)
S1	0,0098(9)	0,0068(9)	0,0182(13)	-0,0010(12)	0,0009(14)	0,0040(7)
S2	0,0090(10)	0,0103(11)	0,0107(11)	0,0019(10)	0,0009(10)	0,0065(9)
S3	0,0091(12)	0,0091(12)	0,006(2)	0	0	0,0046(6)

Д.9 Dy₃Co_{0,5}SiS₇ (метод порошку)

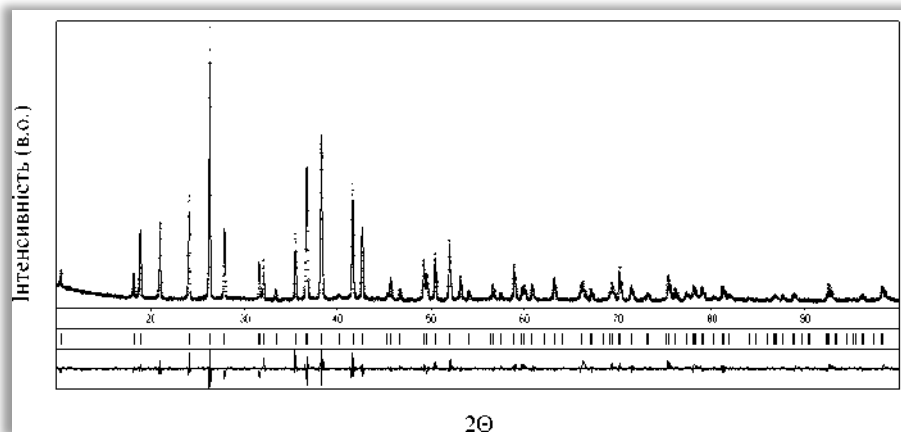


Рис. Д.7. Теоретичний (—), експериментальний (○) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки Dy₃Co_{0,5}SiS₇ (CuK α -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0609$; $R_P = 0,1643$).

Таблиця Д.9.1

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі Dy₃Co_{0,5}SiS₇**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Dy	- 1S2	0,2696(5)	8	Co	- 3S2	0,2529	6
	- 1S2	0,2761(5)			- 3S2	0,2578	
	- 1S1	0,2788(7)		Si	- 1S3	0,2081(13)	4
	- 1S1	0,2813(6)			- 3S1	0,2196(7)	
	- 1S2	0,2856(10)					
	- 1S1	0,2908(4)					

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
	-1S3	0,2951(7)					
	-1S2	0,3107(10)					

Д.10 $\text{Ho}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (метод порошку)

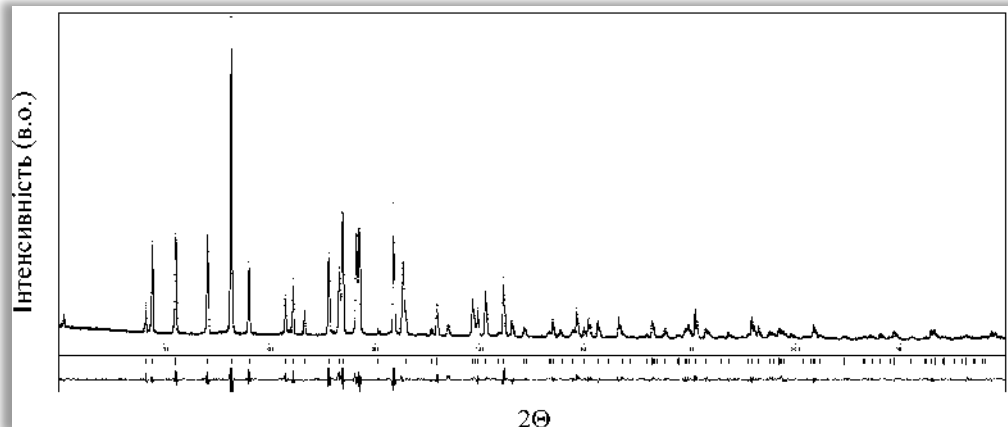


Рис. Д.8. Теоретичний (—), експериментальний (○) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $\text{Ho}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0896$; $R_P = 0,1656$).

Таблиця Д.10.1

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

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Ho	-1S2	0,2693(4)	8	Co	-3S2	0,2910	6
	-1S2	0,2751(4)			-3S2	0,2372	
	-1S1	0,2753(5)		Si	-1S3	0,2054(5)	4
	-1S1	0,2839(6)			-3S1	0,2161(10)	
	-1S2	0,2848(5)					
	-1S1	0,2944(4)					
	-1S3	0,2981(5)					
	-1S2	0,3079(6)					

Д.11 Er₃Co_{0,5}Si₇ (метод порошку)

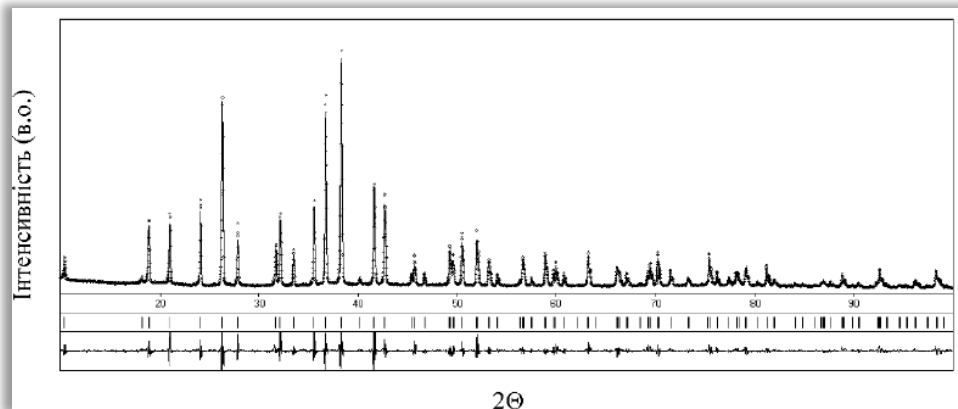


Рис. Д.9. Теоретичний (—), експериментальний (·····) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки Er₃Co_{0,5}Si₇ (CuK_α-випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить *hkl* ($R_I = 0,0646$; $R_P = 0,2138$).

Таблиця Д.11.1

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі Er₃Co_{0,5}Si₇

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Er	– 1S2	0,2720(6)	8	Co	– 3S2	0,2517	6
	– 1S2	0,2734(5)			– 3S2	0,2653	
	– 1S1	0,2761(4)		Si	– 1S3	0,2055(5)	4
	– 1S1	0,2764(5)			– 3S1	0,2076(9)	
	– 1S2	0,2895(6)					
	– 1S1	0,2937(5)					
	– 1S3	0,2948(4)					
	– 1S2	0,3171(4)					

Д.12 Y₃Ni_{0,5}Si₇ (метод порошку)

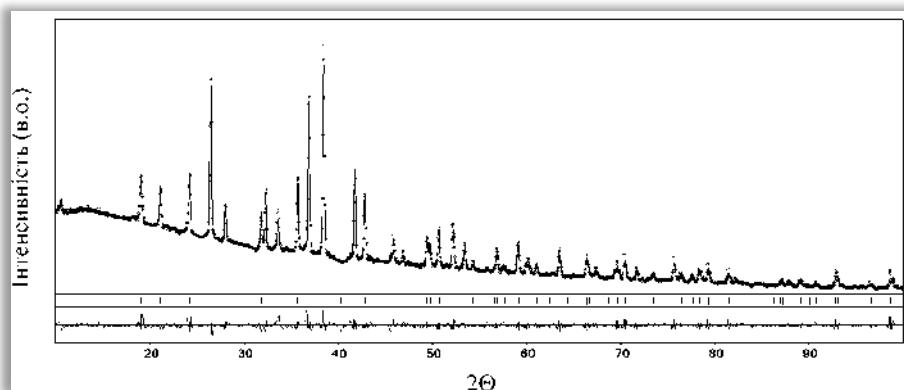


Рис. Д.10. Теоретичний (—), експериментальний (·····) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки Y₃Ni_{0,5}Si₇ (CuK_α-випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить *hkl* ($R_I = 0,0455$; $R_P = 0,1460$).

Таблиця Д.12.1

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $Y_3Ni_{0,5}SiS_7$

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Y	- 1S2	0,2679(7)	8	Ni	- 3S2	0,2513	6
	- 1S2	0,2724(7)			- 3S2	0,2514	
	- 1S1	0,2761(8)		Si	- 1S3	0,2123(15)	4
	- 1S1	0,2841(9)			- 3S1	0,2150(9)	
	- 1S2	0,2880(8)					
	- 1S1	0,2920(5)					
	- 1S3	0,2954(8)					
	-1S2	0,3119(10)					

Д.13 $La_3Ni_{0,5}SiS_7$ (метод порошку)

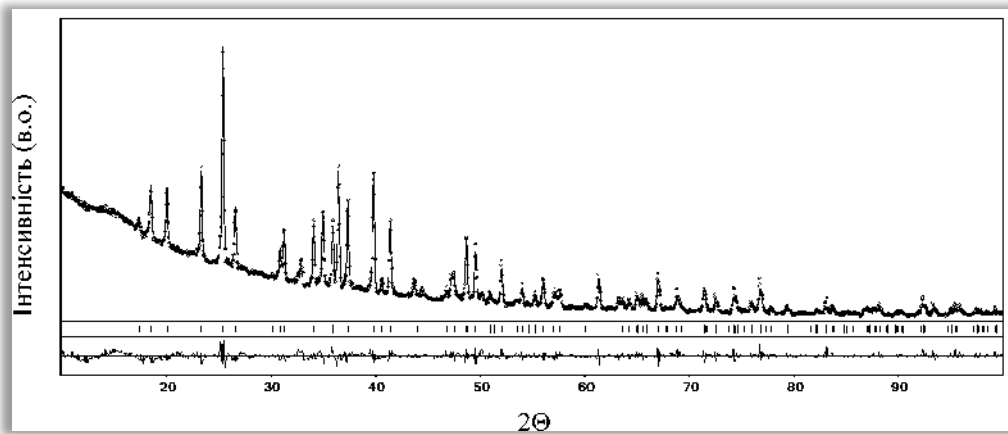


Рис. Г.11. Теоретичний (—), експериментальний (.....) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $La_3Ni_{0,5}SiS_7$ (CuK_{α} -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0478$; $R_P = 0,2152$).

Таблиця Д.13.1

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $La_3Ni_{0,5}SiS_7$

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
La	- 1S2	0,2839(9)	8	Ni	- 3S2	0,2572	6
	- 1S2	0,2856(9)			- 3S2	0,2637	
	- 1S1	0,2880(12)		Si	- 1S3	0,1930(2)	4
	- 1S1	0,298(2)			- 3S1	0,2157(12)	
	- 1S2	0,3036(12)					
	- 1S1	0,3091(11)					
	- 1S3	0,3120(8)					
	-1S2	0,313(2)					

Д.14 $\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ (метод порошку)

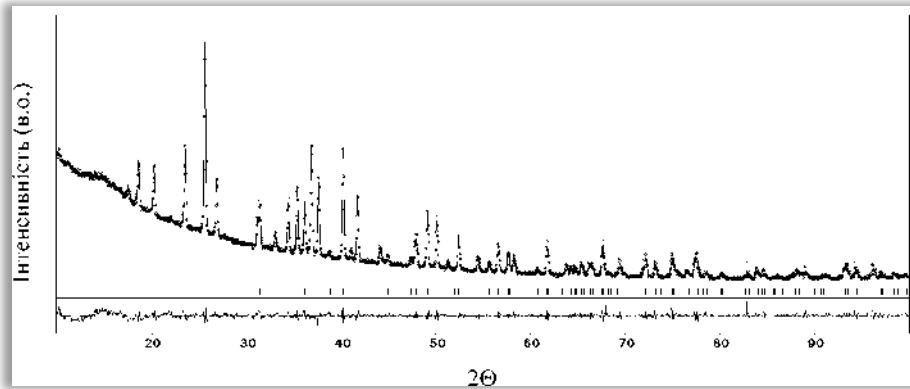


Рис. Д.12. Теоретичний (—), експериментальний (·····) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0418$; $R_P = 0,1861$).

Таблиця Д.14.1

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

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Ce	- 1S2	0,2800(8)	8	Ni	- 3S2	0,2590	6
	- 1S2	0,2846(8)			- 3S2	0,2600	
	- 1S1	0,2878(12)		Si	- 1S3	0,2070(2)	4
	- 1S1	0,2903(10)			- 3S1	0,2141(11)	
	- 1S2	0,3010(10)					
	- 1S1	0,3016(10)					
	- 1S3	0,3060(7)					
	- 1S2	0,3192(12)					

Д.15 $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ (метод порошку)

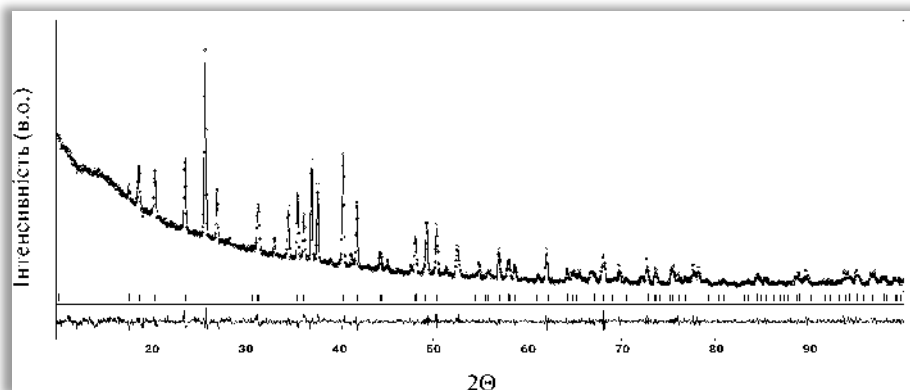


Рис. Д.13. Теоретичний (—), експериментальний (·····) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0548$; $R_P = 0,2206$).

Таблиця Д.15.1

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Pr	- 1S2	0,2792(12)	8	Ni	- 3S2	0,2574	6
	- 1S2	0,2797(9)			- 3S2	0,2598	
	- 1S1	0,2807(9)		Si	- 1S3	0,2080(2)	4
	- 1S1	0,2920(2)			- 3S1	0,2166(12)	
	- 1S2	0,2998(11)					
	- 1S1	0,3047(8)					
	- 1S3	0,3056(11)					
	- 1S2	0,3130(2)					

Д.16 $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ (метод порошку)

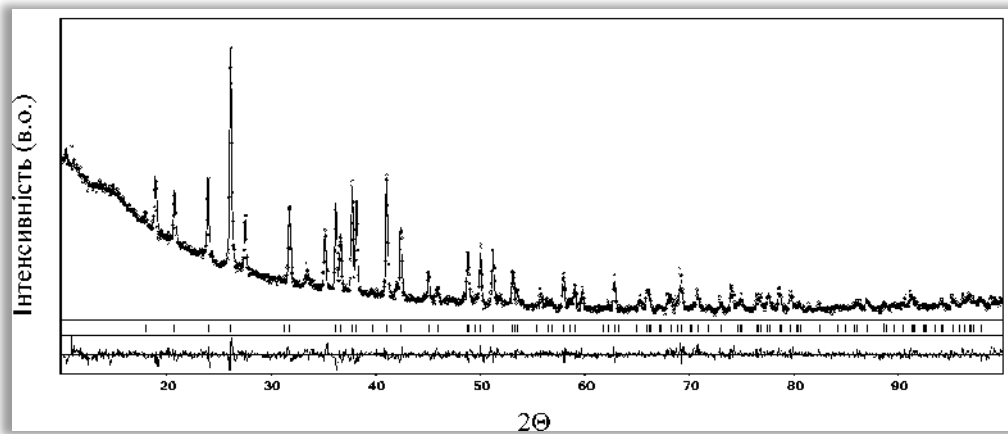


Рис. Д.14. Теоретичний (—), експериментальний (.....) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0668$; $R_P = 0,2742$).

Таблиця Д.16.1

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Sm	- 1S2	0,2742(13)	8	Ni	- 3S2	0,2495	6
	- 1S2	0,2768(13)			- 3S2	0,2575	
	- 1S1	0,283(2)		Si	- 1S3	0,2080(3)	4
	- 1S1	0,291(2)			- 3S1	0,215(2)	
	- 1S2	0,293(3)					
	- 1S1	0,2967(10)					
	- 1S3	0,299(2)					
	- 1S2	0,309(3)					

Д.17 Tb₃Ni_{0,5}SiS₇ (метод порошку)

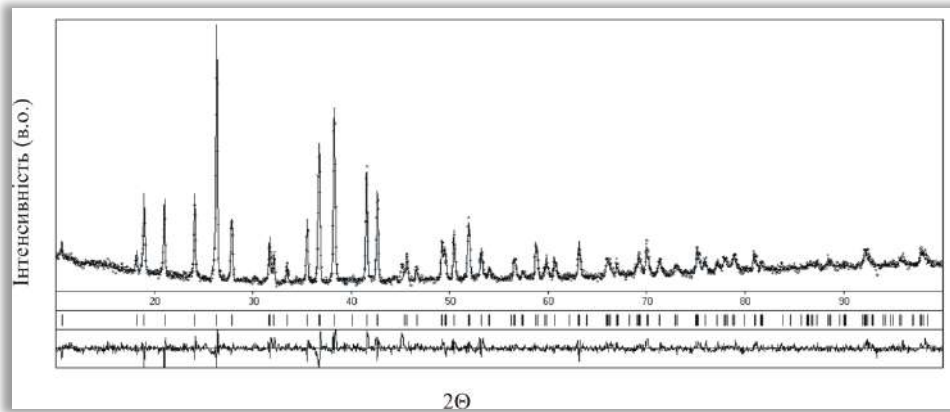


Рис. Д.15. Теоретичний (—), експериментальний (·····) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки Tb₃Ni_{0,5}SiS₇ (CuK_α-випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить *hkl* ($R_I = 0,0720$; $R_P = 0,2472$).

Таблиця Д.17.1

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі Tb₃Ni_{0,5}SiS₇

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Tb	– 1S2	0,2713(12)	8	Ni	– 3S2	0,2440	6
	– 1S2	0,2769(14)			– 3S2	0,2737	
	– 1S1	0,280(2)		Si	– 1S3	0,2070(3)	4
	– 1S1	0,2848(15)			– 3S1	0,2100(2)	
	– 1S2	0,286(2)					
	– 1S1	0,296(2)					
	– 1S3	0,2972(12)					
	– 1S2	0,309(2)					

Д.18 Dy₃Ni_{0,5}SiS₇ (метод порошку)

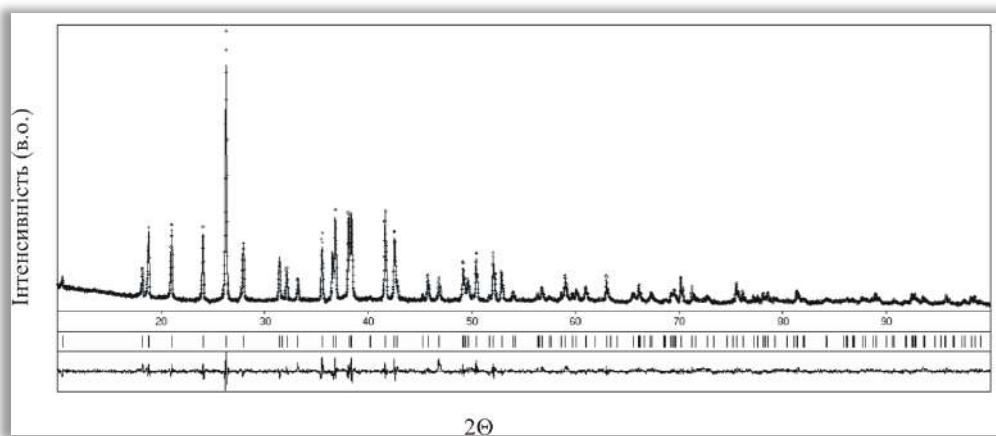


Рис. Д.16. Теоретичний (—), експериментальний (·····) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки Dy₃Ni_{0,5}SiS₇ (CuK_α-випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить *hkl* ($R_I = 0,0916$; $R_P = 0,1695$).

Таблиця Д.18.1

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $Dy_3Ni_{0,5}Si_7$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Dy	– 1S2	0,2688(6)	8	Ni	– 3S2	0,2569	6
	– 1S2	0,2780(5)			– 3S2	0,2594	
	– 1S1	0,2816(9)		Si	– 1S3	0,1979(14)	4
	– 1S1	0,2821(8)			– 3S1	0,2149(9)	
	– 1S2	0,2918(6)					
	– 1S1	0,2925(7)					
	– 1S3	0,2937(5)					
	– 1S2	0,3168(9)					

Д.19 $Ho_3Ni_{0,5}Si_7$ (метод порошку)

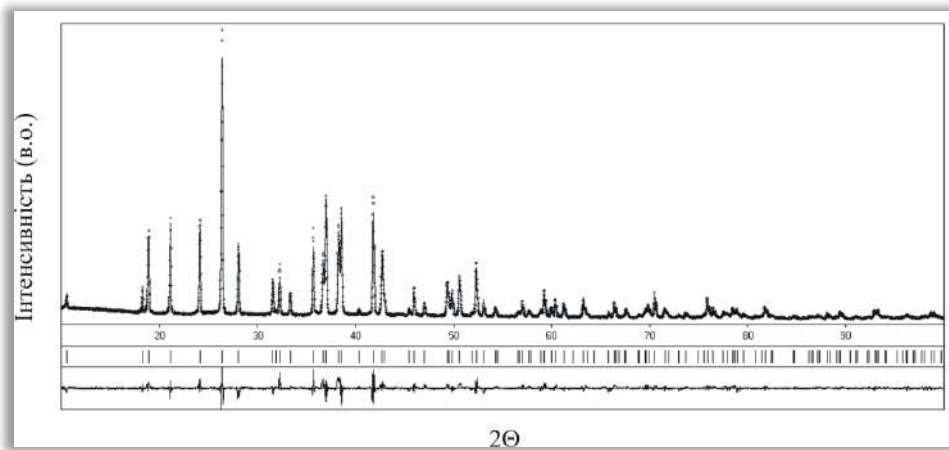


Рис. Д.17. Теоретичний (—), експериментальний (·····) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $Ho_3Ni_{0,5}Si_7$ (CuK_{α} -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0767$; $R_P = 0,1599$).

Таблиця Д.19.1

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $Ho_3Ni_{0,5}Si_7$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Ho	– 1S2	0,2708(3)	8	Ni	– 3S2	0,2434	6
	– 1S2	0,2739(4)			– 3S2	0,2770	
	– 1S1	0,2764(5)		Si	– 1S3	0,2034(5)	4
	– 1S1	0,2812(4)			– 3S1	0,2190(10)	
	– 1S2	0,2850(7)					
	– 1S1	0,2946(4)					
	– 1S3	0,2994(5)					
	– 1S2	0,3096(7)					

Д.20 $\text{Er}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ (метод порошку)

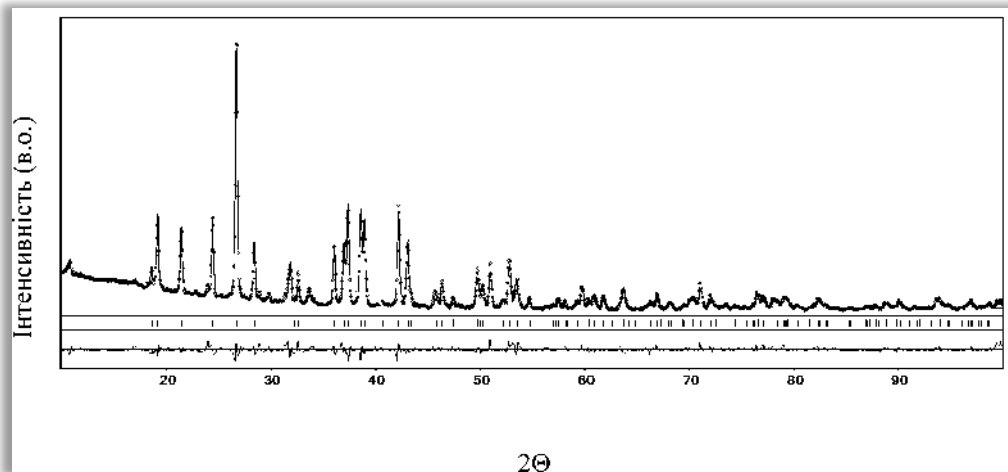


Рис. Д.18. Теоретичний (—), експериментальний (.....) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $\text{Er}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0472$; $R_P = 0,1690$).

Таблиця Д.20.1

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

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Er	- 1S2	0,2689(8)	8	Ni	- 3S2	0,2515	6
	- 1S2	0,2699(8)			- 3S2	0,2541	
	- 1S1	0,2801(12)		Si	- 1S3	0,2100(11)	4
	- 1S1	0,2806(11)			- 3S1	0,2170(2)	
	- 1S2	0,2848(11)					
	- 1S1	0,2904(11)					
	- 1S3	0,2907(7)					
	- 1S2	0,3158(12)					

Д.21 Y₃Mn_{0,5}GeS₇ (метод монокристалу)

Таблиця Д.21.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури Y₃Mn_{0,5}GeS₇

<i>a</i> , (нм); <i>c</i> , (нм)	0,97960(8); 0,57484(7)
Об'єм комірки, <i>V</i> (нм ³)	0,47772(8)
СП / ПГ	<i>hP</i> 23 / <i>P</i> 6 ₃ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,110
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	23,241
F(000)	547
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,05x0,05
Інтервал Θ збору даних	2,40-27,44
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6313
Незалежні рефлекси	736 [<i>R</i> (інт.) = 0,0702]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по <i>F</i> ²
Дані/обмеження/параметри	736/1/37
Критерій узгодження	1,062
<i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0302; <i>wR</i> 2 = 0,0496
<i>R</i> (всі дані)	<i>R</i> 1 = 0,0341; <i>wR</i> 2 = 0,0507
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,607 та -0,758

Таблиця Д.21.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі Y₃Mn_{0,5}GeS₇

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Y	- 1S1	0,2722(1)	8	Mn	- 3S1	0,2585(3)	6
	- 1S1	0,2769(1)			- 3S1	0,2617(3)	
	- 1S2	0,2784(1)		Ge	- 1S3	0,2176(3)	4
	- 1S1	0,2800(1)			- 3S2	0,2215(1)	
	- 1S2	0,2863(1)					
	- 1S3	0,2891(1)					
	- 1S2	0,2984(1)					
	- 1S1	0,3229(1)					

Таблиця Д.21.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні у структурі Y₃Mn_{0,5}GeS₇

АТОМ	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
Y	0,0084(3)	0,0093(3)	0,0120(3)	-0,0003(3)	-0,0014(3)	0,0040(2)
Mn	0,0107(9)	0,0107(9)	0,0160(19)	0	0	0,0054(4)
Ge	0,0089(4)	0,0089(4)	0,0071(5)	0	0	0,0044(1)
S1	0,0097(7)	0,0108(7)	0,0149(8)	-0,0018(7)	-0,0015(6)	0,0062(6)

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S2	0,0086(8)	0,0072(8)	0,0107(7)	0,0005(6)	-0,0005(7)	0,0032(7)
S3	0,0104(8)	0,0104(8)	0,007(1)	0	0	0,0052(4)

Д.22 $\text{Ce}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.22.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури $\text{Ce}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$

a , (нм); c , (нм)	1,02636(6); 0,57792(5)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,52723(6)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,692
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	17,417
F(000)	661
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,03x0,03
Інтервал Θ збору даних	3,97-27,67
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4653
Незалежні рефлекси	817 [$R(\text{інт.}) = 0,0319$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	817/1/38
Критерій узгодження	1,091
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0142$; $wR2 = 0,0311$
R (всі дані)	$R1 = 0,0151$; $wR2 = 0,0313$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,606 та -1,312

Таблиця Д.22.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $\text{Ce}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Ce	- 1S1	0,28557(9)	8	Mn	- 3S1	0,2652(2)	6
	- 1S1	0,28602(9)			- 3S1	0,2665(2)	
	- 1S2	0,2899(1)		Ge	- 1S3	0,2173(1)	4
	- 1S1	0,2974(1)			- 3S2	0,2224(1)	
	- 1S2	0,2996(1)					
	- 1S3	0,30481(8)					
	- 1S2	0,3037(1)					
	- 1S1	0,3132(1)					

Таблиця Д.22.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Ce}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce	0,0069(1)	0,0085(1)	0,0080(1)	-0,0007(1)	-0,0006(1)	0,00384(8)
Mn	0,0096(5)	0,0096(5)	0,0142(9)	0	0	0,0048(3)
Ge	0,0086(2)	0,0086(2)	0,0060(3)	0	0	0,0043(1)
S1	0,0092(4)	0,0108(4)	0,0114(4)	-0,0004(5)	-0,0008(5)	0,0056(3)
S2	0,0094(5)	0,0085(4)	0,0093(4)	-0,0004(4)	-0,0011(4)	0,0053(4)
S3	0,0127(5)	0,0127(5)	0,0057(8)	0	0	0,0063(3)

Д.23 $\text{Pr}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.23.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Pr}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$**

a , (нм); c , (нм)	1,01884(6); 0,57628(5)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,51806(6)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,790
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	18,652
$F(000)$	667
Розміри кристалу (мм)	0,05x0,03x0,02
Інтервал Θ збору даних	4,00-27,68
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 13$; $-12 \leq k \leq 13$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4512
Незалежні рефлекси	795 [$R(\text{інт.}) = 0,0316$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	795/1/38
Критерій узгодження	1,177
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0134$; $wR2 = 0,0325$
R (всі дані)	$R1 = 0,0144$; $wR2 = 0,0327$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,588 та -0,460

Таблиця Д.23.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Pr}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Pr	- 1S1	0,28387(9)	8	Mn	- 3S1	0,2643(2)	6
	- 1S1	0,28389(9)			- 3S1	0,2656(2)	
	- 1S2	0,2880(1)		Ge	- 1S3	0,2168(1)	4
	- 1S1	0,2952(1)			- 3S2	0,2223(1)	
	- 1S2	0,2975(1)					
	- 1S3	0,30254(8)					

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
	- 1S2	0,3021(1)					
	- 1S1	0,3129(1)					

Таблиця Д.23.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі Pr₃Mn_{0,5}GeS₇**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr	0,0060(1)	0,0075(1)	0,0078(1)	-0,0009(1)	-0,0007(1)	0,00347(8)
Mn	0,0085(5)	0,0085(5)	0,0140(9)	0	0	0,0042(3)
Ge	0,0076(2)	0,0076(2)	0,0056(3)	0	0	0,0038(1)
S1	0,0081(4)	0,0101(4)	0,0108(4)	0,0002(5)	-0,0006(5)	0,0051(4)
S2	0,0080(5)	0,0070(5)	0,0080(4)	-0,0003(4)	-0,0008(4)	0,0042(4)
S3	0,0114(6)	0,0114(6)	0,0047(8)	0	0	0,0057(3)

Д.24 Nd₃Mn_{0,5}GeS₇ (метод монокристалу)

Таблиця Д.24.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури Nd₃Mn_{0,5}GeS₇**

a , (нм); c , (нм)	1,01360(6); 0,57504(5)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,51164(6)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,915
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	19,824
F(000)	673
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,04x0,03
Інтервал Θ збору даних	4,02-27,64
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 13; -13 \leq k \leq 13; -7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4482
Незалежні рефлекси	793 [R (інт.) = 0,0306]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	793/1/37
Критерій узгодження	1,214
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0151; wR2 = 0,0315$
R (всі дані)	$R1 = 0,0163; wR2 = 0,0317$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,501 та -0,644

Таблиця Д.24.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі Nd₃Mn_{0,5}GeS₇**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Nd	- 1S1	0,2822(1)	8	Mn	- 3S1	0,2631(3)	6
	- 1S1	0,2829(1)			- 3S1	0,2652(3)	

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
	- 1S2	0,2864(1)		Ge	- 1S3	0,2171(2)	4
	- 1S1	0,2935(1)			- 3S2	0,2223(1)	
	- 1S2	0,2959(1)					
	- 1S3	0,30054(9)					
	- 1S2	0,3010(1)					
	- 1S1	0,3130(1)					

Таблиця Д.24.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Nd}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nd	0,0064(1)	0,0078(1)	0,0086(1)	-0,0005(1)	-0,0006(1)	0,00362(9)
Mn	0,0074(6)	0,0074(6)	0,016(1)	0	0	0,0037(3)
Ge	0,0073(3)	0,0073(3)	0,0056(4)	0	0	0,0036(1)
S1	0,0077(5)	0,0095(5)	0,0118(6)	-0,0002(7)	-0,0019(7)	0,0050(4)
S2	0,0083(6)	0,0065(5)	0,0083(5)	0,0004(5)	-0,0007(5)	0,0043(5)
S3	0,0113(6)	0,0113(6)	0,005(1)	0	0	0,0056(3)

Д.25 $\text{Sm}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.25.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Sm}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$**

a , (нм); c , (нм)	0,99766(7); 0,57886(5)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,49896(7)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,162
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	22,372
F(000)	655
Розміри кристалу (мм)	0,05x0,03x0,02
Інтервал Θ збору даних	4,09-27,61
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 13$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4425
Незалежні рефлекси	768 [$R(\text{інт.}) = 0,0396$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	768/1/37
Критерій узгодження	1,177
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0257$; $wR2 = 0,0561$
R (всі дані)	$R1 = 0,0286$; $wR2 = 0,0566$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,965 та -1,971

Таблиця Д.25.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Sm}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Sm	- 1S1	0,2772(1)	8	Mn	- 3S1	0,2619(5)	6
	- 1S1	0,2794(2)			- 3S1	0,2654(5)	
	- 1S2	0,2844(2)		Ge	- 1S3	0,2173(4)	4
	- 1S1	0,2878(3)			- 3S2	0,2223(2)	
	- 1S2	0,2931(2)					
	- 1S3	0,2962(1)					
	- 1S2	0,3006(2)					
	- 1S1	0,3195(3)					

Таблиця Д.25.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Sm}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sm	0,0138(2)	0,0108(2)	0,0205(2)	-0,0030(3)	-0,0007(3)	0,0071(1)
Mn	0,012(1)	0,012(1)	0,048(4)	0	0	0,0062(6)
Ge	0,0099(5)	0,0099(5)	0,0060(7)	0	0	0,0049(2)
S1	0,0149(9)	0,023(1)	0,019(1)	-0,009(1)	-0,008(1)	0,0142(8)
S2	0,015(1)	0,0083(9)	0,0100(9)	-0,0003(9)	0,0008(9)	0,0066(8)
S3	0,014(1)	0,014(1)	0,005(1)	0	0	0,0071(6)

Д.26 $\text{Gd}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.26.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Gd}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$**

a , (нм); c , (нм)	0,99236(9); 0,57341(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,48903(8)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3(\text{№ } 167)$
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,407
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	25,158
F(000)	697
Розміри кристалу (мм)	0,06x0,03x0,02
Інтервал Θ збору даних	4,27-27,66
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12; -12 \leq k \leq 12; -7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	5668
Незалежні рефлекси	756 [$R(\text{інт.}) = 0,0638$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	756/1/37
Критерій узгодження	1,129

R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0261$; $wR2 = 0,0579$
R (всі дані)	$R1 = 0,0280$; $wR2 = 0,0587$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,917 та -1,246

Таблиця Д.26.2
Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $Gd_3Mn_{0,5}GeS_7$

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Gd	- 1S1	0,2758(2)	8	Mn	- 3S1	0,2614(4)	6
	- 1S1	0,2785(2)			- 3S1	0,2620(4)	
	- 1S2	0,2813(2)		Ge	- 1S3	0,2172(4)	4
	- 1S1	0,2866(3)			- 3S2	0,2217(2)	
	- 1S2	0,2903(2)					
	- 1S3	0,2939(1)					
	- 1S2	0,2986(2)					
	- 1S1	0,3157(3)					

Таблиця Д.26.3
Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $Gd_3Mn_{0,5}GeS_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Gd	0,0085(2)	0,0092(2)	0,0103(1)	-0,0008(2)	-0,0004(2)	0,0045(1)
Mn	0,012(1)	0,012(1)	0,017(3)	0	0	0,0061(6)
Ge	0,0096(5)	0,0096(5)	0,0039(6)	0	0	0,0048(2)
S1	0,0102(9)	0,0120(9)	0,013(1)	0,000(1)	-0,0036(9)	0,0061(8)
S2	0,010(1)	0,008(1)	0,0079(9)	0,0003(8)	-0,0012(9)	0,0056(8)
S3	0,010(1)	0,010(1)	0,005(1)	0	0	0,0054(6)

Д.27 $Tb_3Mn_{0,5}GeS_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.27.1
Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $Tb_3Mn_{0,5}GeS_7$

a , (нм); c , (нм)	0,98761(8); 0,57168(7)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,48290(8)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,510
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	26,844
F(000)	703
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,04x0,02
Інтервал Θ збору даних	4,13-27,56
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6411
Незалежні рефлекси	751 [$R(\text{інт.}) = 0,0643$]

Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	751/1/37
Критерій узгодження	1,165
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0319$; $wR2 = 0,0721$
R (всі дані)	$R1 = 0,0345$; $wR2 = 0,0728$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	1,232 та -2,583

Таблиця Д.27.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі Tb₃Mn_{0,5}GeS₇

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Tb	- 1S1	0,2744(3)	8	Mn	- 3S1	0,2587(6)	6
	- 1S1	0,2778(3)			- 3S1	0,2624(6)	
	- 1S2	0,2799(3)		Ge	- 1S3	0,2165(5)	4
	- 1S1	0,2835(3)			- 3S2	0,2224(3)	
	- 1S2	0,2881(3)					
	- 1S3	0,2920(2)					
	- 1S2	0,2975(3)					
	- 1S1	0,3171(3)					

Таблиця Д.27.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні у структурі Tb₃Mn_{0,5}GeS₇

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tb	0,0055(3)	0,0074(3)	0,0086(3)	-0,0005(3)	-0,0008(3)	0,0030(2)
Mn	0,006(1)	0,006(1)	0,015(3)	0	0	0,0033(8)
Ge	0,0055(6)	0,0055(6)	0,0046(9)	0	0	0,0027(3)
S1	0,007(1)	0,009(1)	0,009(1)	0,000(1)	-0,001(1)	0,004(1)
S2	0,007(1)	0,006(1)	0,006(1)	0,000(1)	0,000(1)	0,003(1)
S3	0,006(1)	0,006(1)	0,007(3)	0	0	0,0032(8)

Д.28 Dy₃Mn_{0,5}GeS₇ (метод монокристалу)

Таблиця Д.28.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури Dy₃Mn_{0,5}GeS₇

a , (нм); c , (нм)	0,98168(6); 0,57409(5)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,47913(6)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,628
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	28,307
F(000)	709
Розміри кристалу (мм)	0,06x0,03x0,03
Інтервал Θ збору даних	4,15-27,67

Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12; -12 \leq k \leq 12; -7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4155
Незалежні рефлекси	742 [$R(\text{інт.}) = 0,0404$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	742/1/38
Критерій узгодження	1,115
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0160; wR2 = 0,0341$
R (всі дані)	$R1 = 0,0170; wR2 = 0,0344$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,788 та -0,876

Таблиця Д.28.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $\text{Dy}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Dy	- 1S1	0,2729(1)	8	Mn	- 3S1	0,2591(2)	6
	- 1S1	0,2768(1)			- 3S1	0,2615(2)	
	- 1S2	0,2788(1)		Ge	- 1S3	0,2173(2)	4
	- 1S1	0,2816(1)			- 3S2	0,2221(1)	
	- 1S2	0,2871(1)					
	- 1S3	0,2899(1)					
	- 1S2	0,2978(1)					
	- 1S1	0,3206(1)					

Таблиця Д.28.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні у структурі $\text{Dy}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Dy	0,0052(1)	0,0068(1)	0,0100(1)	-0,0004(1)	-0,0008(1)	0,00274(9)
Mn	0,0061(7)	0,0061(7)	0,013(1)	0	0	0,0031(4)
Ge	0,0059(3)	0,0059(3)	0,0055(4)	0	0	0,0029(1)
S1	0,0064(5)	0,0080(6)	0,0121(7)	-0,0010(5)	-0,0015(5)	0,0039(5)
S2	0,0072(6)	0,0047(6)	0,0088(6)	-0,0004(5)	-0,0008(5)	0,0032(5)
S3	0,0083(7)	0,0083(7)	0,006(1)	0	0	0,0041(4)

Д.29 $\text{Ho}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.29.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури $\text{Ho}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$

a , (нм); c , (нм)	0,97541(7); 0,57574(5)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,47439(6)
СП / ПГ	$hP23$ / $P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,736

Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	29,982
F(000)	715
Розміри кристалу (мм)	0,10x0,08x0,06
Інтервал Θ збору даних	4,18-27,62
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12; -12 \leq k \leq 12; -7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6275
Незалежні рефлекси	745 [$R(\text{інт.}) = 0,0515$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	745/1/37
Критерій узгодження	1,121
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0235; wR2 = 0,0562$
R (всі дані)	$R1 = 0,0247; wR2 = 0,0567$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,838 та -1,563

Таблиця Д.29.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Ho}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Ho	- 1S1	0,2712(2)	8	Mn	- 3S1	0,2577(4)	6
	- 1S1	0,2759(2)			- 3S1	0,2610(4)	
	- 1S2	0,2778(2)		Ge	- 1S3	0,2172(4)	4
	- 1S1	0,2784(2)			- 3S2	0,2218(2)	
	- 1S2	0,2854(2)					
	- 1S3	0,2878(1)					
	- 1S2	0,2986(2)					
	- 1S1	0,3252(2)					

Таблиця Д.29.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Ho}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ho	0,0052(1)	0,0067(1)	0,0092(1)	-0,0001(2)	-0,0009(2)	0,0026(1)
Mn	0,005(1)	0,005(1)	0,016(3)	0	0	0,0026(6)
Ge	0,0059(5)	0,0059(5)	0,0050(6)	0	0	0,0029(2)
S1	0,0072(9)	0,0078(9)	0,011(1)	-0,0016(8)	-0,0015(7)	0,0038(8)
S2	0,008(1)	0,005(1)	0,0071(9)	0,0007(8)	0,0006(8)	0,0043(8)
S3	0,008(1)	0,008(1)	0,005(1)	0	0	0,0043(6)

Д.30 Er₃Mn_{0,5}GeS₇ (метод монокристалу)

Таблиця Д.30.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури Er₃Mn_{0,5}GeS₇

a , (нм); c , (нм)	0,96950(7); 0,58033(5)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,47239(6)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,809
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	31,632
$F(000)$	721
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,03x0,03
Інтервал Θ збору даних	4,20 -27,67
Інтервал індексів	$-11 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4160
Незалежні рефлекси	738 [$R(\text{інт.}) = 0,0445$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	738/1/38
Критерій узгодження	1,062
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0178$; $wR2 = 0,0403$
R (всі дані)	$R1 = 0,0196$; $wR2 = 0,0408$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,838 та -1,563

Таблиця Д.30.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі Er₃Mn_{0,5}GeS₇

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Er	- 1S1	0,2697(1)	8	Mn	- 3S1	0,2573(2)	6
	- 1S1	0,2748(1)			- 3S1	0,2612(2)	
	- 1S2	0,2775(1)		Ge	- 1S3	0,2184(3)	4
	- 1S1	0,2758(1)			- 3S2	0,2219(1)	
	- 1S2	0,2846(1)					
	- 1S3	0,2855(1)					
	- 1S2	0,3001(1)					
	- 1S1	0,3329(1)					

Таблиця Д.30.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні у структурі Er₃Mn_{0,5}GeS₇

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Er	0,0059(1)	0,0077(1)	0,0098(1)	-0,0004(1)	-0,0008(1)	0,0029(1)
Mn	0,0066(9)	0,0066(9)	0,012(2)	0	0	0,0033(4)
Ge	0,0066(4)	0,0066(4)	0,0039(5)	0	0	0,0033(1)
S1	0,0059(7)	0,0078(7)	0,0118(8)	-0,0009(5)	-0,0019(5)	0,0034(6)

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S2	0,0079(8)	0,0060(7)	0,0070(6)	0,0003(6)	-0,0005(6)	0,0040(6)
S3	0,0081(8)	0,0081(8)	0,004(1)	0	0	0,0040(4)

Д.31 $Y_3Fe_{0,5}GeS_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.31.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури $Y_3Fe_{0,5}GeS_7$

a , (нм); c , (нм)	0,97612(9); 0,57758(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,47659(8)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,123
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	23,395
$F(000)$	548
Розміри кристалу (мм)	0,08x0,07x0,06
Інтервал Θ збору даних	4,18-27,43
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4228
Незалежні рефлекси	729 [$R(\text{інт.}) = 0,0501$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	729/1/37
Критерій узгодження	1,014
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0224$; $wR2 = 0,0434$
R (всі дані)	$R1 = 0,0264$; $wR2 = 0,0442$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,499 та -0,532

Таблиця Д.31.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $Y_3Fe_{0,5}GeS_7$

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Y	- 1S1	0,2701(1)	8	Fe	- 3S1	0,2572(2)	6
	- 1S1	0,2747(1)			- 3S1	0,2576(2)	
	- 1S2	0,2792(1)		Ge	- 1S3	0,2172(2)	4
	- 1S1	0,2798(1)			- 3S2	0,2218(1)	
	- 1S2	0,2868(1)					
	- 1S3	0,2889(1)					
	- 1S2	0,2993(1)					
	- 1S1	0,3267(1)					

Таблиця Д.31.3
Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $Y_3Fe_{0,5}GeS_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Y	0,0094(2)	0,0105(2)	0,0131(3)	-0,0006(3)	-0,0012(3)	0,0044(1)
Fe	0,0109(7)	0,0109(7)	0,016(1)	0	0	0,0054(3)
Ge	0,0097(3)	0,0097(3)	0,0092(5)	0	0	0,0048(1)
S1	0,0116(6)	0,0127(6)	0,0165(8)	-0,0018(6)	-0,0016(5)	0,0073(5)
S2	0,0106(6)	0,0096(6)	0,0093(6)	-0,0002(5)	0,0002(6)	0,0052(5)
S3	0,0121(7)	0,0121(7)	0,006(1)	0	0	0,0061(3)

Д.32 $La_3Fe_{0,5}GeS_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.32.1
Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $La_3Fe_{0,5}GeS_7$

a , (нм); c , (нм)	1,03244(7); 0,58132(5)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,53663(7)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,590
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	16,417
F(000)	656
Розміри кристалу (мм)	0,10x0,06x0,05
Інтервал Θ збору даних	3,95-27,41
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 13$; $-13 \leq k \leq 13$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4731
Незалежні рефлекси	818 [$R(\text{інт.}) = 0,0389$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	818/1/38
Критерій узгодження	1,062
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0180$; $wR2 = 0,0402$
R (всі дані)	$R1 = 0,0192$; $wR2 = 0,0405$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,685 та -1,172

Таблиця Д.32.2
Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $La_3Fe_{0,5}GeS_7$

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
La	- 1S1	0,2857(1)	8	Fe	- 3S1	0,2643(3)	6
	- 1S1	0,2864(1)			- 3S1	0,2643(3)	
	- 1S2	0,2930(1)		Ge	- 1S3	0,2176(2)	4
	- 1S1	0,3008(1)			- 3S2	0,2226(1)	
	- 1S2	0,3027(1)					
	- 1S3	0,3073(1)					

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
	- 1S2	0,3058(1)					
	- 1S1	0,3155(1)					

Таблиця Д.32.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La	0,0086(1)	0,0082(1)	0,0083(1)	0,0005(1)	-0,0002(1)	0,0037(1)
Fe	0,0112(6)	0,0112(6)	0,0136(11)	0	0	0,0056(3)
Ge	0,0095(3)	0,0095(3)	0,0057(4)	0	0	0,0047(1)
S1	0,0127(5)	0,0088(5)	0,0144(5)	-0,0013(6)	0,0000(7)	0,0056(4)
S2	0,0094(6)	0,0100(6)	0,0095(6)	0,0010(5)	0,0011(5)	0,0051(5)
S3	0,0131(7)	0,0131(7)	0,006(1)	0	0	0,0066(3)

Д.33 $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.33.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$**

a , (нм); c , (нм)	1,02204(8); 0,57754(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,52245(8)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,738
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	17,666
F(000)	662
Розміри кристалу (мм)	0,08x0,07x0,04
Інтервал Θ збору даних	4,21-27,44
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 12$; $-13 \leq k \leq 13$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6866
Незалежні рефлекси	795 [$R(\text{інт.}) = 0,0520$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	795/1/38
Критерій узгодження	1,103
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0217$; $wR2 = 0,0373$
R (всі дані)	$R1 = 0,0237$; $wR2 = 0,0378$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,782 та -0,704

Таблиця Д.33.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Ce	- 1S1	0,2831(1)	8	Fe	- 3S1	0,2618(3)	6
	- 1S1	0,2832(1)			- 3S1	0,2632(3)	

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
	- 1S2	0,2900(1)		Ge	- 1S3	0,2163(3)	4
	- 1S1	0,2976(2)			- 3S2	0,2221(1)	
	- 1S2	0,2995(1)					
	- 1S3	0,3043(1)					
	- 1S2	0,3035(1)					
	- 1S1	0,3138(2)					

Таблиця Д.33.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce	0,0081(1)	0,0093(1)	0,0098(1)	-0,0007(2)	-0,0009(2)	0,0043(1)
Fe	0,0111(8)	0,0111(8)	0,015(1)	0	0	0,0056(4)
Ge	0,0089(4)	0,0089(4)	0,0070(5)	0	0	0,0044(1)
S1	0,0098(6)	0,0117(6)	0,0161(7)	0,000(1)	0,0009(9)	0,0068(5)
S2	0,0101(8)	0,0079(7)	0,0120(7)	0,0004(7)	-0,0006(7)	0,0049(6)
S3	0,0133(9)	0,0133(9)	0,008(1)	0	0	0,0067(4)

Д.34 $\text{Pr}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод порошку)

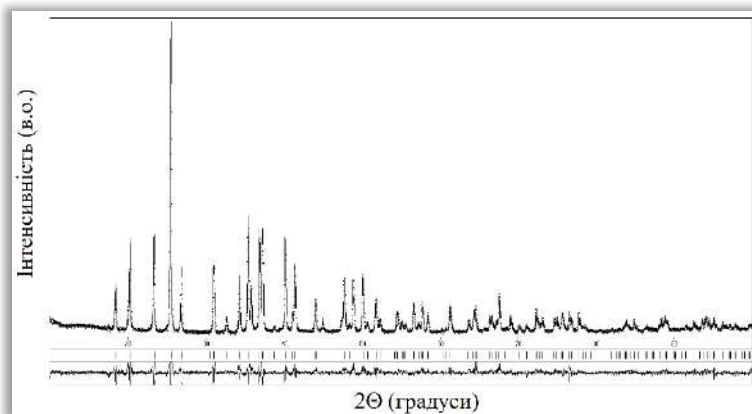


Рис. Д.19. Теоретичний (—), експериментальний (.....) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $\text{Pr}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_1 = 0,0806$; $R_p = 0,1235$).

Таблиця Д.34.1

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Pr}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Pr	- 1S2	0,2811(8)	8	Fe	- 3S2	0,2584	6
	- 1S2	0,2831(9)			- 3S2	0,2673	
	- 1S1	0,2889(3)		Ge	- 1S3	0,2106(3)	4
	- 1S1	0,2978(13)			- 3S1	0,2282(12)	

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
	- 1S2	0,2983(3)					
	- 1S1	0,2993(9)					
	- 1S3	0,3030(3)					
	-1S2	0,3130(3)					

Д.35 Nd₃Fe_{0,5}GeS₇ (метод порошку)

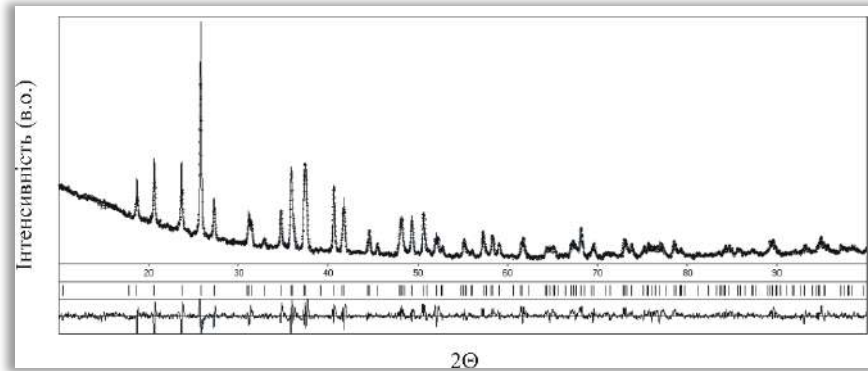


Рис. Г.20. Теоретичний (—), експериментальний (·····) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки Nd₃Fe_{0,5}GeS₇ (CuK α -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0490$; $R_P = 0,3373$).

Таблиця Д.35.1

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі Nd₃Fe_{0,5}GeS₇

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Nd	- 1S2	0,2797(9)	8	Fe	- 3S2	0,2624	6
	- 1S2	0,2819(10)			- 3S2	0,2654	
	- 1S1	0,2870(2)		Ge	- 1S3	0,2240(2)	4
	- 1S1	0,2892(14)			- 3S1	0,2289(13)	
	- 1S2	0,2950(2)					
	- 1S1	0,2970(8)					
	- 1S3	0,2990(2)					
	-1S2	0,3090(2)					

Д.36 Sm₃Fe_{0,5}GeS₇ (метод монокристалу)

Таблиця Д.36.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури Sm₃Fe_{0,5}GeS₇

a , (нм); c , (нм)	0,9962(1); 0,57670(7)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,49570(9)
СП / ПГ	$hP23$ / $P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,199

Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	22,614
F(000)	686
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,05x0,04
Інтервал Θ збору даних	4,25-27,30
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 13$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6415
Незалежні рефлекси	750 [$R(\text{інт.}) = 0,0543$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	750/1/38
Критерій узгодження	1,088
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0226$; $wR2 = 0,0393$
R (всі дані)	$R1 = 0,0242$; $wR2 = 0,0396$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,709 та -1,048

Таблиця Д.36.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Sm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Sm	- 1S1	0,2766(1)	8	Fe	- 3S1	0,2602(5)	6
	- 1S1	0,2780(1)			- 3S1	0,2630(5)	
	- 1S2	0,2837(1)		Ge	- 1S3	0,2171(3)	4
	- 1S1	0,2893(3)			- 3S2	0,2218(2)	
	- 1S2	0,2923(1)					
	- 1S3	0,2960(1)					
	- 1S2	0,2996(1)					
	- 1S1	0,3168(3)					

Таблиця Д.36.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Sm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sm	0,0109(1)	0,0131(1)	0,0160(1)	0,0008(2)	-0,0011(2)	0,0063(1)
Fe	0,018(1)	0,018(1)	0,034(3)	0	0	0,0090(5)
Ge	0,0100(4)	0,0100(4)	0,0077(6)	0	0	0,0050(1)
S1	0,0214(8)	0,0115(7)	0,020(1)	0,0006(9)	0,006(1)	0,0094(7)
S2	0,0112(8)	0,0140(9)	0,0104(8)	0,0007(8)	0,0007(8)	0,0077(7)
S3	0,012(1)	0,012(1)	0,005(1)	0	0	0,0063(5)

Д.37 $\text{Gd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.37.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Gd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$

a , (нм); c , (нм)	0,99068(7); 0,57393(5)
------------------------	------------------------

Об'єм комірки, V (нм ³)	0,48782(6)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,424
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	25,317
F(000)	698
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,05x0,05
Інтервал Θ збору даних	4,11-27,47
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12; -12 \leq k \leq 12; -7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4334
Незалежні рефлекси	745 [$R(\text{інт.}) = 0,0324$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	745/1/37
Критерій узгодження	1,092
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0183; wR2 = 0,0363$
R (всі дані)	$R1 = 0,0209; wR2 = 0,0367$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,604 та -0,918

Таблиця Д.37.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $Gd_3Fe_{0,5}GeS_7$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Gd	- 1S1	0,2743(1)	8	Fe	- 3S1	0,2589(3)	6
	- 1S1	0,2767(1)			- 3S1	0,2595(3)	
	- 1S2	0,2820(1)		Ge	- 1S3	0,2169(3)	4
	- 1S1	0,2868(2)			- 3S2	0,2220(1)	
	- 1S2	0,2904(1)					
	- 1S3	0,2939(1)					
	- 1S2	0,2986(1)					
	- 1S1	0,3171(2)					

Таблиця Д.37.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $Gd_3Fe_{0,5}GeS_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Gd	0,0075(1)	0,0084(1)	0,0087(1)	-0,0007(2)	-0,0009(2)	0,0038(1)
Fe	0,0095(9)	0,0095(9)	0,016(2)	0	0	0,0048(4)
Ge	0,0082(4)	0,0082(4)	0,0043(5)	0	0	0,0041(1)
S1	0,0086(7)	0,0098(7)	0,0132(9)	-0,0014(8)	-0,0020(8)	0,0054(6)
S2	0,0093(8)	0,0075(8)	0,0092(8)	-0,0004(7)	-0,0009(7)	0,0051(7)
S3	0,0092(9)	0,0092(9)	0,006(1)	0	0	0,0046(5)

Д.38 Tb₃Fe_{0,5}GeS₇ (метод монокристалу)

Таблиця Д.38.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури Tb₃Fe_{0,5}GeS₇

<i>a</i> , (нм); <i>c</i> , (нм)	0,98351(8); 0,57481(5)
Об'єм комірки, <i>V</i> (нм ³)	0,48152(7)
СП / ПГ	<i>hP</i> 23 / <i>P</i> 6 ₃ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,529
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	27,018
F(000)	704
Розміри кристалу (мм)	0,06x0,05x0,05
Інтервал Θ збору даних	4,14-27,68
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4342
Незалежні рефлекси	750 [<i>R</i> (інт.) = 0,0361]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по <i>F</i> ²
Дані/обмеження/параметри	750/1/38
Критерій узгодження	1,045
<i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0164; <i>wR</i> 2 = 0,0348
<i>R</i> (всі дані)	<i>R</i> 1 = 0,0178; <i>wR</i> 2 = 0,0351
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,913 та -0,683

Таблиця Д.38.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі Tb₃Fe_{0,5}GeS₇

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Tb	- 1S1	0,2719(1)	8	Fe	- 3S1	0,2578(3)	6
	- 1S1	0,2755(1)			- 3S1	0,2582(2)	
	- 1S2	0,2803(1)		Ge	- 1S3	0,2169(3)	4
	- 1S1	0,2839(1)			- 3S2	0,2218(1)	
	- 1S2	0,2886(1)					
	- 1S3	0,2916(1)					
	- 1S2	0,2984(1)					
	- 1S1	0,3204(1)					

Таблиця Д.38.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні у структурі Tb₃Fe_{0,5}GeS₇

АТОМ	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
Tb	0,0065(1)	0,0079(1)	0,0094(1)	-0,0009(1)	-0,0009(1)	0,0034(1)
Fe	0,0081(7)	0,0081(7)	0,011(2)	0	0	0,0041(4)
Ge	0,0074(3)	0,0074(3)	0,0051(5)	0	0	0,0037(1)
S1	0,0081(6)	0,0094(6)	0,0134(8)	-0,0022(6)	-0,0028(6)	0,0051(5)

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S2	0,0088(7)	0,0068(7)	0,0080(6)	0,0009(6)	0,0003(6)	0,0046(6)
S3	0,0099(8)	0,0099(8)	0,006(1)	0	0	0,0050(4)

Д.39 Dy₃Fe_{0,5}GeS₇ (метод монокристалу)

Таблиця Д.39.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури Dy₃Fe_{0,5}GeS₇

a , (нм); c , (нм)	0,97710(8); 0,57690(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,47699(7)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,657
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	28,533
F(000)	710
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,04x0,03
Інтервал Θ збору даних	4,28-27,46
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 11$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4240
Незалежні рефлекси	727 [$R(\text{інт.}) = 0,0331$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	727/1/37
Критерій узгодження	1,239
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0174$; $wR2 = 0,0365$
R (всі дані)	$R1 = 0,0187$, $wR2 = 0,0368$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,706 та -1,145

Таблиця Д.39.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі Dy₃Fe_{0,5}GeS₇

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Dy	- 1S1	0,2705(1)	8	Fe	- 3S1	0,2572(3)	6
	- 1S1	0,2743(1)			- 3S1	0,2577(3)	
	- 1S2	0,2795(1)		Ge	- 1S3	0,2176(3)	4
	- 1S1	0,2809(1)			- 3S2	0,2219(1)	
	- 1S2	0,2874(1)					
	- 1S3	0,2893(1)					
	- 1S2	0,2987(1)					
	- 1S1	0,3249(1)					

Таблиця Д.39.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі Dy₃Fe_{0,5}GeS₇**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Dy	0,0083(1)	0,0074(1)	0,0100(1)	0,0011(1)	0,0000(1)	0,0036(1)
Fe	0,0096(9)	0,0096(9)	0,019(3)	0	0	0,0048(4)
Ge	0,0073(4)	0,0073(4)	0,0043(5)	0	0	0,0036(1)
S1	0,0102(7)	0,0079(7)	0,013(1)	-0,0010(6)	0,0017(6)	0,0051(6)
S2	0,0076(8)	0,0086(8)	0,0071(7)	0,0007(7)	0,0008(6)	0,0045(7)
S3	0,0094(9)	0,0094(9)	0,005(1)	0	0	0,0047(4)

Д.40 Ho₃Fe_{0,5}GeS₇ (метод монокристалу)

Таблиця Д.40.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури Ho₃Fe_{0,5}GeS₇**

a , (нм); c , (нм)	0,96948(7); 0,57925(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,47149(7)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,774
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	30,265
F(000)	716
Розміри кристалу (мм)	0,05x0,04x0,03
Інтервал Θ збору даних	3,52-27,45
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6237
Незалежні рефлекси	721 [$R(\text{інт.}) = 0,0984$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	721/1/39
Критерій узгодження	1,147
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0464$; $wR2 = 0,1192$
R (всі дані)	$R1 = 0,0469$; $wR2 = 0,1197$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	2,106 та -1,502

Таблиця Д.40.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі Ho₃Fe_{0,5}GeS₇**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Ho	- 1S1	0,2695(6)	8	Fe	- 3S1	0,2572(8)	6
	- 1S1	0,2727(6)			- 3S1	0,2574(8)	
	- 1S2	0,2785(6)		Ge	- 1S3	0,2178(8)	4
	- 1S1	0,2775(5)			- 3S2	0,2216(6)	
	- 1S2	0,2854(6)					
	- 1S3	0,2868(4)					

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
	- 1S2	0,2994(6)					
	- 1S1	0,3297(5)					

Таблиця Д.40.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Ho}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ho	0,0066(6)	0,0076(5)	0,0112(5)	-0,0005(5)	-0,0014(5)	0,0034(3)
Fe	0,008(3)	0,008(3)	0,020(7)	0	0	0,004(1)
Ge	0,006(1)	0,006(1)	0,008(1)	0	0	0,0034(6)
S1	0,009(2)	0,009(3)	0,014(3)	-0,001(1)	-0,003(1)	0,005(1)
S2	0,010(2)	0,005(2)	0,011(2)	0,002(2)	0,003(2)	0,004(1)
S3	0,013(3)	0,013(3)	0,001(4)	0	0	0,006(1)

Д.41 $\text{Er}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.41.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Er}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$**

a , (нм); c , (нм)	0,96428(6); 0,58394(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,47022(6)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,839
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	31,878
F(000)	722
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,04x0,03
Інтервал Θ збору даних	3,49-27,43
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4151
Незалежні рефлекси	717 [$R(\text{інт.}) = 0,0686$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	717/1/38
Критерій узгодження	1,080
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0227$; $wR2 = 0,0519$
R (всі дані)	$R1 = 0,0245$; $wR2 = 0,0524$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,949 та -2,418

Таблиця Д.41.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Er}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Er	- 1S1	0,2676(3)	8	Fe	- 3S1	0,2560(4)	6
	- 1S1	0,2733(3)			- 3S1	0,2568(4)	

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
	- 1S2	0,2781(3)		Ge	- 1S3	0,2189(5)	4
	- 1S1	0,2736(3)			- 3S2	0,2213(3)	
	- 1S2	0,2846(3)					
	- 1S3	0,2849(2)					
	- 1S2	0,3019(3)					
	- 1S1	0,3386(3)					

Таблиця Д.41.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Er}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Er	0,0070(3)	0,0091(3)	0,0104(2)	-0,0003(3)	-0,0010(3)	0,0034(1)
Fe	0,008(1)	0,008(1)	0,017(4)	0	0	0,0043(9)
Ge	0,0074(7)	0,0074(7)	0,0053(9)	0	0	0,0037(3)
S1	0,007(1)	0,009(1)	0,015(1)	-0,001(1)	-0,001(1)	0,004(1)
S2	0,008(1)	0,006(1)	0,007(1)	-0,001(1)	-0,001(1)	0,004(1)
S3	0,009(1)	0,009(1)	0,003(2)	0	0	0,0047(9)

Д.42 $\text{Tm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.42.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Tm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$**

a , (нм); c , (нм)	0,95653(8); 0,58752(7)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,46553(8)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,933
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	33,746
F(000)	728
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,04x0,03
Інтервал Θ збору даних	3,47-27,38
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6111
Незалежні рефлекси	711 [$R(\text{інт.}) = 0,0749$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	711/1/39
Критерій узгодження	1,200
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0267$; $wR2 = 0,0536$
R (всі дані)	$R1 = 0,0284$; $wR2 = 0,0540$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,966 та -1,156

Таблиця Д.42.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $Tm_3Fe_{0,5}GeS_7$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Tm	- 1S1	0,2656(4)	8	Fe	- 3S1	0,2537(5)	6
	- 1S1	0,2703(4)			- 3S1	0,2559(5)	
	- 1S2	0,2769(4)		Ge	- 1S3	0,2184(6)	4
	- 1S1	0,2727(3)			- 3S2	0,2211(4)	
	- 1S2	0,2832(3)					
	- 1S3	0,2824(2)					
	- 1S2	0,3037(4)					
	- 1S1	0,3456(4)					

Таблиця Д.42.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $Tm_3Fe_{0,5}GeS_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tm	0,0095(3)	0,0109(3)	0,0136(3)	-0,0001(4)	-0,0011(4)	0,0043(2)
Fe	0,009(1)	0,009(1)	0,012(4)	0	0	0,004(1)
Ge	0,0090(8)	0,0090(8)	0,007(1)	0	0	0,0045(4)
S1	0,007(1)	0,011(1)	0,020(1)	-0,001(1)	-0,003(1)	0,005(1)
S2	0,012(1)	0,008(1)	0,010(1)	0,000(1)	0,002(1)	0,007(1)
S3	0,009(1)	0,009(1)	0,008(3)	0	0	0,004(1)

Д.43 $Y_3Co_{0,5}GeS_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.43.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $Y_3Co_{0,5}GeS_7$**

a , (нм); c , (нм)	0,9729(1); 0,57744(9)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,4733(1)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,162
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	23,665
F(000)	549
Розміри кристалу (мм)	0,11x0,04x0,04
Інтервал Θ збору даних	2,42-27,47
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6286
Незалежні рефлекси	734 [$R(\text{інт.}) = 0,0880$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	734/1/37
Критерій узгодження	1,086

R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0388$; $wR2 = 0,0642$
R (всі дані)	$R1 = 0,0448$; $wR2 = 0,0659$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,841 та -0,980

Таблиця Д.43.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $Y_3Co_{0,5}GeS_7$

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Y	- 1S1	0,2689(1)	8	Co	- 3S1	0,2552(3)	6
	- 1S1	0,2736(1)			- 3S1	0,2562(3)	
	- 1S2	0,2787(2)		Ge	- 1S3	0,2175(4)	4
	- 1S1	0,2788(2)			- 3S2	0,2213(2)	
	- 1S2	0,2863(2)					
	- 1S3	0,2878(1)					
	- 1S2	0,2994(2)					
	- 1S1	0,3283(2)					

Таблиця Д.43.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $Y_3Co_{0,5}GeS_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Y	0,0092(3)	0,0101(4)	0,0146(4)	-0,0010(4)	-0,0013(4)	0,0047(3)
Co	0,008(1)	0,008(1)	0,017(2)	0	0	0,0041(5)
Ge	0,0101(5)	0,0101(5)	0,0085(7)	0	0	0,0050(2)
S1	0,0108(9)	0,0117(9)	0,020(1)	-0,0026(8)	-0,0022(8)	0,0073(8)
S2	0,0106(9)	0,0079(9)	0,0103(9)	0,0000(8)	-0,0013(9)	0,0041(8)
S3	0,011(1)	0,011(1)	0,010(1)	0	0	0,0056(5)

Д.44 $La_3Co_{0,5}GeS_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.44.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $La_3Co_{0,5}GeS_7$

a , (нм); c , (нм)	1,03181(7); 0,58091(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,53560(8)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,608
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	16,546
F(000)	657
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,05x0,04
Інтервал Θ збору даних	3,95 – 27,43
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 13$; $-13 \leq k \leq 13$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4650
Незалежні рефлекси	815 [$R(\text{інт.}) = 0,0312$]

Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	815/1/37
Критерій узгодження	1,218
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0182$; $wR2 = 0,0414$
R (всі дані)	$R1 = 0,0187$; $wR2 = 0,0416$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,591 та -1,303

Таблиця Д.44.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
La	- 1S1	0,2853(1)	8	Co	- 3S1	0,2629(2)	6
	- 1S1	0,2857(1)			- 3S1	0,2642(2)	
	- 1S2	0,3003(1)		Ge	- 1S3	0,2175(2)	4
	- 1S1	0,2931(1)			- 3S2	0,2224(1)	
	- 1S2	0,3028(1)					
	- 1S3	0,30727(9)					
	- 1S2	0,3060(1)					
	- 1S1	0,3158(1)					

Таблиця Д.44.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La	0,0079(1)	0,0072(1)	0,0080(1)	0,0009(1)	-0,0001(1)	0,00320(9)
Co	0,0098(6)	0,0098(6)	0,017(1)	0	0	0,0049(3)
Ge	0,0083(3)	0,0083(3)	0,0057(4)	0	0	0,0041(1)
S1	0,0132(5)	0,0080(5)	0,0155(5)	-0,0013(6)	-0,0001(7)	0,0057(4)
S2	0,0082(5)	0,0098(5)	0,0094(5)	0,0010(5)	0,0005(5)	0,0052(5)
S3	0,0120(6)	0,0120(6)	0,006(1)	0	0	0,0060(3)

Д.45 $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.45.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$**

a , (нм); c , (нм)	1,02168(7); 0,57843(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,52289(7)
СП / ПГ	$hP23$ / $P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,743
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	17,751
F(000)	663
Розміри кристалу (мм)	0,08x0,04x0,04
Інтервал Θ збору даних	4,21 – 27,42

Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 12; -13 \leq k \leq 13; -7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4536
Незалежні рефлекси	794 [$R(\text{інт.}) = 0,0318$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	794/1/38
Критерій узгодження	1,235
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0138; wR2 = 0,0305$
R (всі дані)	$R1 = 0,0144; R2 = 0,0306$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,609 та -1,260

Таблиця Д.45.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Ce	- 1S1	0,28260(9)	8	Co	- 3S1	0,2615(1)	6
	- 1S1	0,28294(9)			- 3S1	0,2621(1)	
	- 1S2	0,2981(1)		Ge	- 1S3	0,2170(1)	4
	- 1S1	0,2903(1)			- 3S2	0,2223(1)	
	- 1S2	0,2998(1)					
	- 1S3	0,30421(8)					
	- 1S2	0,3036(1)					
	- 1S1	0,3145(1)					

Таблиця Д.45.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce	0,0063(1)	0,0081(1)	0,0086(1)	-0,0007(1)	-0,0007(1)	0,00361(8)
Co	0,0097(5)	0,0097(5)	0,0155(8)	0	0	0,0049(2)
Ge	0,0083(2)	0,0083(2)	0,0058(3)	0	0	0,0041(1)
S1	0,0087(4)	0,0113(4)	0,0160(4)	-0,0012(5)	-0,0021(5)	0,0061(3)
S2	0,0085(4)	0,0080(4)	0,0104(4)	-0,0006(4)	-0,0015(4)	0,0046(4)
S3	0,0116(5)	0,0116(5)	0,0057(8)	0	0	0,0058(3)

Д.46 $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.46.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$

a , (нм); c , (нм)	1,01474(7); 0,57735(5)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,51485(7)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,833
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	18,961

F(000)	669
Розміри кристалу (мм)	0,06x0,05x0,05
Інтервал Θ збору даних	4,02-27,46
Інтервал індексів	$-10 \leq h \leq 13; -13 \leq k \leq 12; -7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4525
Незалежні рефлекси	787 [$R(\text{інт.}) = 0,0333$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	787/1/37
Критерій узгодження	1,042
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0187; wR2 = 0,0317$
R (всі дані)	$R1 = 0,0223; wR2 = 0,0323$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,508 та -0,714

Таблиця Д.46.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Pr	- 1S1	0,2807(1)	8	Co	- 3S1	0,2606(3)	6
	- 1S1	0,2812(1)			- 3S1	0,2616(3)	
	- 1S2	0,2960(2)		Ge	- 1S3	0,2169(2)	4
	- 1S1	0,2886(1)			- 3S2	0,2221(1)	
	- 1S2	0,2978(1)					
	- 1S3	0,3022(1)					
	- 1S2	0,3023(1)					
	- 1S1	0,3147(2)					

Таблиця Д.46.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні у структурі $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr	0,0073(1)	0,0090(1)	0,0091(1)	-0,0008(2)	-0,0009(2)	0,0040(1)
Co	0,0108(7)	0,0108(7)	0,016(1)	0	0	0,0054(4)
Ge	0,0087(3)	0,0087(3)	0,0062(4)	0	0	0,0043(1)
S1	0,0089(6)	0,0113(6)	0,0169(7)	0,0000(9)	-0,0017(9)	0,0058(5)
S2	0,0096(8)	0,0088(7)	0,0104(6)	-0,0013(6)	-0,0019(7)	0,0054(6)
S3	0,0116(5)	0,0116(5)	0,0057(8)	0	0	0,0058(3)

Д.47 Nd₃Co_{0,5}GeS₇ (метод монокристалу)

Таблиця Д.47.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури Nd₃Co_{0,5}GeS₇

a , (нм); c , (нм)	1,00868(7); 0,57606(5)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,50758(7)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,967
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	20,178
F(000)	675
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,05x0,04
Інтервал Θ збору даних	4,67-27,48
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 13$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4420
Незалежні рефлекси	760 [$R(\text{інт.}) = 0,0298$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	760/1/37
Критерій узгодження	1,118
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0165$; $wR2 = 0,0353$
R (всі дані)	$R1 = 0,0172$; $wR2 = 0,0354$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,868 та -1,019

Таблиця Д.47.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі Nd₃Co_{0,5}GeS₇

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Nd	- 1S1	0,2790(1)	8	Co	- 3S1	0,2600(2)	6
	- 1S1	0,2797(1)			- 3S1	0,2602(2)	
	- 1S2	0,2944(1)		Ge	- 1S3	0,2171(2)	4
	- 1S1	0,2869(1)			- 3S2	0,2221(1)	
	- 1S2	0,2961(1)					
	- 1S3	0,30009(9)					
	- 1S2	0,3010(1)					
	- 1S1	0,3144(1)					

Таблиця Д.47.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі Nd₃Co_{0,5}GeS₇**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nd	0,0093(1)	0,0085(1)	0,0076(1)	0,0006(1)	0,0001(1)	0,0039(1)
Co	0,0111(6)	0,0111(6)	0,012(1)	0	0	0,0055(3)
Ge	0,0103(3)	0,0103(3)	0,0049(4)	0	0	0,0051(1)
S1	0,0131(5)	0,0095(5)	0,0145(6)	-0,0017(6)	0,0004(7)	0,0059(4)
S2	0,0098(6)	0,0105(6)	0,0079(5)	0,0014(5)	0,0009(5)	0,0052(5)
S3	0,0139(7)	0,0139(7)	0,003(1)	0	0	0,0070(4)

Д.48 Sm₃Co_{0,5}GeS₇ (метод монокристалу)

Таблиця Д.48.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури Sm₃Co_{0,5}GeS₇**

a , (нм); c , (нм)	0,99766(7); 0,57469(5)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,49537(7)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,213
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	22,734
F(000)	687
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,06x0,04
Інтервал Θ збору даних	4,09-27,30
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 13$; $-6 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4342
Незалежні рефлекси	735 [$R(\text{інт.}) = 0,0333$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	735/1/38
Критерій узгодження	1,069
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0146$; $wR2 = 0,0295$
R (всі дані)	$R1 = 0,0163$; $wR2 = 0,0298$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,605 та -0,802

Таблиця Д.48.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі Sm₃Co_{0,5}GeS₇**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Sm	- 1S1	0,2758(1)	8	Co	- 3S1	0,2581(3)	6
	- 1S1	0,2775(1)			- 3S1	0,2596(3)	
	- 1S2	0,2904(1)		Ge	- 1S3	0,2172(2)	4
	- 1S1	0,2841(1)			- 3S2	0,2221(1)	
	- 1S2	0,2929(1)					
	- 1S3	0,2964(1)					

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
	- 1S2	0,2990(1)					
	- 1S1	0,3158(1)					

Таблиця Д.48.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sm	0,0081(1)	0,0071(1)	0,0085(1)	0,0007(1)	0,0000(1)	0,0032(1)
Co	0,0088(6)	0,0088(6)	0,014(1)	0	0	0,0044(3)
Ge	0,0089(3)	0,0089(3)	0,0047(4)	0	0	0,0044(1)
S1	0,0104(6)	0,0085(5)	0,0140(7)	-0,0008(6)	0,0009(7)	0,0047(5)
S2	0,0078(6)	0,0094(7)	0,0085(6)	0,0005(6)	0,0005(6)	0,0048(5)
S3	0,0108(7)	0,0108(7)	0,004(1)	0	0	0,0054(4)

Д.49 $\text{Gd}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.49.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Gd}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$**

a , (нм); c , (нм)	0,98909(8); 0,57406(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,48636(8)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,451
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	25,499
F(000)	699
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,05x0,04
Інтервал Θ збору даних	4,27-27,42
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-6 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4287
Незалежні рефлекси	739 [$R(\text{інт.}) = 0,0336$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	739/1/37
Критерій узгодження	1,165
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0179$; $wR2 = 0,0404$
R (всі дані)	$R1 = 0,0193$; $wR2 = 0,0407$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,682 та -1,104

Таблиця Д.49.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Gd}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Gd	- 1S1	0,2734(1)	8	Co	- 3S1	0,2578(3)	6
	- 1S1	0,2758(1)			- 3S1	0,2580(3)	

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
	- 1S2	0,2866(1)		Ge	- 1S3	0,2169(3)	4
	- 1S1	0,2821(1)			- 3S2	0,2221(1)	
	- 1S2	0,2905(1)					
	- 1S3	0,2936(1)					
	- 1S2	0,2983(1)					
	- 1S1	0,3178(1)					

Таблиця Д.49.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $Gd_3Co_{0,5}GeS_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Gd	0,0063(1)	0,0079(1)	0,0089(1)	-0,0008(1)	-0,0011(1)	0,0034(1)
Co	0,0090(7)	0,0090(7)	0,0160(19)	0	0	0,0045(4)
Ge	0,0076(3)	0,0076(3)	0,0049(5)	0	0	0,0038(1)
S1	0,0079(6)	0,0097(6)	0,0149(8)	-0,0016(7)	-0,0028(7)	0,0055(5)
S2	0,0097(8)	0,0064(7)	0,0086(7)	0,0003(6)	-0,0007(7)	0,0042(6)
S3	0,0090(8)	0,0090(8)	0,006(1)	0	0	0,0045(4)

Д.50 $Tb_3Co_{0,5}GeS_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.50.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $Tb_3Co_{0,5}GeS_7$**

a , (нм); c , (нм)	0,98147(9); 0,57376(7)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,47865(9)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,573
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	27,289
F(000)	705
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,06x0,04
Інтервал Θ збору даних	4,15-27,75
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-6 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6352
Незалежні рефлекси	754 [$R(\text{інт.}) = 0,0568$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	754/1/38
Критерій узгодження	1,077
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0217$; $wR2 = 0,0418$
R (всі дані)	$R1 = 0,0233$; $wR2 = 0,0422$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	1,277 та -0,905

Таблиця Д.50.2
Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $Tb_3Co_{0,5}GeS_7$

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Tb	- 1S1	0,2712(1)	8	Co	- 3S1	0,2565(3)	6
	- 1S1	0,2744(1)			- 3S1	0,2566(3)	
	- 1S2	0,2833(2)		Ge	- 1S3	0,2169(3)	4
	- 1S1	0,2802(1)			- 3S2	0,2218(2)	
	- 1S2	0,2883(2)					
	- 1S3	0,2908(1)					
	- 1S2	0,2980(1)					
	- 1S1	0,3206(2)					

Таблиця Д.50.3
Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $Tb_3Co_{0,5}GeS_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tb	0,0078(1)	0,0066(1)	0,0100(1)	0,0010(2)	0,0003(2)	0,0030(1)
Co	0,0078(9)	0,0078(9)	0,013(2)	0	0	0,0039(4)
Ge	0,0082(4)	0,0082(4)	0,0050(6)	0	0	0,0041(2)
S1	0,0093(8)	0,0073(8)	0,018(1)	-0,0013(7)	0,0023(8)	0,0043(7)
S2	0,0079(9)	0,0095(9)	0,0083(8)	0,0007(8)	0,0006(7)	0,0051(8)
S3	0,010(1)	0,010(1)	0,004(1)	0	0	0,0053(5)

Д.51 $Dy_3Co_{0,5}GeS_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.51.1
Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $Dy_3Co_{0,5}GeS_7$

a , (нм); c , (нм)	0,97509(8); 0,57618(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,47444(7)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,698
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	28,796
F(000)	711
Розміри кристалу (мм)	0,05x0,04x0,04
Інтервал Θ збору даних	4,28-27,40
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-6 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6285
Незалежні рефлекси	730 [$R(\text{інт.}) = 0,0537$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	730/1/38
Критерій узгодження	1,075
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0235$; $wR2 = 0,0428$

R (всі дані)	$R1 = 0,0252; wR2 = 0,0432$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	1,151 та -0,871

Таблиця Д.51.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $Dy_3Co_{0,5}GeS_7$

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Dy	- 1S1	0,2696(2)	8	Co	- 3S1	0,2552(3)	6
	- 1S1	0,2735(2)			- 3S1	0,2562(3)	
	- 1S2	0,2801(2)		Ge	- 1S3	0,2171(4)	4
	- 1S1	0,2793(2)			- 3S2	0,2218(2)	
	- 1S2	0,2866(2)					
	- 1S3	0,2887(1)					
	- 1S2	0,2987(2)					
	- 1S1	0,3259(2)					

Таблиця Д.51.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні у структурі $Dy_3Co_{0,5}GeS_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Dy	0,0074(1)	0,0090(1)	0,0106(1)	-0,0009(3)	-0,0010(2)	0,0037(1)
Co	0,009(1)	0,009(1)	0,010(3)	0	0	0,0049(5)
Ge	0,0092(5)	0,0092(5)	0,0052(7)	0	0	0,0046(2)
S1	0,0100(9)	0,0095(9)	0,016(1)	-0,0028(8)	-0,0030(8)	0,0055(7)
S2	0,010(1)	0,007(1)	0,008(1)	0,0003(9)	-0,0007(9)	0,0050(9)
S3	0,011(1)	0,011(1)	0,003(1)	0	0	0,0060(6)

Д.52 $Ho_3Co_{0,5}GeS_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.52.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури $Ho_3Co_{0,5}GeS_7$

a , (нм); c , (нм)	0,96793(9); 0,58006(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,47064(8)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,795
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	30,430
F(000)	717
Розміри кристалу (мм)	0,05x0,04x0,03
Інтервал Θ збору даних	3,51-27,46
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12; -12 \leq k \leq 12; -7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6252
Незалежні рефлекси	725 [$R(\text{інт.}) = 0,0771$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2

Дані/обмеження/параметри	725/1/38
Критерій узгодження	1,111
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0371$; $wR2 = 0,0856$
R (всі дані)	$R1 = 0,0379$; $wR2 = 0,0859$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	1,136 та -2,200

Таблиця Д.52.2
Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Ho}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Ho	- 1S1	0,2680(4)	8	Co	- 3S1	0,2543(6)	6
	- 1S1	0,2727(4)			- 3S1	0,2556(6)	
	- 1S2	0,2764(4)		Ge	- 1S3	0,2182(7)	4
	- 1S1	0,2791(4)			- 3S2	0,2212(5)	
	- 1S2	0,2855(5)					
	- 1S3	0,2859(3)					
	- 1S2	0,300(5)					
	- 1S1	0,3332(4)					

Таблиця Д.52.3
Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Ho}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ho	0,0083(3)	0,0068(4)	0,0110(3)	0,0022(4)	0,0008(4)	0,0032(3)
Co	0,008(2)	0,008(2)	0,020(5)	0	0	0,004(1)
Ge	0,008(1)	0,008(1)	0,005(1)	0	0	0,0041(5)
S1	0,012(2)	0,007(2)	0,016(2)	0,001(1)	0,004(1)	0,006(1)
S2	0,007(2)	0,009(2)	0,009(1)	0,001(1)	-0,000(1)	0,004(1)
S3	0,012(2)	0,012(2)	0,005(3)	0	0	0,006(1)

Д.53 $\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.53.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$

a , (нм); c , (нм)	0,96084(9); 0,58432(8)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,46718(9)
СП / ПГ	$hP23$ / $P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,888
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	32,197
F(000)	723
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,06x0,05
Інтервал Θ збору даних	3,49-27,44
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$

Кількість рефлексів	6175
Незалежні рефлекси	717 [$R(\text{інт.}) = 0,0899$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	717/1/39
Критерій узгодження	1,353
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0406$; $wR2 = 0,0962$
R (всі дані)	$R1 = 0,0424$; $wR2 = 0,0968$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	1,777 та -1,719

Таблиця Д.53.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Er	- 1S1	0,2667(5)	8	Co	- 3S1	0,2541(7)	6
	- 1S1	0,2715(5)			- 3S1	0,2555(7)	
	- 1S2	0,2733(5)		Ge	- 1S3	0,2191(8)	4
	- 1S1	0,2788(6)			- 3S2	0,2215(6)	
	- 1S2	0,2837(4)					
	- 1S3	0,2848(6)					
	- 1S2	0,3012(6)					
	- 1S1	0,3396(5)					

Таблиця Д.53.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Er	0,0108(4)	0,0094(5)	0,0146(4)	0,0008(6)	0,0006(6)	0,0049(4)
Co	0,013(3)	0,013(3)	0,010(6)	0	0	0,006(1)
Ge	0,009(1)	0,009(1)	0,009(1)	0	0	0,0050(6)
S1	0,012(3)	0,012(3)	0,016(3)	0,000(1)	0,001(1)	0,009(2)
S2	0,010(3)	0,014(3)	0,012(2)	0,001(2)	-0,001(2)	0,009(2)
S3	0,012(3)	0,012(3)	0,006(4)	0	0	0,006(1)

Д.54 $\text{Tm}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.54.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Tm}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$**

a , (нм); c , (нм)	0,95621(6); 0,58838(5)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,46590(6)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,940
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	33,831
$F(000)$	729

Розміри кристалу (мм)	0,09x0,05x0,04
Інтервал Θ збору даних	4,25-27,38
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4072
Незалежні рефлекси	711 [$R(\text{інт.}) = 0,0524$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	717/1/39
Критерій узгодження	1,065
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0216$; $wR2 = 0,0505$
R (всі дані)	$R1 = 0,0220$; $wR2 = 0,0507$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	1,030 та -1,089

Таблиця Д.54.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $\text{Tm}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Tm	- 1S1	0,2652(3)	8	Co	- 3S1	0,2533(4)	6
	- 1S1	0,2701(3)			- 3S1	0,2556(4)	
	- 1S2	0,2724(3)		Ge	- 1S3	0,2197(4)	4
	- 1S1	0,2782(3)			- 3S2	0,2219(3)	
	- 1S2	0,2840(3)					
	- 1S3	0,2819(1)					
	- 1S2	0,3032(3)					
	- 1S1	0,3468(3)					

Таблиця Д.54.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні у структурі $\text{Tm}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tm	0,0078(2)	0,0102(2)	0,0114(2)	-0,0006(3)	-0,0008(3)	0,0037(1)
Co	0,007(1)	0,007(1)	0,010(2)	0	0	0,0038(7)
Ge	0,0091(7)	0,0091(7)	0,0048(7)	0	0	0,0045(3)
S1	0,009(1)	0,009(1)	0,014(1)	-0,0016(9)	-0,002(1)	0,004(1)
S2	0,010(1)	0,008(1)	0,007(1)	0,000(1)	-0,001(1)	0,005(1)
S3	0,007(1)	0,007(1)	0,005(1)	0	0	0,0039(7)

Д.55 $\text{Y}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.55.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури $\text{Y}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$

a , (нм); c , (нм)	0,97185(9); 0,57832(7)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,47304(8)
СП / ПГ	$hP23$ / $P6_3$ (№ 167)

Густина (розрахована) (г/см ³)	4,164
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	23,799
F(000)	550
Розміри кристалу (мм)	0,08x0,06x0,05
Інтервал Θ збору даних	2,42 – 27,48
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12; -12 \leq k \leq 12; -7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6293
Незалежні рефлекси	735 [$R(\text{інт.}) = 0,0862$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	735/1/37
Критерій узгодження	1,110
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0376; wR2 = 0,0609$
R (всі дані)	$R1 = 0,0412; wR2 = 0,0619$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,790 та -0,865

Таблиця Д.55.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $Y_3Ni_{0,5}GeS_7$

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Y	- 1S1	0,26826(9)	8	Ni	- 3S1	0,2540(1)	6
	- 1S1	0,28294(9)			- 3S1	0,2555(1)	
	- 1S2	0,2981(1)		Ge	- 1S3	0,2170(1)	4
	- 1S1	0,2903(1)			- 3S2	0,2223(1)	
	- 1S2	0,2998(1)					
	- 1S3	0,30421(8)					
	- 1S2	0,3036(1)					
	- 1S1	0,3285(1)					

Таблиця Д.55.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $Y_3Ni_{0,5}GeS_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Y	0,0080(3)	0,0096(3)	0,0119(4)	-0,0013(4)	-0,0013(4)	0,0038(3)
Ni	0,0080(8)	0,0080(8)	0,016(2)	0	0	0,0040(4)
Ge	0,0089(4)	0,0089(4)	0,0067(7)	0	0	0,0044(2)
S1	0,0088(8)	0,0114(8)	0,021(1)	-0,0016(9)	-0,0020(8)	0,0054(7)
S2	0,0104(8)	0,0075(8)	0,011(1)	0,0008(8)	0,0004(9)	0,0052(7)
S3	0,0105(9)	0,0105(9)	0,009(1)	0	0	0,0052(5)

Д.56 Ce₃Ni_{0,5}GeS₇ (метод монокристалу)

Таблиця Д.56.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури Ce₃Ni_{0,5}GeS₇

$a, (\text{нм}); c, (\text{нм})$	1,01920(8); 0,57817(6)
Об'єм комірки, $V (\text{нм}^3)$	0,52012(8)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3(\text{№ } 167)$
Густина (розрахована) ($\text{г}/\text{см}^3$)	4,768
Абсорбційний коефіцієнт ($1/\text{см}$)	17,935
F(000)	664
Розміри кристалу (мм)	0,05x0,04x0,03
Інтервал Θ збору даних	4,21 – 27,48
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 13; -13 \leq k \leq 13; -7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6843
Незалежні рефлекси	796 [$R(\text{інт.}) = 0,0453$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	796/1/38
Критерій узгодження	1,136
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0181; wR2 = 0,0368$
R (всі дані)	$R1 = 0,0197; wR2 = 0,0372$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3} (\text{е}/\text{нм}^3)$	0,836 та -1,550

Таблиця Д.56.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі Ce₃Ni_{0,5}GeS₇

Атоми		$\delta, \text{нм}$	КЧ	Атоми		$\delta, \text{нм}$	КЧ
Ce	- 1S1	0,2834(1)	8	Ni	- 3S1	0,2578(3)	6
	- 1S1	0,2858(1)			- 3S1	0,2580(3)	
	- 1S2	0,2866(1)		Ge	- 1S3	0,2169(3)	4
	- 1S1	0,2821(1)			- 3S2	0,2221(1)	
	- 1S2	0,2905(1)					
	- 1S3	0,2936(1)					
	- 1S2	0,2983(1)					
	- 1S1	0,3178(1)					

Таблиця Д.56.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні у структурі Ce₃Ni_{0,5}GeS₇

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce	0,0084(1)	0,0076(1)	0,0090(1)	0,0008(1)	-0,0002(1)	0,0032(1)
Ni	0,0123(6)	0,0123(6)	0,013(1)	0	0	0,0062(3)
Ge	0,0094(3)	0,0094(3)	0,0064(4)	0	0	0,0046(1)
S1	0,0127(6)	0,0084(5)	0,0194(6)	-0,0032(8)	0,0005(9)	0,0056(5)

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S2	0,0092(6)	0,0117(7)	0,0103(6)	0,0013(6)	0,0003(6)	0,0054(5)
S3	0,0131(8)	0,0131(8)	0,006(1)	0	0	0,0065(4)

Д.57 Pr₃Ni_{0,5}GeS₇ (метод порошку)

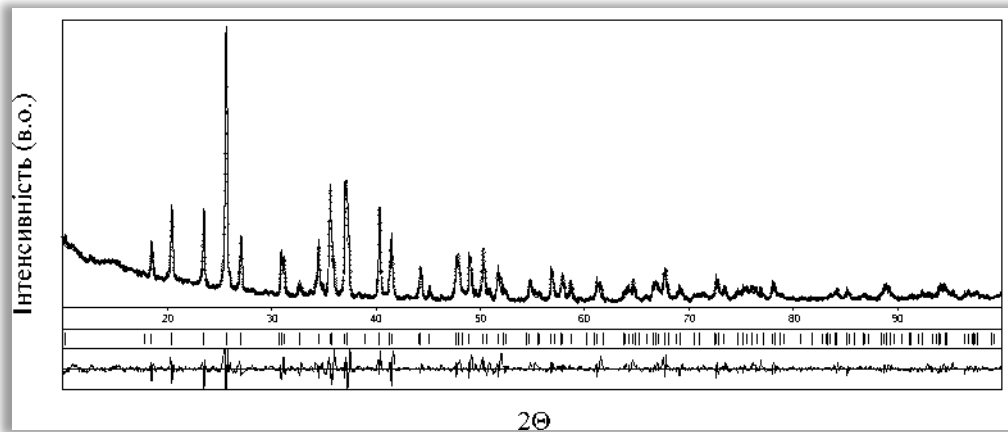


Рис. Д.21. Теоретичний (—), експериментальний (·····) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки Pr₃Ni_{0,5}GeS₇ (CuK_α-випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0744$; $R_P = 0,2971$).

Таблиця Д.57.1

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі Pr₃Ni_{0,5}GeS₇

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Pr	- 1S2	0,2567(8)	8	Ni	- 3S2	0,2567	6
	- 1S2	0,2813(9)			- 3S2	0,2575	
	- 1S1	0,2874(11)		Ge	- 1S3	0,2158(2)	4
	- 1S1	0,2895(12)			- 3S1	0,2220(2)	
	- 1S2	0,2956(13)					
	- 1S1	0,2994(14)					
	- 1S3	0,3030(7)					
	- 1S2	0,3219(12)					

Д.58 Nd₃Ni_{0,5}GeS₇ (метод порошку)

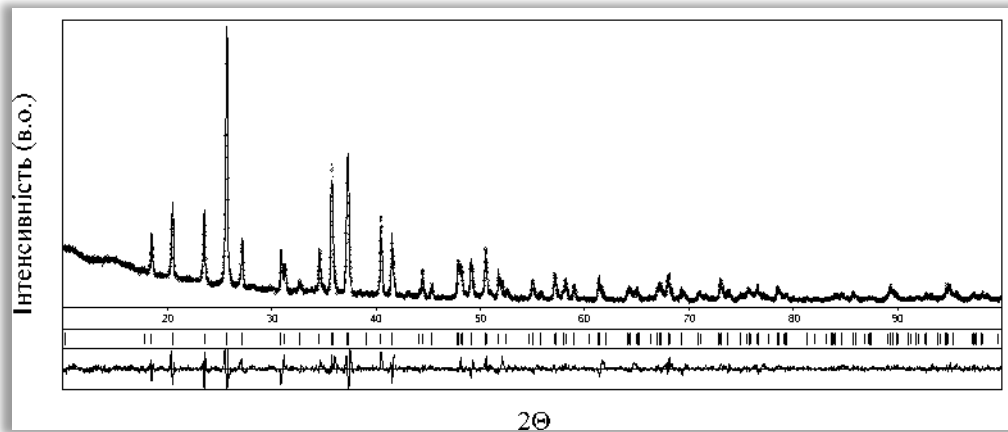


Рис. Д.22. Теоретичний (—), експериментальний (·····) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки Nd₃Ni_{0,5}GeS₇ (CuK_α-випромінювання) Вертикальні риси вказують на положення відбить *hkl* ($R_I = 0,0422$; $R_P = 0,2579$).

Таблиця Д.58.1

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі Nd₃Ni_{0,5}GeS₇

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Nd	- 1S2	0,2807(8)	8	Ni	- 3S2	0,2555	6
	- 1S2	0,2810(8)			- 3S2	0,2572	
	- 1S1	0,2848(11)		Ge	- 1S3	0,2160(2)	4
	- 1S1	0,2888(11)			- 3S1	0,2218(10)	
	- 1S2	0,2917(12)					
	- 1S1	0,3011(13)					
	- 1S3	0,3046(7)					
	- 1S2	0,3220(11)					

Д.59 Sm₃Ni_{0,5}GeS₇ (метод монокристалу)

Таблиця Д.59.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури Sm₃Ni_{0,5}GeS₇

a , (нм); c , (нм)	0,99597(6); 0,57430(2)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,49336(6)
СП / ПГ	$hP23$ / $P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,233
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	22,940
F(000)	688
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,06x0,05
Інтервал Θ збору даних	4,26-27,33
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$

Кількість рефлексів	4263
Незалежні рефлекси	745 [$R(\text{інт.}) = 0,0340$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	745/1/37
Критерій узгодження	1,202
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0168$; $wR2 = 0,0415$
R (всі дані)	$R1 = 0,0170$; $wR2 = 0,0415$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,596 та -1,137

Таблиця Д.59.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Sm	- 1S1	0,2747(1)	8	Ni	- 3S1	0,2565(2)	6
	- 1S1	0,2760(1)			- 3S1	0,2572(2)	
	- 1S2	0,2910(1)		Ge	- 1S3	0,2165(2)	4
	- 1S1	0,2843(1)			- 3S2	0,2217(1)	
	- 1S2	0,2929(1)					
	- 1S3	0,2965(1)					
	- 1S2	0,2986(1)					
	- 1S1	0,3156(1)					

Таблиця Д.59.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні у структурі $\text{Sm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sm	0,0066(1)	0,0054(1)	0,0070(1)	0,0007(1)	0,0000(1)	0,00237(9)
Ni	0,0066(6)	0,0066(6)	0,010(1)	0	0	0,0033(3)
Ge	0,0066(3)	0,0066(3)	0,0034(4)	0	0	0,0032(1)
S1	0,0083(5)	0,0061(5)	0,0151(6)	-0,0014(6)	0,0020(7)	0,0033(4)
S2	0,0058(6)	0,0079(6)	0,0069(6)	0,0012(5)	0,0004(5)	0,0033(5)
S3	0,0080(7)	0,0080(7)	0,005(1)	0	0	0,0040(3)

Д.60 $\text{Gd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.60.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури $\text{Gd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$

a , (нм); c , (нм)	0,9869(1); 0,57321(7)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,48352(9)
СП / ПГ	$hP23$ / $P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,482
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	25,765
F(000)	700

Розміри кристалу (мм)	0,06x0,05x0,03
Інтервал Θ збору даних	4,13 – 27,46
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12; -12 \leq k \leq 12; -7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6411
Незалежні рефлекси	748 [$R(\text{інт.}) = 0,0651$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	748/1/37
Критерій узгодження	1,199
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0286; wR2 = 0,0541$
R (всі дані)	$R1 = 0,0306; wR2 = 0,0547$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,855 та -1,330

Таблиця Д.60.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Gd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Gd	– 1S1	0,2723(2)	8	Ni	– 3S1	0,2553(4)	6
	– 1S1	0,2745(2)			– 3S1	0,2568(4)	
	– 1S2	0,2875(3)		Ge	– 1S3	0,2168(4)	4
	– 1S1	0,2820(2)			– 3S2	0,2214(3)	
	– 1S2	0,2904(3)					
	– 1S3	0,2933(1)					
	– 1S2	0,2978(3)					
	– 1S1	0,3170(3)					

Таблиця Д.60.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Gd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Gd	0,0072(2)	0,0091(2)	0,0099(2)	-0,0006(3)	-0,0002(3)	0,0039(1)
Ni	0,009(1)	0,009(1)	0,010(3)	0	0	0,0050(5)
Ge	0,0089(5)	0,0089(5)	0,0058(7)	0	0	0,0045(3)
S1	0,011(1)	0,009(1)	0,019(1)	0,000(1)	-0,002(1)	0,0061(9)
S2	0,010(1)	0,006(1)	0,009(1)	0,000(1)	-0,002(1)	0,004(1)
S3	0,008(1)	0,008(1)	0,009(2)	0	0	0,0044(6)

Д.61 $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.61.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Tb}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$

a , (нм); c , (нм)	0,98038(8); 0,57373(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,47756(7)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3(\text{№ } 167)$

Густина (розрахована) (г/см ³)	5,585
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	27,468
F(000)	706
Розміри кристалу (мм)	0,08x0,05x0,04
Інтервал Θ збору даних	4,29 – 27,41
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12; -12 \leq k \leq 12; -7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6297
Незалежні рефлекси	734 [$R(\text{інт.}) = 0,0591$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	734/1/37
Критерій узгодження	1,205
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0231; wR2 = 0,0465$
R (всі дані)	$R1 = 0,0243; wR2 = 0,469$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,721 та -1,063

Таблиця Д.61.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі Tb₃Ni_{0,5}GeS₇

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Tb	– 1S1	0,2704(2)	8	Ni	– 3S1	0,2538(3)	6
	– 1S1	0,2733(2)			– 3S1	0,2555(3)	
	– 1S2	0,2836(2)		Ge	– 1S3	0,2167(3)	4
	– 1S1	0,2806(2)			– 3S2	0,2212(2)	
	– 1S2	0,2884(2)					
	– 1S3	0,2908(1)					
	– 1S2	0,2978(2)					
	– 1S1	0,3212(2)					

Таблиця Д.61.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі Tb₃Ni_{0,5}GeS₇

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tb	0,0075(1)	0,0060(1)	0,0093(1)	0,0008(2)	0,0004(2)	0,0028(1)
Ni	0,007(1)	0,007(1)	0,010(3)	0	0	0,0038(5)
Ge	0,0074(5)	0,0074(5)	0,0042(6)	0	0	0,0037(2)
S1	0,0088(9)	0,0069(9)	0,017(1)	-0,0004(8)	0,0040(9)	0,0034(8)
S2	0,006(1)	0,008(1)	0,0084(9)	0,0011(9)	0,0011(8)	0,0045(9)
S3	0,007(1)	0,007(1)	0,005(1)	0	0	0,0039(5)

Д.62 Dy₃Ni_{0,5}GeS₇ (метод монокристалу)

Таблиця Д.62.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури Dy₃Ni_{0,5}GeS₇

a , (нм); c , (нм)	0,97430(7); 0,57727(5)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,47456(6)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,696
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	28,906
F(000)	712
Розміри кристалу (мм)	0,09x0,08x0,06
Інтервал Θ збору даних	4,28 – 27,46
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4110
Незалежні рефлекси	714 [$R(\text{інт.}) = 0,0444$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	714/1/38
Критерій узгодження	1,379
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0413$; $wR2 = 0,0819$
R (всі дані)	$R1 = 0,0421$; $wR2 = 0,0821$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	2,860 та -3,875

Таблиця Д.62.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі Dy₃Ni_{0,5}GeS₇

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Dy	- 1S1	0,2689(4)	8	Ni	- 3S1	0,2534(6)	6
	- 1S1	0,2723(4)			- 3S1	0,2550(6)	
	- 1S2	0,2812(5)		Ge	- 1S3	0,2161(7)	4
	- 1S1	0,2805(4)			- 3S2	0,2225(4)	
	- 1S2	0,2875(4)					
	- 1S3	0,2892(3)					
	- 1S2	0,2978(4)					
	- 1S1	0,3267(5)					

Таблиця Д.62.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні у структурі Dy₃Ni_{0,5}GeS₇

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Dy	0,0078(4)	0,0083(3)	0,0107(3)	0,0000(5)	-0,0005(4)	0,0040(3)
Ni	0,005(1)	0,005(1)	0,009(5)	0	0	0,0025(9)
Ge	0,0064(8)	0,0064(8)	0,004(1)	0	0	0,0032(4)
S1	0,007(1)	0,009(1)	0,020(3)	-0,002(1)	-0,002(1)	0,005(1)

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S2	0,008(1)	0,006(1)	0,007(1)	0,000(1)	-0,001(1)	0,004(1)
S3	0,009(2)	0,009(2)	0,006(3)	0	0	0,004(1)

Д.63 $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.63.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$

a , (нм); c , (нм)	0,96826(7); 0,58182(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,47239(7)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,773
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	30,436
$F(000)$	718
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,07x0,05
Інтервал Θ збору даних	3,50 – 27,38
Інтервал індексів	$-11 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	4123
Незалежні рефлекси	717 [$R(\text{інт.}) = 0,0585$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	717/1/38
Критерій узгодження	1,134
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0185$; $wR2 = 0,0382$
R (всі дані)	$R1 = 0,0197$; $wR2 = 0,0384$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,846 та -0,881

Таблиця Д.63.2

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

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Ho	- 1S1	0,2680(2)	8	Ni	- 3S1	0,2540(3)	6
	- 1S1	0,2724(2)			- 3S1	0,2567(3)	
	- 1S2	0,2770(2)		Ge	- 1S3	0,2186(3)	4
	- 1S1	0,2797(2)			- 3S2	0,2219(2)	
	- 1S2	0,2862(2)					
	- 1S3	0,2863(1)					
	- 1S2	0,3006(2)					
	- 1S1	0,3339(2)					

Таблиця Д.63.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ho	0,0101(1)	0,0094(1)	0,0165(1)	0,0007(3)	-0,0009(2)	0,0047(1)
Ni	0,010(1)	0,010(1)	0,028(3)	0	0	0,0054(5)
Ge	0,0090(5)	0,0090(5)	0,0045(5)	0	0	0,0045(2)
S1	0,011(1)	0,0090(9)	0,023(1)	-0,0008(8)	0,0054(8)	0,0055(8)
S2	0,009(1)	0,012(1)	0,0086(8)	0,000(1)	-0,0001(9)	0,0064(9)
S3	0,011(1)	0,011(1)	0,004(1)	0	0	0,0057(6)

Д.64 $\text{Er}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.64.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Er}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$**

a , (нм); c , (нм)	0,95896(7); 0,58569(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,46644(7)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,896
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	32,368
F(000)	724
Розміри кристалу (мм)	0,08x0,06x0,05
Інтервал Θ збору даних	3,48 – 27,46
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6148
Незалежні рефлекси	719 [$R(\text{інт.}) = 0,0773$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	719/1/39
Критерій узгодження	1,084
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0221$; $wR2 = 0,0492$
R (всі дані)	$R1 = 0,0228$; $wR2 = 0,0496$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,908 та -1,484

Таблиця Д.64.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Er}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Er	- 1S1	0,2659(3)	8	Ni	- 3S1	0,2523(4)	6
	- 1S1	0,2705(3)			- 3S1	0,2534(4)	
	- 1S2	0,2730(3)		Ge	- 1S3	0,2186(5)	4
	- 1S1	0,2784(3)			- 3S2	0,2213(3)	
	- 1S2	0,2847(3)					
	- 1S3	0,2837(2)					

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
	- 1S2	0,3020(3)					
	- 1S1	0,3424(3)					

Таблиця Д.64.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Er}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Er	0,0098(2)	0,0076(3)	0,0100(2)	0,0007(3)	0,0006(3)	0,0038(1)
Ni	0,006(1)	0,006(1)	0,011(3)	0	0	0,0034(7)
Ge	0,0073(6)	0,0073(6)	0,0054(8)	0	0	0,0037(3)
S1	0,009(1)	0,006(1)	0,017(1)	0,000(1)	0,005(1)	0,003(1)
S2	0,008(1)	0,008(1)	0,008(1)	0,001(1)	0,000(1)	0,004(1)
S3	0,007(1)	0,007(1)	0,004(2)	0	0	0,0037(7)

Д.65 $\text{Tm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.65.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Tm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$**

a , (нм); c , (нм)	0,9532(1); 0,5886(1)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,4631(1)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,974
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	34,151
F(000)	730
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,06x0,04
Інтервал Θ збору даних	3,46-27,45
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6117
Незалежні рефлекси	714 [$R(\text{інт.}) = 0,0784$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	714/1/39
Критерій узгодження	1,084
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0253$; $wR2 = 0,0532$
R (всі дані)	$R1 = 0,0258$; $wR2 = 0,0534$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	1,062 та -1,391

Таблиця Д.65.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Tm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Tm	- 1S1	0,2646(4)	8	Ni	- 3S1	0,2521(5)	6
	- 1S1	0,2702(3)			- 3S1	0,2523(5)	

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
	- 1S2	0,2703(4)		Ge	- 1S3	0,2195(5)	4
	- 1S1	0,2783(3)			- 3S2	0,2209(4)	
	- 1S2	0,2829(3)					
	- 1S3	0,2816(2)					
	- 1S2	0,3032(4)					
	- 1S1	0,3479(3)					

Таблиця Д.65.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $Tm_3Ni_{0,5}Ge_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tm	0,0070(3)	0,0090(3)	0,0103(2)	-0,0005(4)	-0,0008(4)	0,0034(2)
Ni	0,008(1)	0,008(1)	0,011(3)	0	0	0,0042(9)
Ge	0,0063(8)	0,0063(8)	0,004(1)	0	0	0,0031(4)
S1	0,006(1)	0,008(1)	0,016(1)	-0,002(1)	-0,002(1)	0,003(1)
S2	0,009(1)	0,006(1)	0,007(1)	0,000(1)	0,000(1)	0,005(1)
S3	0,006(1)	0,006(1)	0,003(2)	0	0	0,0032(9)

Д.66 $Y_3Fe_{0,5}SnS_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.66.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $Y_3Fe_{0,5}SnS_7$**

a , (нм); c , (нм)	0,95948(10); 0,61888(8)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,49341(10)
СП / ПГ	$hP23$ / $P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,293
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	22,083
F(000)	584
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,06x0,05
Інтервал Θ збору даних	3,29-27,47
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-8 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6523
Незалежні рефлекси	756 [$R(\text{інт.}) = 0,1207$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	756/1/38
Критерій узгодження	1,099
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0431$; $wR2 = 0,0841$
R (всі дані)	$R1 = 0,0476$; $wR2 = 0,0853$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	1,028 та -1,211

Таблиця Д.66.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $Y_3Fe_{0,5}SnS_7$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Y	- 1S1	0,2677(4)	7	Fe	- 3S1	0,2559(5)	6
	- 1S1	0,2735(4)			- 3S1	0,2611(5)	
	- 1S1	0,2755(4)		Sn	- 1S3	0,2352(5)	4
	- 1S3	0,2784(3)			- 3S2	0,2379(3)	
	- 1S2	0,2853(4)					
	- 1S2	0,2880(4)					
	- 1S2	0,3147(4)					

Таблиця Д.66.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $Y_3Fe_{0,5}SnS_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Д.67 $La_3Fe_{0,5}SnS_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.67.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $La_3Fe_{0,5}SnS_7$**

a , (нм); c , (нм)	1,029119(19); 0,600220(12)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,55052(2)
СП / ПГ	$hP23$ / $P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,752
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	15,541
F(000)	692
Розміри кристалу (мм)	0,14x0,10x0,08
Інтервал Θ збору даних	4,093-27,803
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 13$; $-13 \leq k \leq 13$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	9551
Незалежні рефлекси	879 [$R(\text{інт.}) = 0,0299$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	879/1/38
Критерій узгодження	1,192
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0114$; $wR2 = 0,0249$
R (всі дані)	$R1 = 0,0117$; $wR2 = 0,0250$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,445 та -0,587

Таблиця Д.67.2

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

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
La	- 1S1	0,28369(10)	7	Fe	- 3S1	0,26587(19)	6
	- 1S1	0,28646(10)			- 3S1	0,26638(19)	
	- 1S1	0,29472(11)		Sn	- 1S3	0,23373(19)	4
	- 1S3	0,30105(8)			- 3S2	0,23925(11)	
	- 1S2	0,30287(14)					
	- 1S2	0,30313(12)					
	- 1S2	0,30881(11)					

Таблиця Д.67.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{La}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Д.68 $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.68.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$**

a , (нм); c , (нм)	1,017333(12); 0,601116(8)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,538784(15)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,878
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	16,659
F(000)	698
Розміри кристалу (мм)	0,18x0,14x0,12
Інтервал Θ збору даних	4,104 – 33,129
Інтервал індексів	$-15 \leq h \leq 15$; $-15 \leq k \leq 15$; $-9 \leq l \leq 9$
Кількість рефлексів	13880
Незалежні рефлекси	1378 [$R(\text{інт.}) = 0,0255$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	1378/1/37
Критерій узгодження	1,253
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0160$; $wR2 = 0,0397$
R (всі дані)	$R1 = 0,0162$; $wR2 = 0,0397$

Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/nm ³)	0,846 та -1,852
---	-----------------

Таблиця Д.68.2

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

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Ce	- 1S1	0,28071(11)	7	Fe	- 3S1	0,33576(14)	6
	- 1S1	0,28428(11)			- 3S1	0,26341(19)	
	- 1S1	0,29203(12)		Sn	- 1S3	0,23377(19)	4
	- 1S3	0,29695(7)			- 3S2	0,23878(11)	
	- 1S2	0,29882(14)					
	- 1S2	0,30041(12)					
	- 1S2	0,30707(11)					

Таблиця Д.68.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Д.69 $\text{Pr}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.69.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Pr}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$

a , (нм); c , (нм)	1,00943(2); 0,600764(13)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,53013(2)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,973
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	17,837
F(000)	704
Розміри кристалу (мм)	0,10x0,09x0,07
Інтервал Θ збору даних	4,116 – 30,999
Інтервал індексів	$-14 \leq h \leq 14$; $-14 \leq k \leq 14$; $-8 \leq l \leq 8$
Кількість рефлексів	11650
Незалежні рефлекси	1129 [$R(\text{інт.}) = 0,0381$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	1129/1/38
Критерій узгодження	1,084

R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0167$; $wR2 = 0,0412$
R (всі дані)	$R1 = 0,0173$; $wR2 = 0,0414$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,555 та -0,821

Таблиця Д.69.2

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

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Pr	- 1S1	0,27814(18)	7	Fe	- 3S1	0,2631(3)	6
	- 1S1	0,28223(17)			- 3S1	0,2641(3)	
	- 1S1	0,29081(19)		Sn	- 1S3	0,2338(3)	4
	- 1S3	0,29492(11)			- 3S2	0,2391(2)	
	- 1S2	0,2962(2)					
	- 1S2	0,29821(19)					
	- 1S2	0,3066(2)					

Таблиця Д.69.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Pr}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Д.70 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.70.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Nd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$

a , (нм); c , (нм)	0,999378(19); 0,605675(12)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,52388(2)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,095
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	18,966
F(000)	710
Розміри кристалу (мм)	0,14x0,11x0,17
Інтервал Θ збору даних	4,107 – 27,876
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-13 \leq k \leq 13$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	8766
Незалежні рефлекси	832 [$R(\text{інт.}) = 0,0368$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2

Дані/обмеження/параметри	832/1/38
Критерій узгодження	1,120
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0200$; $wR2 = 0,0521$
R (всі дані)	$R1 = 0,0203$; $wR2 = 0,0523$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,527 та -1,005

Таблиця Д.70.2
Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі Nd₃Fe_{0,5}SnS₇

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Nd	- 1S1	0,2763(3)	7	Fe	- 3S1	0,2608(4)	6
	- 1S1	0,2815(3)			- 3S1	0,2638(5)	
	- 1S1	0,2894(3)		Sn	- 1S3	0,2338(4)	4
	- 1S3	0,2906(3)			- 3S2	0,2386(3)	
	- 1S2	0,29101(17)					
	- 1S2	0,2967(3)					
	- 1S2	0,3078(3)					

Таблиця Д.70.3
Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі Nd₃Fe_{0,5}SnS₇

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)
S3	0,0118(14)	0,0118(14)	0,007(2)	0	0	0,0059(7)

Д.71 Sm₃Fe_{0,5}SnS₇ (метод монокристалу)

Таблиця Д.71.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури Sm₃Fe_{0,5}SnS₇

a , (нм); c , (нм)	0,98215(9); 0,61301(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,51210(8)
СП / ПГ	$hP23$ / $P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,331
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	21,394
F(000)	722
Розміри кристалу (мм)	0,08x0,05x0,05
Інтервал Θ збору даних	3,32 – 27,46
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6722
Незалежні рефлекси	785 [$R(\text{інт.}) = 0,0724$]

Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	785/1/38
Критерій узгодження	1,175
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0277$; $wR2 = 0,0503$
R (всі дані)	$R1 = 0,0285$; $wR2 = 0,0505$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,907 та -1,298

Таблиця Д.71.2

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

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Sm	- 1S1	0,2727(3)	7	Fe	- 3S1	0,2591(4)	6
	- 1S1	0,2788(3)			- 3S1	0,2628(4)	
	- 1S1	0,2832(3)		Sn	- 1S3	0,2339(4)	4
	- 1S3	0,28591(19)			- 3S2	0,2385(3)	
	- 1S2	0,2876(3)					
	- 1S2	0,2929(3)					
	- 1S2	0,3107(3)					

Таблиця Д.71.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні у структурі $\text{Sm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Д.72 $\text{Gd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ (метод порошку)

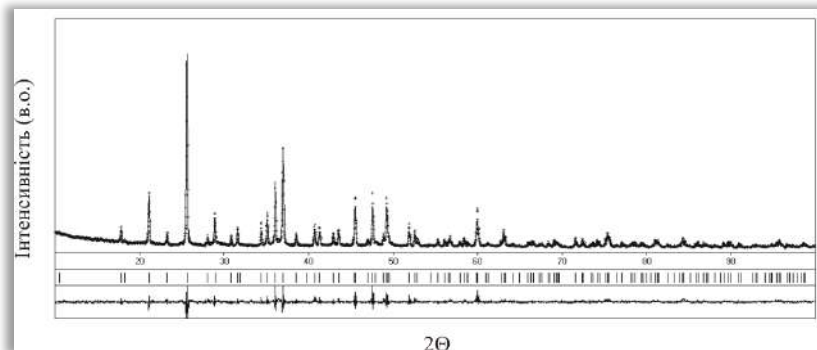


Рис. Д.23. Теоретичний (—), експериментальний (.....) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $\text{Gd}_3\text{Fe}_{0,5}\text{SnS}_7$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_1 = 0,0742$; $R_p = 0,2160$).

Таблиця Д.72.1

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $Gd_3Fe_{0,5}SnS_7$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Gd	- 1S2	0,2741(8)	7	Fe	- 3S2	0,2593	6
	- 1S2	0,2741(8)			- 3S2	0,2644	
	- 1S1	0,2770(7)		Sn	- 1S3	0,2408(10)	4
	- 1S1	0,2801(4)			- 3S1	0,2476(7)	
	- 1S2	0,2896(9)					
	- 1S1	0,2897(8)					
	- 1S3	0,3123(8)					

Д.73 $Tb_3Fe_{0,5}SnS_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.73.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $Tb_3Fe_{0,5}SnS_7$**

a , (нм); c , (нм)	0,96651(8); 0,61674(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,49894(8)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,643
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	25,566
F(000)	740
Розміри кристалу (мм)	0,06x0,05x0,04
Інтервал Θ збору даних	3,30 – 27,87
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-8 \leq l \leq 8$
Кількість рефлексів	6675
Незалежні рефлекси	795 [$R(\text{інт.}) = 0,0622$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	795/1/39
Критерій узгодження	1,078
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0239$; $wR2 = 0,0417$
R (всі дані)	$R1 = 0,0250$; $wR2 = 0,0420$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	1,110 та -1,038

Таблиця Д.73.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $Tb_3Fe_{0,5}SnS_7$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Tb	- 1S1	0,2694(3)	7	Fe	- 3S1	0,2566(4)	6
	- 1S1	0,2752(3)			- 3S1	0,2618(4)	
	- 1S1	0,2765(3)		Sn	- 1S3	0,2347(3)	4
	- 1S3	0,28047(15)			- 3S2	0,2379(3)	
	- 1S2	0,2852(3)					

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
	- 1S2	0,2895(3)					
	- 1S2	0,3159(3)					

Таблиця Д.73.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі Tb₃Fe_{0,5}SnS₇**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Д.74 Dy₃Fe_{0,5}SnS₇ (метод монокристалу)

Таблиця Д.74.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури Dy₃Fe_{0,5}SnS₇**

a , (нм); c , (нм)	0,96093(9); 0,61815(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,49432(8)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,768
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	27,019
F(000)	746
Розміри кристалу (мм)	0,06x0,05x0,04
Інтервал Θ збору даних	3,30 – 27,87
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-8 \leq l \leq 8$
Кількість рефлексів	6589
Незалежні рефлекси	786 [$R(\text{інт.}) = 0,0781$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	786/1/38
Критерій узгодження	1,100
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0291$; $wR2 = 0,0547$
R (всі дані)	$R1 = 0,0313$; $wR2 = 0,0553$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	1,164 та -1,618

Таблиця Д.74.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $Dy_3Fe_{0,5}SnS_7$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Dy	– 1S1	0,2683(4)	7	Fe	– 3S1	0,2561(5)	6
	– 1S1	0,2739(4)			– 3S1	0,2616(5)	
	– 1S1	0,2756(4)		Sn	– 1S3	0,2360(4)	4
	– 1S3	0,27854(19)			– 3S2	0,2375(3)	
	– 1S2	0,2850(4)					
	– 1S2	0,2874(3)					
	– 1S2	0,3161(4)					

Таблиця Д.74.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $Dy_3Fe_{0,5}SnS_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Д.75 $Ho_3Fe_{0,5}SnS_7$ (метод порошку)

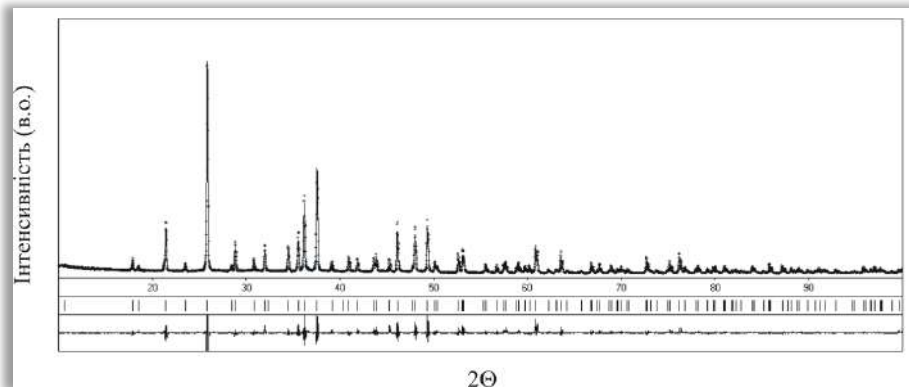


Рис. Д.24. Теоретичний (—), експериментальний (°°°°°) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $Ho_3Fe_{0,5}SnS_7$ (CuK_{α} -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_1 = 0,0580$; $R_p = 0,2004$).

Таблиця 3.75.1

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $Ho_3Fe_{0,5}SnS_7$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Ho	– 1S2	0,2690(8)	7	Fe	– 3S2	0,2562	6

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
	- 1S2	0,2704(7)		Sn	- 3S2	0,2612	4
	- 1S1	0,2749(10)			- 1S3	0,2293(9)	
	- 1S1	0,2817(4)		- 3S1	0,2382(7)		
	- 1S2	0,2839(9)					
	- 1S1	0,2888(7)					
	- 1S3	0,3160(8)					

Д.76 $Y_3Co_{0,5}SnS_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.76.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури $Y_3Co_{0,5}SnS_7$

a , (нм); c , (нм)	0,960675(13); 0,618970(11)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,494713(16)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,292
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	22,130
F(000)	585
Розміри кристалу (мм)	0,11x0,07x0,06
Інтервал Θ збору даних	2,448 – 27,470
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-8 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	16010
Незалежні рефлекси	755 [$R(\text{інт.}) = 0,0322$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	755/1/39
Критерій узгодження	1,084
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0402$; $wR2 = 0,1084$
R (всі дані)	$R1 = 0,0405$; $wR2 = 0,1090$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,657 та -0,630

Таблиця Д.76.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $Y_3Co_{0,5}SnS_7$

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Y	- 1S1	0,2685(7)	7	Co	- 3S1	0,2553(7)	6
	- 1S1	0,2725(6)			- 3S1	0,2616(8)	
	- 1S1	0,2744(6)		Sn	- 1S3	0,2359(7)	4
	- 1S3	0,2789(4)			- 3S2	0,2385(5)	
	- 1S2	0,2854(6)					
	- 1S2	0,2890(6)					
	- 1S2	0,3164(6)					

Таблиця Д.76.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $Y_3Co_{0,5}SnS_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Д.77 $La_3Co_{0,5}SnS_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.77.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $La_3Co_{0,5}SnS_7$**

a , (нм); c , (нм)	1,02733(11); 0,59980(7)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,54822(10)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,782
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	15,701
F(000)	693
Розміри кристалу (мм)	0,06x0,05x0,04
Інтервал Θ збору даних	2,29 – 27,43
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 13; -13 \leq k \leq 13; -8 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	7249
Незалежні рефлекси	845 [$R(\text{інт.}) = 0,0739$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	845/1/37
Критерій узгодження	1,118
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0309; wR2 = 0,0493$
R (всі дані)	$R1 = 0,0357; wR2 = 0,0504$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,997 та -0,879

Таблиця Д.77.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $La_3Co_{0,5}SnS_7$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
La	- 1S1	0,2827(2)	7	Co	- 3S1	0,2642(4)	6
	- 1S1	0,2853(2)			- 3S1	0,2667(4)	
	- 1S1	0,2946(2)		Sn	- 1S3	0,2334(4)	4
	- 1S3	0,30112(15)			- 3S2	0,2386(2)	
	- 1S2	0,3023(3)					
	- 1S2	0,3031(2)					
	- 1S2	0,3093(2)					

Таблиця Д.77.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{La}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Д.78 $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.78.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$**

a , (нм); c , (нм)	1,01708(8); 0,59837(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,53606(8)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,913
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	16,841
F(000)	699
Розміри кристалу (мм)	0,11x0,07x0,05
Інтервал Θ збору даних	4,01 – 27,44
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 12$; $-13 \leq k \leq 13$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	7004
Незалежні рефлекси	821 [$R(\text{інт.}) = 0,0506$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	821/1/37
Критерій узгодження	1,293
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0272$; $wR2 = 0,0668$
R (всі дані)	$R1 = 0,0288$; $wR2 = 0,0672$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,871 та -1,436

Таблиця Д.78.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Ce	- 1S1	0,2798(2)	7	Co	- 3S1	0,2638(4)	6
	- 1S1	0,2828(2)			- 3S1	0,2638(4)	
	- 1S1	0,2926(3)		Sn	- 1S3	0,2332(4)	4
	- 1S3	0,29778			- 3S2	0,2390(3)	
	- 1S2	0,2988(3)					

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
	- 1S2	0,3003(3)					
	- 1S2	0,3068(2)					

Таблиця Д.78.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Д.79 $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.79.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$**

a , (нм); c , (нм)	1,00819(3); 0,60107(2)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,52910(3)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,992
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	17,970
F(000)	705
Розміри кристалу (мм)	0,07x0,05x0,05
Інтервал Θ збору даних	4,116 – 27,463
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	3851
Незалежні рефлекси	797 [$R(\text{інт.}) = 0,0406$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	797/1/38
Критерій узгодження	1,083
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0222$; $wR2 = 0,0478$
R (всі дані)	$R1 = 0,0231$; $wR2 = 0,0485$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,997 та -0,879

Таблиця Д.79.2
Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Pr	- 1S1	0,2772(3)	7	Co	- 3S1	0,2624(5)	6
	- 1S1	0,2818(3)			- 3S1	0,2639(5)	
	- 1S1	0,2907(3)		Sn	- 1S3	0,2341(5)	4
	- 1S3	0,2947(2)			- 3S2	0,2386(4)	
	- 1S2	0,2952(4)					
	- 1S2	0,2985(3)					
	- 1S2	0,3076(4)					

Таблиця Д.79.3
Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)
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)

Д.80 $\text{Nd}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.80.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Nd}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$

a , (нм); c , (нм)	0,99518(8); 0,60986(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,52307(8)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,113
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	19,094
F(000)	711
Розміри кристалу (мм)	0,06x0,04x0,04
Інтервал Θ збору даних	2,36 – 27,45
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6863
Незалежні рефлекси	799 [$R(\text{інт.}) = 0,0579$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	799/1/38
Критерій узгодження	1,200
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0201$; $wR2 = 0,0422$
R (всі дані)	$R1 = 0,0207$; $wR2 = 0,0423$

Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,689 та -0,865
---	-----------------

Таблиця Д.80.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі Nd₃Co_{0,5}SnS₇

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Nd	- 1S1	0,2751(2)	7	Co	- 3S1	0,2608(3)	6
	- 1S1	0,2803(2)			- 3S1	0,2646(3)	
	- 1S1	0,2884(3)		Sn	- 1S3	0,2349(3)	4
	- 1S3	0,2901(2)			- 3S2	0,2385(2)	
	- 1S2	0,29019(13)					
	- 1S2	0,2960(2)					
	- 1S2	0,3105(2)					

Таблиця Д.80.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі Nd₃Co_{0,5}SnS₇

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Д.81 Sm₃Co_{0,5}SnS₇ (метод монокристалу)

Таблиця Д.81.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури Sm₃Co_{0,5}SnS₇

a , (нм); c , (нм)	0,98209(7); 0,61258(7)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,51168(8)
СП / ПГ	$hP23$ / $P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,346
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	21,513
F(000)	723
Розміри кристалу (мм)	0,06x0,05x0,04
Інтервал Θ збору даних	2,39 – 27,46
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 13$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6721
Незалежні рефлекси	786 [$R(\text{інт.}) = 0,0511$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	786/1/39
Критерій узгодження	0,985

R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0187$; $wR2 = 0,0382$
R (всі дані)	$R1 = 0,0199$; $wR2 = 0,0386$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,704 та -0,648

Таблиця Д.81.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Sm	- 1S1	0,2721(2)	7	Co	- 3S1	0,2582(3)	6
	- 1S1	0,2780(2)			- 3S1	0,2622(3)	
	- 1S1	0,2821(2)		Sn	- 1S3	0,2347(3)	4
	- 1S3	0,28572(13)			- 3S2	0,2386(2)	
	- 1S2	0,2884(2)					
	- 1S2	0,2938(2)					
	- 1S2	0,3123(2)					

Таблиця Д.81.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Д.82 $\text{Y}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.82.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Y}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$

a , (нм); c , (нм)	0,959589(17); 0,619632(11)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,49412(2)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,296
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	22,269
F(000)	586
Розміри кристалу (мм)	0,09x0,06x0,06
Інтервал Θ збору даних	4,102 – 27,448
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-8 \leq l \leq 8$
Кількість рефлексів	15883
Незалежні рефлекси	757 [$R(\text{інт.}) = 0,0444$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2

Дані/обмеження/параметри	757/1/39
Критерій узгодження	1,071
R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0330; wR2 = 0,0854
R (всі дані)	R1 = 0,0337; wR2 = 0,0858
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,414 та -0,485

Таблиця Д.82.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $Y_3Ni_{0,5}SnS_7$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Y	- 1S1	0,2680(5)	7	Ni	- 3S1	0,2558(6)	6
	- 1S1	0,2727(5)			- 3S1	0,2578(6)	
	- 1S1	0,2733(5)		Sn	- 1S3	0,2358(5)	4
	- 1S3	0,2790(3)			- 3S2	0,2385(4)	
	- 1S2	0,2862(5)					
	- 1S2	0,2893(5)					
	- 1S2	0,3164(5)					

Таблиця Д.82.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $Y_3Ni_{0,5}SnS_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)
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)

Д.83 $La_3Ni_{0,5}SnS_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.83.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $La_3Ni_{0,5}SnS_7$**

a , (нм); c , (нм)	1,024869(19); 0,604474(11)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,54985(2)
СП / ПГ	$hP23$ / $P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,767
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	15,757
F(000)	694
Розміри кристалу (мм)	0,09x0,06x0,05
Інтервал Θ збору даних	3,977 – 28,167
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 13$; $-13 \leq k \leq 13$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	15099

Незалежні рефлекси	904 [$R(\text{інт.}) = 0,0265$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	904/1/37
Критерій узгодження	1,167
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0107$; $wR2 = 0,0217$
R (всі дані)	$R1 = 0,0117$; $wR2 = 0,0219$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,626 та -0,449

Таблиця Д.83.2
Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
La	- 1S1	0,28202(10)	7	Ni	- 3S1	0,26439(18)	6
	- 1S1	0,28493(11)			- 3S1	0,26566(17)	
	- 1S1	0,29539(11)		Sn	- 1S3	0,23402(17)	4
	- 1S3	0,30013(7)			- 3S2	0,23946(11)	
	- 1S2	0,30035(14)					
	- 1S2	0,30324(11)					
	- 1S2	0,31071(11)					

Таблиця Д.83.3
Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{La}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Д.84 $\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.84.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$

a , (нм); c , (нм)	1,01362(3); 0,603855(16)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,53730(4)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3(\text{№ } 167)$
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,901
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	16,906
$F(000)$	700
Розміри кристалу (мм)	0,18x0,14x0,09
Інтервал Θ збору даних	4,021 – 27,840

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

Таблиця Д.84.2

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

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Ce	- 1S1	0,2791(3)	7	Ni	- 3S1	0,2617(5)	6
	- 1S1	0,2818(3)			- 3S1	0,2626(5)	
	- 1S1	0,2932(3)		Sn	- 1S3	0,2342(4)	4
	- 1S3	0,29646(17)			- 3S2	0,2388(3)	
	- 1S2	0,2971(4)					
	- 1S2	0,3001(3)					
	- 1S2	0,3089(4)					

Таблиця Д.84.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Д.85 $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Д.85.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$

a , (нм); c , (нм)	1,00136(3); 0,60921(2)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,52903(3)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,992
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	18,078
F(000)	706

Розміри кристалу (мм)	0,149x0,085x0,073
Інтервал Θ збору даних	4,070 – 30,969
Інтервал індексів	$-14 \leq h \leq 14$; $-13 \leq k \leq 14$; $-8 \leq l \leq 8$
Кількість рефлексів	10126
Незалежні рефлекси	1128 [$R(\text{інт.}) = 0,0465$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	1128/1/39
Критерій узгодження	1,073
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0218$; $wR2 = 0,0551$
R (всі дані)	$R1 = 0,0221$; $wR2 = 0,0553$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,802 та -0,800

Таблиця Д.85.2

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

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Pr	- 1S1	0,2763(3)	7	Ni	- 3S1	0,2615(4)	6
	- 1S1	0,2803(3)			- 3S1	0,2616(4)	
	- 1S1	0,2907(3)		Sn	- 1S3	0,2343(4)	4
	- 1S3	0,2919(3)			- 3S2	0,2392(3)	
	- 1S2	0,29256(15)					
	- 1S2	0,2979(3)					
	- 1S2	0,3106(3)					

Таблиця Д.85.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Д.86 $\text{Nd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (метод монокристалу)

Таблиця Г.86.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Nd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$

a , (нм); c , (нм)	0,99532(2); 0,610245(16)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,52355(3)
СП / ПГ	$hP23$ / $P6_3$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,108

Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	19,184
F(000)	712
Розміри кристалу (мм)	0,12x0,09x0,06
Інтервал Θ збору даних	2,363 – 27,766
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 11; -12 \leq k \leq 13; -8 \leq l \leq 8$
Кількість рефлексів	6073
Незалежні рефлекси	819 [$R(\text{інт.}) = 0,0321$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	819/1/39
Критерій узгодження	1,078
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0195,$ $wR2 = 0,0475$
R (всі дані)	$R1 = 0,0197,$ $wR2 = 0,0475$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,540 та -0,676

Таблиця Д.86.2

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

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Nd	– 1S1	0,2748(3)	7	Ni	– 3S1	0,2604(5)	6
	– 1S1	0,2796(3)			– 3S1	0,2617(5)	
	– 1S1	0,2883(4)		Sn	– 1S3	0,2344(4)	4
	– 1S3	0,29028(18)			– 3S2	0,2389(3)	
	– 1S2	0,2911(3)					
	– 1S2	0,2966(3)					
	– 1S2	0,3109(3)					

Таблиця Д.86.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Nd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Д.87 Sm₃Ni_{0,5}SnS₇ (метод монокристалу)

Таблиця Д.87.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури Sm₃Ni_{0,5}SnS₇

<i>a</i> , (нм); <i>c</i> , (нм)	0,97901(8); 0,61460(6)
Об'єм комірки, <i>V</i> (нм ³)	0,51015(8)
СП / ПГ	<i>hP</i> 23 / <i>P</i> 6 ₃ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,361
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	21,687
F(000)	724
Розміри кристалу (мм)	0,06x0,06x0,05
Інтервал Θ збору даних	3,31 – 27,46
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	6702
Незалежні рефлекси	777 [<i>R</i> (інт.) = 0,0715]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по <i>F</i> ²
Дані/обмеження/параметри	777/1/39
Критерій узгодження	1,077
<i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0241; <i>wR</i> 2 = 0,0425
<i>R</i> (всі дані)	<i>R</i> 1 = 0,0256; <i>wR</i> 2 = 0,0427
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,897 та -0,790

Таблиця Д.87.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі Sm₃Ni_{0,5}SnS₇

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Sm	– 1S1	0,2706(3)	7	Ni	– 3S1	0,2583(4)	6
	– 1S1	0,2772(3)			– 3S1	0,2589(4)	
	– 1S1	0,2819(3)		Sn	– 1S3	0,2352(4)	4
	– 1S3	0,28500(16)			– 3S2	0,2381(3)	
	– 1S2	0,2890(3)					
	– 1S2	0,2941(3)					
	– 1S2	0,3126(3)					

Таблиця Д.87.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні у структурі Sm₃Ni_{0,5}SnS₇

АТОМ	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
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)

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S3	0,0126(14)	0,0126(14)	0,0078(19)	0	0	0,0063(7)

Д.88 $Gd_3Ni_{0,5}SnS_7$ (метод порошку)

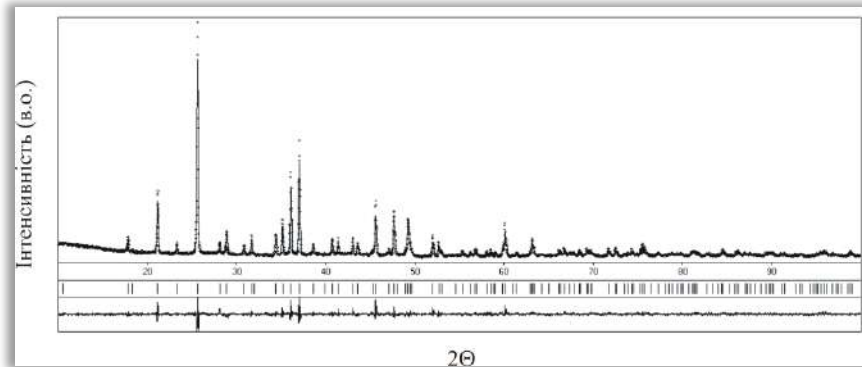


Рис. Д.25. Теоретичний (—), експериментальний (·····) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $Gd_3Ni_{0,5}SnS_7$ ($CuK\alpha$ -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0612$; $R_P = 0,2227$).

Таблиця Д.88.1

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $Gd_3Ni_{0,5}SnS_7$

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Gd	– 1S2	0,2705(9)	7	Ni	– 3S2	0,2513	6
	– 1S2	0,2755(12)			– 3S2	0,2667	
	– 1S1	0,2778(7)		Sn	– 1S3	0,2395(11)	4
	– 1S1	0,2786(4)			– 3S1	0,2428(11)	
	– 1S2	0,2859(8)					
	– 1S1	0,2861(10)					
	– 1S3	0,3193(10)					

Д.89 $Tb_3Ni_{0,5}SnS_7$ (метод порошку)

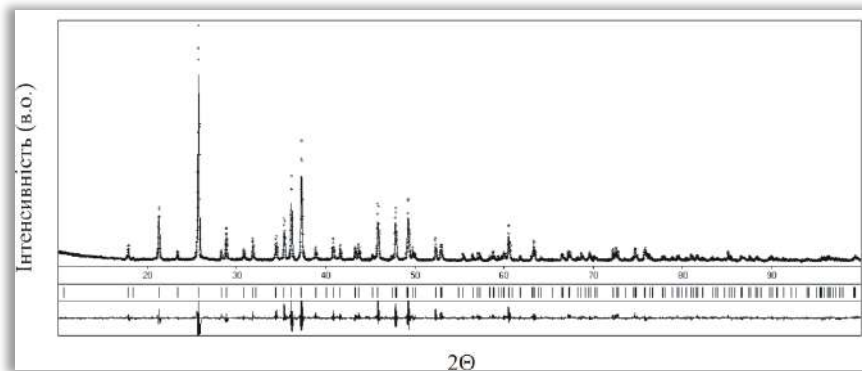


Рис. Д.26. Теоретичний (—), експериментальний (·····) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $Tb_3Ni_{0,5}SnS_7$ ($CuK\alpha$ -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0669$; $R_P = 0,2510$).

Таблиця Д.89.1

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $Tb_3Ni_{0,5}SnS_7$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Tb	– 1S2	0,2686(9)	7	Ni	– 3S2	0,2569	6
	– 1S2	0,2756(7)			– 3S2	0,2582	
	– 1S1	0,2764(11)		Sn	– 1S3	0,2314(11)	4
	– 1S1	0,2808(5)			– 3S1	0,2367(10)	
	– 1S2	0,2874(8)					
	– 1S1	0,2880(10)					
	– 1S3	0,3163(9)					

Д.90 $Dy_3Ni_{0,5}SnS_7$ (метод порошку)

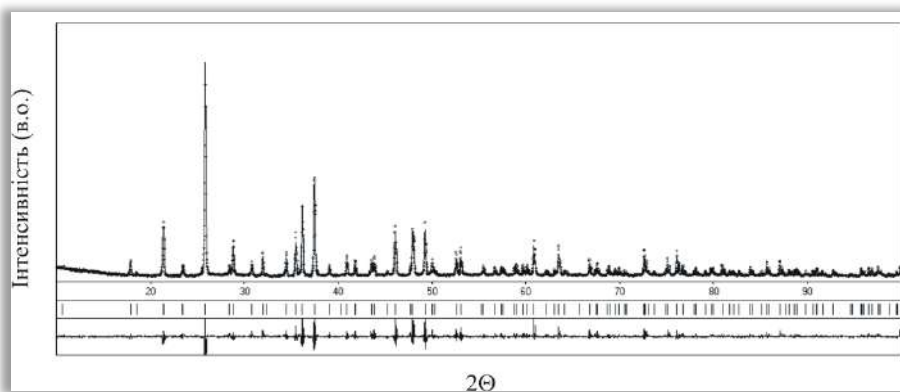


Рис. Д.27. Теоретичний (—), експериментальний (.....) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $Dy_3Ni_{0,5}SnS_7$ (CuK_{α} -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0766$; $R_P = 0,2462$).

Таблиця Д.90.1

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $Dy_3Ni_{0,5}SnS_7$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Dy	– 1S2	0,2674(11)	7	Ni	– 3S2	0,2508	6
	– 1S2	0,2737(13)			– 3S2	0,2673	
	– 1S1	0,2759(5)		Sn	– 1S3	0,2365(6)	4
	– 1S1	0,2799(8)			– 3S1	0,2400(12)	
	– 1S2	0,2852(9)					
	– 1S1	0,2880(12)					
	– 1S3	0,3161(11)					

Д.91 $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ (метод порошку)

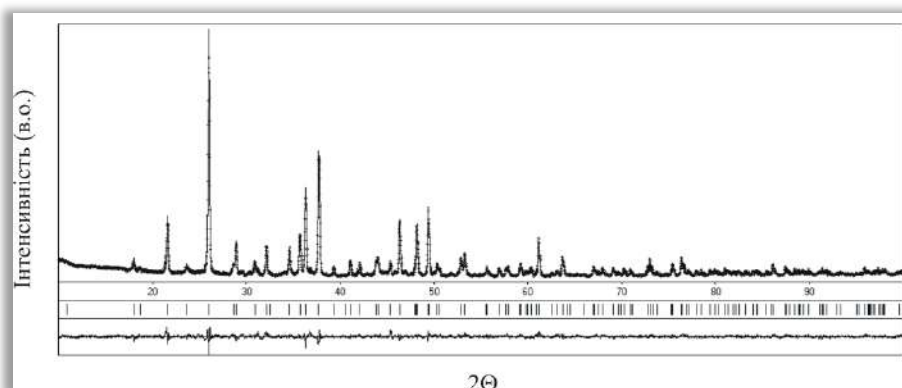


Рис. Д.28. Теоретичний (—), експериментальний (⋯) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $\text{Ho}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SnS}_7$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0608$; $R_P = 0,1773$).

Таблиця Д.91.1

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

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Ho	– 1S2	0,2706(6)	7	Ni	– 3S2	0,2521	6
	– 1S2	0,2709(9)			– 3S2	0,2668	
	– 1S1	0,2718(8)		Sn	– 1S3	0,2208(9)	4
	– 1S1	0,2793(9)			– 3S1	0,2343(9)	
	– 1S2	0,2829(4)					
	– 1S1	0,2878(7)					
	– 1S3	0,3184(8)					

ДОДАТОК Е

Деталі експерименту, координати атомів,
параметри зміщення атомів уточнені ванізотропному наближенні та
міжатомні віддалі у структурі $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$ (СТ $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$; СП $aP54,2$; ПГ $P1-$)

Е.1 Сполука $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$ (метод монокристалу)

Таблиця Е.1.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури сполуки $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$

a , (нм); b , (нм); c , (нм)	0,9383(1); 1,0356(2); 1,4884(3)
α , β , γ , ($^\circ$)	81,94(3); 87,66(3); 89,25(3)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,44309(5)
Число формульних одиниць, Z	2
Розрахована густина (г/см ³)	5,328
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	31,129
$F(000)$	1964
Інтервал Θ збору даних	2,93 – 27,10
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 11$; $-13 \leq k \leq 13$; $-15 \leq l \leq 19$
Кількість рефлексів	14416
Незалежні рефлекси	6228 [$R(\text{інт.}) = 0,1193$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	6228 / 0 / 244
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0480$, $wR2 = 0,0973$
R (всі дані)	$R1 = 0,0617$, $wR2 = 0,1028$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	2,224 та $-2,509$

Таблиця Е.1.2

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$

АТОМ	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Ce1	$2i$	1,0	0,95152(8)	0,23861(6)	0,00153(4)	0,0132(1)
Ce2	$2i$	1,0	0,39622(8)	0,11543(6)	0,18639(4)	0,0140(1)
Ce3	$2i$	1,0	0,48874(8)	0,73613(6)	0,53361(4)	0,0152(1)
Ce4	$2i$	1,0	0,13486(8)	0,43970(6)	0,32294(4)	0,0157(1)
Ce5	$2i$	1,0	0,58622(8)	0,58076(6)	0,16417(4)	0,0140(1)
Ce6	$2i$	1,0	0,16754(8)	0,08766(6)	0,65789(4)	0,0161(1)
Si1	$2i$	1,0	0,2502(4)	0,4415(3)	0,0793(2)	0,0127(7)
Si2	$2i$	1,0	0,2224(4)	0,4451(3)	0,6080(2)	0,0137(7)
Si3	$2i$	1,0	0,2498(4)	0,9941(3)	0,4155(2)	0,0128(7)
Si4	$2i$	1,0	0,7322(4)	0,9410(3)	0,0992(2)	0,0152(7)
Se1	$2i$	1,0	0,1781(1)	0,0157(1)	0,04611(7)	0,0145(3)
Se2	$2i$	1,0	0,3179(1)	0,5223(1)	0,46775(7)	0,0137(3)

АТОМ	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Se3	2i	1,0	0,8436(1)	0,5003(1)	0,05842(7)	0,0147(3)
Se4	2i	1,0	0,4373(1)	0,3581(1)	0,28075(7)	0,0146(3)
Se5	2i	1,0	0,4638(1)	0,3495(1)	0,04865(7)	0,0153(3)
Se6	2i	1,0	0,3943(1)	0,2975(1)	0,65852(7)	0,0144(3)
Se7	2i	1,0	0,1963(1)	0,1911(1)	0,45782(7)	0,0161(3)
Se8	2i	1,0	0,1179(1)	0,2835(1)	0,16544(7)	0,0135(3)
Se9	2i	1,0	0,7502(1)	0,1212(1)	0,17043(7)	0,0160(3)
Se10	2i	1,0	0,1272(1)	0,2199(1)	0,83081(7)	0,0160(3)
Se11	2i	1,0	0,4900(1)	0,0048(1)	0,0154(3)	0,0154(3)
Se12	2i	1,0	0,5069(1)	0,8739(1)	0,11300(8)	0,0176(3)
Se13	2i	1,0	0,1926(1)	0,8579(1)	0,54182(7)	0,0159(3)
Se14	2i	1,0	0,2452(1)	0,6240(1)	0,14964(7)	0,0151(3)
Se15	2i	1,0	0,8135(1)	0,4113(1)	0,29415(8)	0,0181(3)
Se16	2i	1,0	0,1472(1)	0,9578(1)	0,28841(8)	0,0204(3)
Se17	2i	1,0	0,0121(1)	0,3454(1)	0,59810(8)	0,0184(3)

Таблиця Е.1.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні у структурі
сполуки $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce1	0,0195(4)	0,0112(3)	0,0094(3)	-0,0021(2)	-0,0051(3)	0,0046(3)
Ce2	0,0203(4)	0,0105(3)	0,0112(3)	-0,0001(2)	-0,0047(3)	0,0045(3)
Ce3	0,0215(4)	0,0122(3)	0,0131(3)	-0,0042(2)	-0,0083(3)	0,0057(3)
Ce4	0,0193(4)	0,0157(3)	0,0135(3)	-0,0056(2)	-0,0073(3)	0,0067(3)
Ce5	0,0199(4)	0,0128(3)	0,0094(3)	-0,0011(2)	-0,0036(3)	0,0042(3)
Ce6	0,0260(4)	0,0118(3)	0,0108(3)	-0,0019(2)	-0,0030(3)	0,0033(3)
Si1	0,015(1)	0,013(1)	0,009(1)	-0,001(1)	-0,003(1)	0,003(1)
Si2	0,018(2)	0,012(1)	0,011(1)	-0,000(1)	-0,005(1)	0,003(1)
Si3	0,016(1)	0,013(1)	0,009(1)	-0,001(1)	-0,007(1)	-0,000(1)
Si4	0,023(2)	0,012(1)	0,010(1)	-0,001(1)	-0,006(1)	0,004(1)
Se1	0,0205(7)	0,0138(5)	0,0097(5)	-0,0022(4)	-0,0057(5)	0,0044(5)
Se2	0,0178(7)	0,0140(5)	0,0094(5)	0,0094(5)	-0,0014(4)	-0,0051(5)
Se3	0,0193(7)	0,0153(5)	0,0095(5)	-0,0017(4)	-0,0037(5)	0,0060(5)
Se4	0,0204(7)	0,0133(5)	0,0099(5)	-0,0005(4)	-0,0040(5)	0,0037(5)
Se5	0,0206(7)	0,0136(5)	0,0106(5)	0,0020(4)	-0,0016(5)	0,0055(5)
Se6	0,0209(7)	0,0133(5)	0,0095(5)	-0,0022(4)	-0,0050(5)	0,0061(5)
Se7	0,0245(8)	0,0118(5)	0,0120(6)	-0,0014(4)	-0,0037(5)	0,0045(5)
Se8	0,0188(7)	0,0122(5)	0,0104(5)	-0,0030(4)	-0,0063(5)	0,0030(5)
Se9	0,0241(8)	0,0112(5)	0,0134(6)	-0,0031(4)	-0,0027(5)	0,0024(5)
Se10	0,0231(7)	0,0152(5)	0,0092(5)	-0,0003(4)	-0,0032(5)	0,0075(5)
Se11	0,0210(7)	0,0130(5)	0,0121(6)	-0,0011(4)	-0,0053(5)	0,0062(5)
Se12	0,0198(7)	0,0119(5)	0,0217(6)	-0,0034(4)	-0,0044(5)	0,0038(5)

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Se13	0,0213(7)	0,0213(7)	0,0137(6)	-0,0010(4)	-0,0026(5)	0,0019(5)
Se14	0,0229(7)	0,0107(5)	0,0124(6)	-0,0026(4)	-0,0063(5)	0,0052(5)
Se15	0,0251(8)	0,0159(6)	0,0148(6)	-0,0060(4)	-0,0082(5)	0,0069(5)
Se16	0,0240(8)	0,0265(6)	0,0109(6)	-0,0015(5)	-0,0057(5)	-0,0058(6)
Se17	0,0179(7)	0,0128(5)	0,0259(7)	-0,0069(5)	-0,0054(5)	0,0031(5)

Таблиця Е.1.4

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів Се у структурі сполуки $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Ce1	- Se10	0,3000(1)	8	Ce2	- Se5	0,3004(1)	8
	- Se8	0,3042(1)			- Se12	0,3021(1)	
	- Se3	0,3096(1)			- Se4	0,3082(1)	
	- Se1	0,3098(1)			- Se16	0,3089(1)	
	- Se1	0,3138(1)			- Se11	0,3094(1)	
	- Se14	0,3141(1)			- Se8	0,3121(1)	
	- Se9	0,3190(1)			- Se1	0,3259(1)	
	- Se3	0,3334(1)			- Se9	0,3321(1)	
Ce3	- Se4	0,2907(1)	8	Ce6	- Se7	0,3022(1)	8
	- Se13	0,3041(1)			- Se16	0,3053(1)	
	- Se2	0,3043(1)			- Se17	0,3063(1)	
	- Se7	0,3070(1)			- Se6	0,3063(1)	
	- Se6	0,3084(1)			- Se10	0,3088(1)	
	- Se11	0,3151(1)			- Se13	0,3130(1)	
	- Se2	0,3215(1)			- Se9	0,3221(1)	
	- Se11	0,3352(1)			- Se11	0,3386(1)	
Ce5	- Se3	0,3001(1)	9	Ce4	- Se17	0,2959(1)	7
	- Se4	0,3007(1)			- Se4	0,3017(1)	
	- Se6	0,3092(1)			- Se2	0,3030(1)	
	- Se12	0,3113(1)			- Se8	0,3039(1)	
	- Se5	0,3201(1)			- Se15	0,3086(1)	
	- Se14	0,3236(1)			- Se7	0,3098(1)	
	- Se15	0,3264(1)			- Se14	0,3134(1)	
	- Se5	0,3375(1)					
	- Se10	0,3420(1)					

Таблиця Е.1.5

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів Si у структурі сполуки $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$

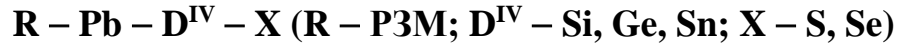
АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
Si1	- Se3	0,2264(3)	4	Si2	- Se15	0,2236(3)	4
	- Se5	0,2265(3)			- Se17	0,2258(4)	

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
	– Se8	0,2280(4)			– Se2	0,2280(3)	
	– Se14	0,2285(3)			– Se6	0,2284(3)	
Si3	– Se16	0,2236(3)	4	Si4	– Se12	0,2227(4)	4
	– Se13	0,2238(3)			– Se10	0,2274(3)	
	– Se7	0,2262(3)			– Se1	0,2275(3)	
	– Se11	0,2297(4)			– Se9	0,2283(3)	

ДОДАТОК Ж

Деталі експерименту, параметри зміщення атомів уточнені в анізотропному наближенні та міжатомні віддалі для кристалічних структур,

що утворюються в системах



У додаток внесені основні характеристики рентгеноструктурного експерименту, параметри теплового зміщення атомів та міжатомні віддалі.

Ж.1 $La_2PbSi_2S_8$ (метод монокристалу)

Таблиця Ж.1.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури $La_2PbSi_2S_8$

a , (нм); c , (нм)	0,90522(13); 2,6964(5)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,9135(5)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Розрахована густина (г/см ³)	4,153
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	21,189
F(000)	2112
Розміри кристалу (мм)	0,25×0,15×0,08
Колір кристалу	жовтий
Інтервал Θ збору даних	3,01-27,45
Інтервал індексів	$-11 \leq h \leq 11$; $-11 \leq k \leq 11$; $-30 \leq l \leq 35$
Кількість рефлексів	6359
Незалежні рефлекси	487 [$R(\text{інт.}) = 0,0340$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	487/0/23
Критерій узгодження	1,220
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0152$, $wR2 = 0,0432$
R (всі дані)	$R1 = 0,0161$, $wR2 = 0,0434$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,528 та -0,671

Таблиця Ж.1.2

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні у структурі $La_2PbSi_2S_8$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M1*	0,02208(17)	0,02208(17)	0,0174(2)	0,01376(11)	-0,00096(3)	0,00096(3)
Si	0,0199(5)	0,0199(5)	0,0148(6)	0,0099(2)	0,000	0,000
S1	0,0256(5)	0,0256(5)	0,0133(6)	0,0128(3)	0,000	0,000
S2	0,0276(5)	0,0253(5)	0,0229(4)	0,0166(4)	0,0099(3)	0,0074(3)

* – $M1 = 2/3 La + 1/3 Pb$

Таблиця Ж.1.3

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
M1	- 2S2	0,28801(8)	8	Si	- 3S2	0,21203(9)	4
	- 1S2	0,30143(9)			- 1S1	0,21277(17)	
	- 1S2	0,30143(9)					
	- 2S1	0,30867(5)					
	- 2S2	0,32784(10)					

Ж.2 $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (метод монокристалу)

Таблиця Ж.2.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$**

a , (нм); c , (нм)	0,90030(7); 2,6765(3)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,8787(3)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Розрахована густина (г/см ³)	4,243
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	22,028
$F(000)$	2124
Розміри кристалу (мм)	0,08×0,07×0,06
Колір кристалу	червоний
Інтервал Θ збору даних	3,02-27,48
Інтервал індексів	$-11 \leq h \leq 11$; $-11 \leq k \leq 11$; $-32 \leq l \leq 34$
Кількість рефлексів	4983
Незалежні рефлекси	485 [$R(\text{інт.}) = 0,0332$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	485/0/21
Критерій узгодження	1,582
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0233$, $wR2 = 0,0414$
R (всі дані)	$R1 = 0,0270$, $wR2 = 0,0420$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	1,056 та -0,932

Таблиця Ж.2.2

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M2*	0,0253(1)	0,0253(1)	0,0173(1)	0,00100(6)	-0,00100(6)	0,0165(1)
Si	0,0198(7)	0,0198(7)	0,013(1)	0	0	0,0099(3)
S1	0,0276(7)	0,0276(7)	0,0124(9)	0	0	0,0138(3)
S2	0,0251(6)	0,0294(6)	0,0224(6)	-0,0113(5)	-0,0083(5)	0,0172(5)

* – $M2 = 2/3 \text{ Ce} + 1/3 \text{ Pb}$

Таблиця Ж.2.3

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
M2	- 2S2	0,2860(1)	8	Si	- 3S2	0,2118(1)	4
	- 1S2	0,2989(1)			- 1S1	0,2124(3)	
	- 1S2	0,2989(1)					
	- 2S1	0,30682(3)					
	- 2S2	0,3268(1)					

Ж.3 $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (метод монокристалу)

Таблиця Ж.3.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$**

a , (нм); c , (нм)	0,89744(7); 2,6640(2)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,8581(3)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Розрахована густина (г/см ³)	4,299
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	22,790
$F(000)$	2136
Розміри кристалу (мм)	0,08×0,06×0,03
Колір кристалу	жовтий
Інтервал Θ збору даних	3,03-27,41
Інтервал індексів	$-11 \leq h \leq 11$; $-11 \leq k \leq 11$; $-32 \leq l \leq 34$
Кількість рефлексів	4828
Незалежні рефлекси	480 [$R(\text{інт.}) = 0,0522$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	480/0/21
Критерій узгодження	1,200
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0315$, $wR2 = 0,0558$
R (всі дані)	$R1 = 0,0398$, $wR2 = 0,0581$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	1,284 та -1,411

Таблиця Ж.3.2

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M3*	0,0280(2)	0,0280(2)	0,0190(3)	0,00093(8)	-0,00093(8)	0,0187(2)
Si	0,0229(10)	0,0229(10)	0,0150(14)	0	0	0,0114(5)
S1	0,0318(9)	0,0318(9)	0,0130(12)	0	0	0,0159(5)
S2	0,0253(9)	0,0327(9)	0,0251(8)	-0,0120(7)	-0,0088(7)	0,0186(7)

* – $M3 = 2/3 \text{ Pr} + 1/3 \text{ Pb}$

Таблиця Ж.3.3

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
M3	- 2S2	0,2850(1)	8	Si	- 3S2	0,2118(1)	4
	- 1S2	0,2975(1)			- 1S1	0,2124(3)	
	- 1S2	0,2975(1)					
	- 2S1	0,30577(3)					
	- 2S2	0,3259(1)					

Ж.4 $\text{Nd}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (метод монокристалу)

Таблиця Ж.4.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Nd}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$

a , (нм); c , (нм)	0,8942(1); 2,6492(4)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,8348(4)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Розрахована густина (г/см ³)	4,389
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	23,603
$F(000)$	2148
Розміри кристалу (мм)	0,09×0,06×0,03
Колір кристалу	червоний
Інтервал Θ збору даних	3,05-26,90
Інтервал індексів	$-11 \leq h \leq 11$; $-11 \leq k \leq 11$; $-32 \leq l \leq 33$
Кількість рефлексів	5794
Незалежні рефлекси	447 [$R(\text{інт.}) = 0,0927$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	447/0/21
Критерій узгодження	1,231
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0351$, $wR2 = 0,0849$
R (всі дані)	$R1 = 0,0389$, $wR2 = 0,0870$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	3,320 та -1,720

Таблиця Ж.4.2

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Nd}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M4*	0,0300(3)	0,0300(3)	0,0203(4)	0,00089(9)	-0,00089(9)	0,0204(3)
Si	0,023(1)	0,023(1)	0,021(1)	0	0	0,0116(6)
S1	0,032(1)	0,032(1)	0,015(1)	0	0	0,0160(6)
S2	0,028(1)	0,034(1)	0,029(1)	-0,0132(8)	-0,0091(8)	0,0197(9)

* – $M4 = 2/3 \text{ Nd} + 1/3 \text{ Pb}$

Таблиця Ж.4.3

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Nd}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
M4	- 2S2	0,2841(1)	8	Si	- 3S2	0,2113(2)	4
	- 1S2	0,2956(2)			- 1S1	0,2115(4)	
	- 1S2	0,2956(2)					
	- 2S1	0,30451(4)					
	- 2S2	0,3250(2)					

Ж.5 $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (метод монокристалу)

Таблиця Ж.5.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$**

a , (нм); c , (нм)	0,93984(6); 2,8089(3)
Об'єм комірки, V (нм ³)	2,1487(3)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Розрахована густина (г/см ³)	5,438
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	38,032
$F(000)$	2976
Розміри кристалу (мм)	0,09×0,04×0,03
Колір кристалу	червоний
Інтервал Θ збору даних	3,83-27,48
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-11 \leq k \leq 12$; $-36 \leq l \leq 36$
Кількість рефлексів	5503
Незалежні рефлекси	551 [$R(\text{інт.}) = 0,0739$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	551/0/21
Критерій узгодження	1,174
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0416$, $wR2 = 0,0627$
R (всі дані)	$R1 = 0,0563$, $wR2 = 0,0668$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	1,225 та -1,527

Таблиця Ж.5.2

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M5*	0,0294(3)	0,0294(3)	0,0242(3)	0,00147(13)	-0,00147(13)	0,0186(3)
Si	0,0215(13)	0,0215(13)	0,016(2)	0	0	0,0108(7)
S1	0,0280(5)	0,0280(5)	0,0169(7)	0	0	0,0140(3)
S2	0,0285(5)	0,0328(5)	0,0278(5)	-0,0131(4)	-0,0078(4)	0,0186(4)

* – $M5 = 2/3 \text{ La} + 1/3 \text{ Pb}$

Таблиця Ж.5.3

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
M5	- 2Se2	0,2997(1)	8	Si	- 3Se2	0,2267(1)	4
	- 1Se2	0,3125(1)			- 1Se1	0,2277(4)	
	- 1Se2	0,3125(1)					
	- 2Se1	0,32053(4)					
	- 2Se2	0,3419(1)					

Ж.6 $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (метод монокристалу)

Таблиця Ж.6.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$**

a , (нм); c , (нм)	0,9351(1); 2,7908(4)
Об'єм комірки, V (нм ³)	2,1138(5)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Розрахована густина (г/см ³)	5,540
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	39,058
$F(000)$	2988
Розміри кристалу (мм)	0,06×0,05×0,04
Колір кристалу	темно-червоний
Інтервал Θ збору даних	2,91-27,45
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 11$; $-11 \leq k \leq 11$; $-35 \leq l \leq 35$
Кількість рефлексів	5537
Незалежні рефлекси	536 [$R(\text{інт.}) = 0,0791$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	536/0/21
Критерій узгодження	1,210
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0500$, $wR2 = 0,0643$
R (всі дані)	$R1 = 0,0652$, $wR2 = 0,0679$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	1,059 та -1,020

Таблиця Ж.6.2

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M6*	0,0322(4)	0,0322(4)	0,0236(4)	0,00186(15)	-0,0018(1)	0,0212(4)
Si	0,022(1)	0,022(1)	0,017(2)	0	0	0,0114(8)
S1	0,0304(6)	0,0304(6)	0,0168(9)	0	0	0,0152(3)
S2	0,0283(6)	0,0350(6)	0,0284(6)	-0,0138(4)	-0,0087(4)	0,0193(5)

* – $M6 = 2/3 \text{ Ce} + 1/3 \text{ Pb}$

Таблиця Ж.6.3

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
M6	- 2Se2	0,2980(1)	8	Si	- 3Se2	0,2264(1)	4
	- 1Se2	0,3103(1)			- 1Se1	0,2276(4)	
	- 1Se2	0,3103(1)					
	- 2Se1	0,31887(6)					
	- 2Se2	0,3407(1)					

Ж.7 $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (метод монокристалу)

Таблиця Ж.7.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$**

a , (нм); c , (нм)	0,93264(9); 2,7779(3)
Об'єм комірки, V (нм ³)	2,0925(3)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Розрахована густина (г/см ³)	5,603
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	39,913
$F(000)$	3000
Розміри кристалу (мм)	0,08×0,05×0,04
Колір кристалу	червоний
Інтервал Θ збору даних	3,83-27,48
Інтервал індексів	$-11 \leq h \leq 12$; $-11 \leq k \leq 11$; $-35 \leq l \leq 35$
Кількість рефлексів	5287
Незалежні рефлекси	535 [$R(\text{інт.}) = 0,0736$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	535/0/22
Критерій узгодження	1,248
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0446$, $wR2 = 0,0775$
R (всі дані)	$R1 = 0,0586$, $wR2 = 0,0819$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	1,555 та -1,728

Таблиця Ж.7.2

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M7*	0,0325(4)	0,0325(4)	0,0209(4)	0,0016(1)	-0,0016(1)	0,0224(4)
Si	0,021(1)	0,021(1)	0,014(2)	0	0	0,0109(8)
S1	0,0320(7)	0,0320(7)	0,0149(7)	0	0	0,0160(3)
S2	0,0288(6)	0,0358(7)	0,0264(5)	-0,0145(4)	-0,0095(4)	0,0205(5)

* – $M7 = 2/3 \text{ Pr} + 1/3 \text{ Pb}$

Таблиця Ж.7.3

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
M7	- 2Se2	0,2969(1)	8	Si	- 3Se2	0,2265(1)	4
	- 1Se2	0,3089(1)			- 1Se1	0,2277(4)	
	- 1Se2	0,3089(1)					
	- 2Se1	0,31808(5)					
	- 2Se2	0,3397(1)					

Ж.8 $\text{Nd}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (метод монокристалу)

Таблиця Ж.8.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Nd}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$**

a , (нм); c , (нм)	0,92998(9); 2,770(2)
Об'єм комірки, V (нм ³)	2,0725(3)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Розрахована густина (г/см ³)	5,690
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	40,763
$F(000)$	3012
Розміри кристалу (мм)	0,08×0,05×0,05
Колір кристалу	червоний
Інтервал Θ збору даних	2,93-27,10
Інтервал індексів	$-11 \leq h \leq 11$; $-11 \leq k \leq 11$; $-35 \leq l \leq 34$
Кількість рефлексів	5321
Незалежні рефлекси	514 [$R(\text{інт.}) = 0,1143$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	514/0/22
Критерій узгодження	1,312
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0538$, $wR2 = 0,1112$
R (всі дані)	$R1 = 0,0620$, $wR2 = 0,1148$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	2,103 та -2,152

Таблиця Ж.8.2

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Nd}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M8*	0,0318(5)	0,0318(5)	0,0192(5)	0,0015(1)	-0,0015(1)	0,0226(4)
Si	0,022(2)	0,022(2)	0,017(3)	0	0	0,011(1)
S1	0,0326(8)	0,0326(8)	0,0123(9)	0	0	0,0163(4)
S2	0,0260(7)	0,0355(9)	0,0262(7)	-0,0159(5)	-0,0098(5)	0,0199(6)

* – $M8 = 2/3 \text{ Nd} + 1/3 \text{ Pb}$

Таблиця Ж.8.3

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Nd}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
M8	- 2Se2	0,2959(1)	8	Si	- 3Se2	0,2264(2)	4
	- 1Se2	0,3079(1)			- 1Se1	0,2275(6)	
	- 1Se2	0,3079(1)					
	- 2Se1	0,31728(6)					
	- 2Se2	0,3384(1)					

Ж.9 $\text{Ce}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (метод монокристалу)

Таблиця Ж.9.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Ce}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$

a , (нм); c , (нм)	0,90176(6); 2,6980(3)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,9003(3)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Розрахована густина (г/см ³)	4,662
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	26,247
$F(000)$	2340
Розміри кристалу (мм)	0,07×0,03×0,03
Колір кристалу	червоний
Інтервал Θ збору даних	3,01-27,48
Інтервал індексів	$-11 \leq h \leq 11$; $-11 \leq k \leq 11$; $-34 \leq l \leq 34$
Кількість рефлексів	4886
Незалежні рефлекси	491 [$R(\text{інт.}) = 0,0739$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	491/0/21
Критерій узгодження	1,138
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0368$, $wR2 = 0,0450$
R (всі дані)	$R1 = 0,0568$, $wR2 = 0,0496$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	1,536 та -1,309

Таблиця Ж.9.2

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{Ce}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M9*	0,0293(3)	0,0293(3)	0,0213(2)	0,0009(1)	-0,00098(11)	0,0191(3)
Ge	0,0235(5)	0,0235(5)	0,0163(6)	0	0	0,0118(2)
S1	0,031(1)	0,031(1)	0,016(1)	0	0	0,0158(6)
S2	0,027(1)	0,035(1)	0,0297(9)	-0,0142(8)	-0,0093(8)	0,0200(9)

* – $M9 = 2/3 \text{ Ce} + 1/3 \text{ Pb}$

Таблиця Ж.9.3

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Ce}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
M9	– 2S2	0,2878(1)	8	Ge	– 3S2	0,2202(1)	4
	– 1S2	0,3008(1)			– 1S1	0,2214(3)	
	– 1S2	0,3008(1)					
	– 2S1	0,30680(4)					
	– 2S2	0,3285(2)					

Ж.10 $\text{Y}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (метод порошку)

Таблиця Ж.10.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{Y}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$**

a , (нм); c , (нм)	1,0394(1); 0,66361(5)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,6209(2)
Розрахована густина (г/см ³)	6,092
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Випромінювання та довжина хвилі, нм	Cu 0,154185
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	DBWS-9411
R_I ; R_P	0,0988; 0,0359
Вісь текстури і параметр	[011] 0,16(3)

Таблиця Ж.10.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Y}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
M10	– 1Se3	0,296(3)	7	Ge1	– 1Se3	0,236(7)	4
	– 1Se2	0,300(4)			– ³ Se ²	0,242(3)	
	– 1Se1	0,300(5)		Ge2	– 3Se1	0,2300	3
	– 1Se ¹	0,309(2)					
	– 1Se ¹	0,313(2)					
	– 1Se ²	0,319(4)					
	– 1Se ²	0,325(3)					

M10 – 0,44 Y + 0,56 Pb
Ge2 – 0,67 Ge

Ж.11 Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se₇ (метод порошку)**Таблиця Ж.11.1****Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se₇**

a , (нм); c , (нм)	1,0457(5); 0,6622(4)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,6271(1)
Розрахована густина (г/см ³)	6,462
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Випромінювання та довжина хвилі, нм	Cu 0,154185
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
R_I ; R_F	0,0964; 0,2044
Вісь текстури і параметр	[110] 0,53(3)

Таблиця Ж.11.2**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se₇**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
M11	- 1Se3	0,300(2)	7	Ge1	- 1Se3	0,241(4)	4
	- 1Se2	0,299(2)			- ³ Se ²	0,2398(1)	
	- 1Se1	0,3055(8)		Ge2	- 3Se1	0,2291	3
	- ¹ Se ¹	0,309(3)					
	- ¹ Se ¹	0,3115(9)					
	- ¹ Se ²	0,317 (2)		M11 – 0,44 YSm+ 0,56 Pb			
	- ¹ Se ²	0,325(2)		Ge2 – 0,67 Ge			

Ж.12 Y₂Pb₃Sn₃S₁₂ (метод порошку)**Таблиця Ж.12.1****Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури Y₂Pb₃Sn₃S₁₂**

a , (нм); b , (нм); c , (нм)	0,39021(2); 2,01003(8); 1,15169(5)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,9033(1)
Символ Пірсона	<i>oP</i> 40,26
Розрахована густина (г/см ³)	5,6622
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Випромінювання та довжина хвилі, нм	Cu 0,154185
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
R_I ; R_F	⁰ , ⁰ 872; ⁰ ,1550
Вісь текстури і параметр	[110] 1,62(3)

Таблиця Ж.12.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Y1	- 2S11	0,275(2)	8	Pb3	- 2S8	0,292	7
	- 2S12	0,278(2)			- 2S6	0,297	
	- 2S10	0,285(2)			- 2S7	0,307	
	- 1S4	0,308(3)			- 1S1	0,322	
	- 1S5	0,325(3)		Sn1	- 1S11	0,256(3)	6
Y2	- 1S3	0,267(3)	- 2S4		0,263(2)		
	- 2S7	0,279(2)	- 1S7		0,264(3)		
	- 1S1	0,282(3)	- 2S3	0,272(2)			
	- 2S6	0,283(2)	Sn2	- 2S1	0,255(2)	6	
	- 1S2	0,290(3)		- 1S8	0,259(3)		
Pb1	- 1S3	0,291(3)		- 1S6	0,265(3)		
	- 2S9	0,303(2)	- 2S2	0,269(2)			
	- 2S12	0,315(2)	Sn3	- 2S5	0,230(1)	5	
	- 2S11	0,325(2)		- 1S9	0,250(3)		
Pb2	- 1S2	0,287(3)		- 1S10	0,256(3)		
	- 2S8	0,290(2)	- 1S12	0,274(3)			
	- 1S4	0,292(2)	8				
	- 2S10	0,299(2)					
	- 2S9	0,317(2)					

Ж.13 $Ho_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (метод порошку)

Таблиця Ж.13.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $Ho_2Pb_3Sn_3S_{12}$**

a , (нм); b , (нм); c , (нм)	0,38992(1); 2,01175(7); 1,15140(4)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,90317(9)
Символ Пірсона	<i>oP</i> 40,26
Розрахована густина (г/см ³)	6,222
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Випромінювання та довжина хвилі, нм	Cu 0,154185
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
R_I ; R_F	⁰ ,0785; ⁰ ,1387
Вісь текстури і параметр	[110] 1,58(2)

Таблиця Ж.13.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{Ho}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Ho1	– 2S11	0,275(2)	8	Pb3	– 2S8	0,286	7
	– 1S12	0,279(1)			– 2S6	0,304	
	– 2S10	0,292(2)			– 2S7	0,310	
	– 1S4	0,305(3)			– 1S1	0,312	
	– 1S5	0,312(2)		Sn1	– 1S11	0,249(2)	6
Ho2	– 1S3	0,267(3)	– 2S4		0,255(2)		
	– 2S7	0,275(2)	– 1S7		0,265(1)		
	– 1S1	0,277(2)	– 2S3	0,266(1)			
	– 2S6	0,280(2)	Sn2	– 2S1	0,253(2)	6	
	– 1S2	0,297(2)		– 1S8	0,260(2)		
Pb1	– 1S3	0,294(2)		– 1S6	0,262(1)		
	– 2S9	0,298(2)	– 2S2	0,263(2)			
	– 2S12	0,316(2)	Sn3	– 2S5	0,234(1)	5	
	– 2S11	0,319(2)		– 1S9	0,253(2)		
Pb2	– 1S2	0,286(2)		– 1S10	0,254(3)		
	– 2S8	0,288(2)	– 1S12	0,271(2)			
	– 1S4	0,293(2)	8				
	– 2S10	0,297(2)					
	– 2S9	0,325(2)					

ДОДАТОК И

Координати атомів у структурі сполук, що утворюються в системах
 $R - Pb - D^{IV} - X$ ($R - P3M; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$)

Таблиця И.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
 структурі $La_2PbSi_2S_8$

АТОМ	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
La	18e	2/3	0,31867(3)	0,31861(3)	¼	0,01932(15)
Pb	18e	1/3	0,31867(3)	0,31861(3)	¼	0,01932(15)
Si	12c	1,0	0	0	0,15986(5)	0,0182(4)
S1	12c	1,0	0	0	0,08094(4)	0,0215(4)
S2	36f	1,0	0,03132(11)	0,23432(11)	0,18647(3)	0,0238(3)

Таблиця И.2

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
 у структурі $Ce_2PbSi_2S_8$

АТОМ	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Ce	18e	2/3	0,31908(3)	0,31908(3)	¼	0,0209(1)
Pb	18e	1/3	0,31908(3)	0,31908(3)	¼	0,0209(1)
Si	12c	1,0	0	0	0,15964(7)	0,0179(5)
S1	12c	1,0	0	0	0,08028(7)	0,0225(4)
S2	36f	1,0	0,0322(1)	0,2356(1)	0,18649(5)	0,0241(3)

Таблиця И.3

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
 у структурі $Pr_2PbSi_2S_8$

АТОМ	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Pr	18e	2/3	0,31932(5)	0,31932(5)	¼	0,0229(1)
Pb	18e	1/3	0,31932(5)	0,31932(5)	¼	0,0229(1)
Si	12c	1,0	0	0	0,15951(9)	0,0203(6)
S1	12c	1,0	0	0	0,07979(9)	0,0255(6)
S2	36f	1,0	0,0324(2)	0,2365(2)	0,18656(6)	0,0259(4)

Таблиця И.4

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
 у структурі $Nd_2PbSi_2S_8$

АТОМ	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Nd	18e	2/3	0,31968(6)	0,31968(6)	¼	0,0244(3)
Pb	18e	1/3	0,31968(6)	0,31968(6)	¼	0,0244(3)
Si	12c	1,0	0	0	0,15965(12)	0,0226(8)
S1	12c	1,0	0	0	0,07988(10)	0,0266(7)
S2	36f	1,0	0,0324(3)	0,2371(3)	0,18653(7)	0,0291(5)

Таблиця И.5

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
у структурі $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
La	18e	2/3	0,31897(6)	0,31897(6)	¼	0,0259(2)
Pb	18e	1/3	0,31897(6)	0,31897(6)	¼	0,0259(2)
Si	12c	1,0	0	0	0,1595(1)	0,0198(9)
Se1	12c	1,0	0	0	0,07844(5)	0,0243(4)
Se2	36f	1,0	0,0319(1)	0,2412(1)	0,18684(3)	0,0283(3)

Таблиця И.6

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
у структурі $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Ce	18e	2/3	0,31929(8)	0,31929(8)	¼	0,0270(2)
Pb	18e	1/3	0,31929(8)	0,31929(8)	¼	0,0270(2)
Si	12c	1,0	0	0	0,1593(1)	0,021(1)
Se1	12c	1,0	0	0	0,07781(6)	0,0259(4)
Se2	36f	1,0	0,0325(1)	0,2423(1)	0,18684(4)	0,0291(3)

Таблиця И.7

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
у структурі $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Pr	18e	2/3	0,31926(8)	0,31926(8)	¼	0,0259(3)
Pb	18e	1/3	0,31926(8)	0,31926(8)	¼	0,0259(3)
Si	12c	1,0	0	0	0,1593(1)	0,019(1)
Se1	12c	1,0	0	0	0,07735(6)	0,0263(4)
Se2	36f	1,0	0,0326(1)	0,2431(1)	0,18694(4)	0,0284(4)

Таблиця И.8

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
у структурі $\text{Nd}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Nd	18e	2/3	0,3191(1)	0,3191(1)	¼	0,0246(4)
Pb	18e	1/3	0,3191(1)	0,3191(1)	¼	0,0246(4)
Si	12c	1,0	0	0	0,1592(1)	0,020(1)
Se1	12c	1,0	0	0	0,07704(7)	0,0258(6)
Se2	36f	1,0	0,0325(1)	0,2434(1)	0,18702(5)	0,0272(5)

Таблиця И.9

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
у структурі $\text{Ce}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Ce	18e	2/3	0,32070(5)	0,32070(5)	1/4	0,0246(1)
Pb	18e	1/3	0,32070(5)	0,32070(5)	1/4	0,0246(1)
Ge	12c	1,0	0	0	0,15988(4)	0,0211(3)
Se1	12c	1,0	0	0	0,07782(9)	0,0265(8)
Se2	36f	1,0	0,0320(2)	0,2440(3)	0,18762(7)	0,0289(5)

Таблиця И.10

Координати та ізотропні теплові параметри зміщення атомів у
структурі $\text{Y}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)
Y	6c	0,44	0,3843(7)	0,1631(8)	0,402(6)	2,3(1)
Pb	6c	0,56	0,3843(7)	0,1631(8)	0,402(6)	2,3(1)
Ge1	2b	1,0	1/3	2/3	0,324(7)	2,3(1)
Ge2	2a	0,67	0	0	0,000*	2,3(1)
Se1	6c	1,0	0,255(1)	0,106(1)	0,986(6)	2,3(1)
Se2	6c	1,0	0,529(1)	0,441(1)	0,692(6)	2,3(1)
Se3	2b	1,0	1/3	2/3	0,679(7)	2,3(1)

* – зафіксовано

Таблиця И.11

Координати та ізотропні теплові параметри зміщення атомів у
структурі $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)
Sm	6c	0,44	0,3806(3)	0,1157(2)	0,452(6)	1,09(6)
Pb	6c	0,56	0,3806(3)	0,1157(2)	0,452(6)	1,09(6)
Ge1	2b	1,0	1/3	2/3	0,0365(4)	0,4(4)
Ge2	2a	0,67	0	0	0,000*	0,9(5)
Se1	6c	1,0	0,8930(6)	0,1446(6)	0,021(4)	0,4(2)
Se2	6c	1,0	0,5271(7)	0,4399(6)	0,734(4)	1,2(6)
Se3	2b	1,0	1/3	2/3	0,730(4)	1,6(3)

* – зафіксовано

Таблиця И.12

Координати та ізотропні теплові параметри зміщення атомів у
структурі $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)
Y1	2a	1,0	0	0,4108(5)	0,9567(7)	0,5
Y2	2a	1,0	0	0,1061(4)	0,6305(8)	0,5
Pb1	2a	1,0	0	0,3782(2)	0,5739(4)	0,5
Pb2	2a	1,0	0	0,2589(2)	0,2121(4)	0,5
Pb3	2a	1,0	0	0,0869(2)	0,0000*	0,5
Sn1	2b	1,0	1/2	0,2501(4)	0,8060(7)	0,5
Sn2	2b	1,0	1/2	0,0868(4)	0,3214(7)	0,5
Sn3	2b	1,0	1/2	0,4258(3)	0,2927(6)	0,5
S1	2a	1,0	0	0,015(1)	0,251(2)	0,5
S2	2a	1,0	0	0,166(1)	0,402(2)	0,5
S3	2a	1,0	0	0,238(1)	0,643(2)	0,5
S4	2a	1,0	0	0,257(1)	0,959(2)	0,5
S5	2a	1,0	0	0,480(1)	0,247(2)	0,5
S6	2b	1,0	1/2	0,024(1)	0,524(2)	0,5
S7	2b	1,0	1/2	0,119(1)	0,802(2)	0,5
S8	2b	1,0	1/2	0,160(1)	0,138(2)	0,5
S9	2b	1,0	1/2	0,318(1)	0,402(2)	0,5
S10	2b	1,0	1/2	0,354(1)	0,109(2)	0,5
S11	2b	1,0	1/2	0,377(1)	0,800(2)	0,5
S12	2b	1,0	1/2	0,493(1)	0,499(2)	0,5

* – зафіксовано

Таблиця И.13

Координати та ізотропні теплові параметри зміщення атомів у
структурі $Ho_2Pb_3Sn_3S_{12}$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)
Ho1	2a	1,0	0	0,4119(3)	0,9555(5)	0,5
Ho2	2a	1,0	0	0,1056(2)	0,6316(5)	0,5
Pb1	2a	1,0	0	0,3782(2)	0,5776(4)	0,5
Pb2	2a	1,0	0	0,2594(2)	0,2106(3)	0,5
Pb3	2a	1,0	0	0,0874(2)	0,0000*	0,5
Sn1	2b	1,0	1/2	0,2491(3)	0,8043(7)	0,5
Sn2	2b	1,0	1/2	0,0889(3)	0,3200(6)	0,5
Sn3	2b	1,0	1/2	0,4255(3)	0,2932(5)	0,5
S1	2a	1,0	0	0,016(1)	0,240(2)	0,5
S2	2a	1,0	0	0,164(1)	0,396(2)	0,5
S3	2a	1,0	0	0,238(1)	0,649(2)	0,5
S4	2a	1,0	0	0,260(1)	0,960(2)	0,5
S5	2a	1,0	0	0,486(1)	0,251(2)	0,5

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$B_{iso} \times 10^2$ (нм ²)
S6	$2b$	1,0	1/2	0,028(1)	0,522(2)	0,5
S7	$2b$	1,0	1/2	0,125(1)	0,799(2)	0,5
S8	$2b$	1,0	1/2	0,157(1)	0,136(2)	0,5
S9	$2b$	1,0	1/2	0,318(1)	0,411(2)	0,5
S10	$2b$	1,0	1/2	0,353(1)	0,114(2)	0,5
S11	$2b$	1,0	1/2	0,375(1)	0,794(2)	0,5
S12	$2b$	1,0	1/2	0,494(1)	0,496(2)	0,5

* – зафіксовано

ДОДАТОК К

Деталі експерименту, параметри зміщення атомів уточнені в анізотропному наближенні та міжатомні віддалі для кристалічних структур,

що утворюються в системі
 $R - R' - Pb - Si - S$ ($R, R' - P3M$)
 (СТ $La_2PbSi_2S_8$; СП $hR78,167$; ПГ $R-3c$)

У додаток внесені основні характеристики рентгеноструктурного експерименту, параметри теплового зміщення атомів та міжатомні віддалі.

К.1 $LaCePbSi_2S_8$ (метод монокристалу)

Таблиця К.1.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури $LaCePbSi_2S_8$

a , (нм); c , (нм)	0,90120(2); 2,68278(9)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,88695(12)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,218
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	21,710
$F(000)$	2118
Розміри кристалу (мм)	0,149×0,115×0,052
Інтервал Θ збору даних	3,020 – 29,570
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-11 \leq k \leq 12$; $-36 \leq l \leq 36$
Кількість рефлексів	6975
Незалежні рефлекси	594 [$R(\text{інт.}) = 0,0272$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	594 / 0 / 27
Критерій узгодження	1,110
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0121$; $wR2 = 0,0270$
R (всі дані)	$R1 = 0,0124$; $wR2 = 0,0271$
Коефіцієнт екстинції	0,000370(15)
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,547 та -0,518

Таблиця К.1.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $LaCePbSi_2S_8$

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
LaCe	- 1S2	0,2895(1)	8	Pb	- 1S2	0,2836(2)	8
	- 1S2	0,2895(1)			- 1S2	0,2836(2)	
	- 1S2	0,2983(1)			- 1S2	0,3013(1)	
	- 1S2	0,2983(1)			- 1S2	0,3013(1)	
	- 1S1	0,3046(1)			- 1S1	0,3101(2)	
	- 1S1	0,3046(1)			- 1S1	0,3101(2)	

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
	- 1S2	0,3300(2)			- 1S2	0,3232(3)	
	- 1S2	0,3300(2)			- 1S2	0,3233(3)	
Si	- 3S2	0,21173(7)	4				
	- 1S1	0,2127(1)					

Таблиця К.1.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі LaCePbSi₂S₈**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

La* = 1/3 La; Ce** = 1/3 Ce; Pb*** = 1/3 Pb.

К.2 LaSmPbSi₂S₈ (метод монокристалу)

Таблиця К.2.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури LaSmPbSi₂S₈**

a , (нм); c , (нм)	0,897345(15); 2,66525(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,85861(7)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,337
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	23,106
F(000)	2142
Розміри кристалу (мм)	0,156×0,138×0,081
Інтервал Θ збору даних	3,034 – 30,988
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-11 \leq k \leq 12$; $-38 \leq l \leq 38$
Кількість рефлексів	13148
Незалежні рефлекси	664 [$R(\text{інт.}) = 0,0275$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	664 / 0 / 27
Критерій узгодження	1,119
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0114$; $wR2 = 0,0268$
R (всі дані)	$R1 = 0,0117$; $wR2 = 0,0270$
Коефіцієнт екстинції	0,000333(14)
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,715 та -0,575

Таблиця К.2.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{LaSmPbSi}_2\text{S}_8$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
LaSm	- 1S2	0,2886(1)	8	Pb	- 1S2	0,2813(2)	8
	- 1S2	0,2886(1)			- 1S2	0,2813(2)	
	- 1S2	0,29619(9)			- 1S2	0,2998(1)	
	- 1S2	0,29619(9)			- 1S2	0,2998(1)	
	- 1S1	0,3026(1)			- 1S1	0,3093(1)	
	- 1S1	0,3026(1)			- 1S1	0,3093(1)	
	- 1S2	0,3294(1)			- 1S2	0,3212(3)	
	- 1S2	0,3294(1)			- 1S2	0,3213(3)	
Si	- 3S2	0,21159(6)	4				
	- 1S1	0,2126(1)					

Таблиця К.2.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{LaSmPbSi}_2\text{S}_8$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

La* = 1/3 La; Sm** = 1/3 Sm; Pb*** = 1/3 Pb.

К.3 $\text{LaTbPbSi}_2\text{S}_8$ (метод монокристалу)

Таблиця К.3.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури $\text{LaTbPbSi}_2\text{S}_8$

a , (нм); c , (нм)	0,89485(2); 2,65089(9)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,83834(11)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,432
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	24,340
F(000)	2160
Розміри кристалу (мм)	0,123×0,080×0,062
Інтервал Θ збору даних	3,045 – 31,495
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 13$; $-13 \leq k \leq 12$; $-37 \leq l \leq 38$
Кількість рефлексів	10961
Незалежні рефлекси	683 [$R(\text{інт.}) = 0,0239$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2

Дані/обмеження/параметри	683 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,091
R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0151; wR2 = 0,0353
R (всі дані)	R1 = 0,0177; wR2 = 0,0365
Коефіцієнт екстинції	–
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,721 та -1,106

Таблиця К.3.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі LaTbPbSi₂S₈

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
LaTb	– 1S2	0,2887(2)	8	Pb	– 1S2	0,2781(3)	8
	– 1S2	0,2887(2)			– 1S2	0,2781(3)	
	– 1S2	0,2940(1)			– 1S2	0,2993(1)	
	– 1S2	0,2940(1)			– 1S2	0,2993(1)	
	– 1S1	0,3005(1)			– 1S1	0,3103(3)	
	– 1S1	0,3005(1)			– 1S1	0,3103(3)	
	– 1S2	0,3303(2)			– 1S2	0,3186(3)	
	– 1S2	0,3305(2)			– 1S2	0,3187(3)	
Si	– 3S2	0,2115(8)	4				
	– 1S1	0,2124(1)					

Таблиця К.3.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі LaTbPbSi₂S₈

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

La* = 1/3 La; Tb** = 1/3 Tb; Pb*** = 1/3 Pb.

К.4 LaDyPbSi₂S₈ (метод монокристалу)

Таблиця К.4.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури LaDyPbSi₂S₈

a , (нм); c , (нм)	0,89444(2); 2,64832(9)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,83485(12)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,459
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	24,714

F(000)	2166
Розміри кристалу (мм)	0,129×0,108×0,086
Інтервал Θ збору даних	3,047 – 34,331
Інтервал індексів	$-14 \leq h \leq 14$; $-14 \leq k \leq 14$; $-42 \leq l \leq 42$
Кількість рефлексів	17214
Незалежні рефлекси	867 [$R(\text{інт.}) = 0,0265$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	867 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,066
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0155$; $wR2 = 0,0373$
R (всі дані)	$R1 = 0,0167$; $wR2 = 0,0378$
Коефіцієнт екстинції	–
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	1,037 та -1,152

Таблиця К.4.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $\text{LaDyPbSi}_2\text{S}_8$

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
LaDy	– 1S2	0,2882(1)	8	Pb	– 1S2	0,2783(2)	8
	– 1S2	0,2882(1)			– 1S2	0,2783(2)	
	– 1S2	0,29398(9)			– 1S2	0,29890(1)	
	– 1S2	0,29400(9)			– 1S2	0,29892(1)	
	– 1S1	0,3006(1)			– 1S1	0,3097(2)	
	– 1S1	0,3006(1)			– 1S1	0,3097(2)	
	– 1S2	0,3297(2)			– 1S2	0,3188(3)	
	– 1S2	0,3298(2)			– 1S2	0,3188(3)	
Si	– 3S2	0,21152(7)	4				
	– 1S1	0,21236(1)					

Таблиця К.4.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні у структурі $\text{LaDyPbSi}_2\text{S}_8$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)
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)

La* = 1/3 La; Dy** = 1/3 Dy; Pb*** = 1/3 Pb.

K.5 LaYPbSi₂S₈ (метод монокристалу)

Таблиця К.5.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури LaYPbSi₂S₈

a , (нм); c , (нм)	0,89496(2); 2,64890(8)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,83741(11)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,054
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	23,340
$F(000)$	2004
Розміри кристалу (мм)	0,144×0,070×0,035
Інтервал Θ збору даних	3,045 – 29,556
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-36 \leq l \leq 36$
Кількість рефлексів	9922
Незалежні рефлекси	582 [$R(\text{інт.}) = 0,0215$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	582 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,099
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0138$; $wR2 = 0,0334$
R (всі дані)	$R1 = 0,0151$; $wR2 = 0,0340$
Коефіцієнт екстинції	–
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,711 та -0,556

Таблиця К.5.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі LaYPbSi₂S₈

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
LaY	– 1S2	0,2894(3)	8	Pb	– 1S2	0,2814(3)	8
	– 1S2	0,2894(3)			– 1S2	0,2814(3)	
	– 1S2	0,2936(1)			– 1S2	0,2974(1)	
	– 1S2	0,2936(1)			– 1S2	0,2974(1)	
	– 1S1	0,2998(2)			– 1S1	0,3070(3)	
	– 1S1	0,2998(2)			– 1S1	0,3070(3)	
	– 1S2	0,3313(3)			– 1S2	0,3224(4)	
	– 1S2	0,3314(3)			– 1S2	0,3225(4)	
Si	– 3S2	0,21139(7)	4				
	– 1S1	0,2126(1)					

Таблиця К.5.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі LaYPbSi₂S₈**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

La* = 1/3 La; Y** = 1/3 Y; Pb*** = 1/3 Pb.

К.6 LaHoPbSi₂S₈ (метод монокристалу)

Таблиця К.6.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури LaHoPbSi₂S₈**

a , (нм); c , (нм)	0,89465(3); 2,64537(11)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,83367(16)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,476
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	25,089
F(000)	2172
Розміри кристалу (мм)	0,287×0,151×0,106
Інтервал Θ збору даних	3,047 – 30,962
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-38 \leq l \leq 37$
Кількість рефлексів	6286
Незалежні рефлекси	658 [$R(\text{інт.}) = 0,0232$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	658 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,124
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0153$; $wR2 = 0,0355$
R (всі дані)	$R1 = 0,0159$; $wR2 = 0,0357$
Коефіцієнт екстинції	–
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,854 та -0,785

Таблиця К.6.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі LaHoPbSi₂S₈**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
LaHo	– 1S2	0,2876(2)	8	Pb	– 1S2	0,2786(3)	8
	– 1S2	0,2876(2)			– 1S2	0,2786(3)	
	– 1S2	0,2939(1)			– 1S2	0,2984(1)	
	– 1S2	0,2939(1)			– 1S2	0,2984(1)	

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
	- 1S1	0,3010(1)			- 1S1	0,3092(3)	
	- 1S1	0,3010(1)			- 1S1	0,3092(3)	
	- 1S2	0,3294(3)			- 1S2	0,3195(4)	
	- 1S2	0,3295(3)			- 1S2	0,3196(4)	
Si	- 3S2	0,21145(8)	4				
	- 1S1	0,2124(1)					

Таблиця К.6.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі LaHoPbSi₂S₈**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

La* = 1/3 La; Ho** = 1/3 Ho; Pb*** = 1/3 Pb.

К.7 LaErPbSi₂S₈ (метод монокристалу)

Таблиця К.7.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури LaErPbSi₂S₈**

a , (нм); c , (нм)	0,89360(4); 2,63948(19)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,8253(2)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,509
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	25,599
$F(000)$	2178
Розміри кристалу (мм)	0,125×0,102× 0,049
Інтервал Θ збору даних	3,051 – 29,542
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-36 \leq l \leq 36$
Кількість рефлексів	3751
Незалежні рефлекси	575 [$R(\text{інт.}) = 0,0283$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	575 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,034
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0187$; $wR2 = 0,0415$
R (всі дані)	$R1 = 0,0220$; $wR2 = 0,0425$
Коефіцієнт екстинції	–
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,686 та -0,618

Таблиця К.7.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{LaErPbSi}_2\text{S}_8$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
LaEr	- 1S2	0,2874(3)	8	Pb	- 1S2	0,2773(4)	8
	- 1S2	0,2874(3)			- 1S2	0,2773(4)	
	- 1S2	0,2930(1)			- 1S2	0,2981(3)	
	- 1S2	0,2931(1)			- 1S2	0,2981(3)	
	- 1S1	0,3002(2)			- 1S1	0,3094(4)	
	- 1S1	0,3002(2)			- 1S1	0,3094(4)	
	- 1S2	0,3301(3)			- 1S2	0,3190(6)	
	- 1S2	0,3301(3)			- 1S2	0,3190(6)	
Si	- 3S2	0,2113(1)	4				
	- 1S1	0,2123(2)					

Таблиця К.7.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{LaErPbSi}_2\text{S}_8$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

La* = 1/3 La; Er** = 1/3 Er; Pb*** = 1/3 Pb.

К.8 $\text{CePrPbSi}_2\text{S}_8$ (метод монокристалу)

Таблиця К.8.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури $\text{CePrErPbSi}_2\text{S}_8$

a , (нм); c , (нм)	0,89946(3); 2,67531(11)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,87442(15)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,257
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	22,335
F(000)	2130
Розміри кристалу (мм)	0,095×0,090×0,080
Інтервал Θ збору даних	3,026 – 29,573
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-11 \leq k \leq 11$; $-36 \leq l \leq 35$
Кількість рефлексів	4504
Незалежні рефлекси	587 [$R(\text{інт.}) = 0,0207$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2

Дані/обмеження/параметри	587 / 0 / 27
Критерій узгодження	1,107
R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0138; wR2 = 0,0260
R (всі дані)	R1 = 0,0160; wR2 = 0,0265
Коефіцієнт екстинції	0,000369(13)
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,616 та -0,439

Таблиця К.8.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі CePrPbSi₂S₈**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
CePr	- 1S2	0,2892(2)	8	Pb	- 1S2	0,2824(3)	8
	- 1S2	0,2892(2)			- 1S2	0,2824(3)	
	- 1S2	0,2971(1)			- 1S2	0,3005(1)	
	- 1S2	0,2971(1)			- 1S2	0,3005(1)	
	- 1S1	0,3036(1)			- 1S1	0,309(3)	
	- 1S1	0,3036(1)			- 1S1	0,309(3)	
	- 1S2	0,3302(2)			- 1S2	0,3225(3)	
	- 1S2	0,3302(2)			- 1S2	0,3226(3)	
Si	- 3S2	0,2119(8)	4				
	- 1S1	0,2126(1)					

Таблиця К.8.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі CePrPbSi₂S₈**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Ce* = 1/3 Ce; Pr** = 1/3 Pr; Pb*** = 1/3 Pb.

К.9 CeSmPbSi₂S₈ (метод монокристалу)

Таблиця К.9.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури CeSmPbSi₂S₈**

a , (нм); c , (нм)	0,89374(3); 2,65094(12)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,83380(15)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,403
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	23,648

F(000)	2148
Розміри кристалу (мм)	0,103×0,079×0,058
Інтервал Θ збору даних	3,048 – 29,537
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12; -12 \leq k \leq 12; -36 \leq l \leq 32$
Кількість рефлексів	6141
Незалежні рефлекси	580 [$R(\text{інт.}) = 0,0256$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	580 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,119
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0172; wR2 = 0,0391$
R (всі дані)	$R1 = 0,0192; wR2 = 0,0400$
Коефіцієнт екстинції	0,000369(13)
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,734 та -0,991

Таблиця К.9.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{CeSmPbSi}_2\text{S}_8$

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
CeSm	– 1S2	0,2876(3)	8	Pb	– 1S2	0,2793(4)	8
	– 1S2	0,2876(3)			– 1S2	0,2793(4)	
	– 1S2	0,2941(1)			– 1S2	0,2983(2)	
	– 1S2	0,2941(1)			– 1S2	0,2983(2)	
	– 1S1	0,3011(2)			– 1S1	0,3087(4)	
	– 1S1	0,3011(2)			– 1S1	0,3087(4)	
	– 1S2	0,3291(3)			– 1S2	0,3198(5)	
	– 1S2	0,3291(3)			– 1S2	0,3199(5)	
Si	– 3S2	0,2117(1)	4				
	– 1S1	0,2125(1)					

Таблиця К.9.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{CeSmPbSi}_2\text{S}_8$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Ce* = 1/3 Ce; Sm** = 1/3 Sm; Pb*** = 1/3 Pb.

К.10 CeTbPbSi₂S₈ (метод монокристалу)**Таблиця К.10.1****Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури CeTbPbSi₂S₈**

a , (нм); c , (нм)	0,89170(2); 2,63847(10)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,81684(12)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,491
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	24,859
$F(000)$	2166
Розміри кристалу (мм)	0,174×0,144×0,060
Інтервал Θ збору даних	3,057 – 30,977
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-38 \leq l \leq 38$
Кількість рефлексів	11366
Незалежні рефлекси	651 [$R(\text{інт.}) = 0,0340$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	651 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,152
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0155$; $wR2 = 0,0377$
R (всі дані)	$R1 = 0,0161$; $wR2 = 0,0378$
Коефіцієнт екстинції	–
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,734 та -1,482

Таблиця К.10.2**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі CeTbPbSi₂S₈**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
CeTb	– 1S2	0,2877(2)	8	Pb	– 1S2	0,2772(3)	8
	– 1S2	0,2877(2)			– 1S2	0,2772(3)	
	– 1S2	0,2922(1)			– 1S2	0,2974(1)	
	– 1S2	0,2922(1)			– 1S2	0,2974(1)	
	– 1S1	0,2994(1)			– 1S1	0,3091(3)	
	– 1S1	0,2994(1)			– 1S1	0,3091(3)	
	– 1S2	0,3296(3)			– 1S2	0,3181(3)	
	– 1S2	0,3297(3)			– 1S2	0,3181(3)	
Si	– 3S2	0,2116(8)	4				
	– 1S1	0,2124(1)					

Таблиця К.10.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі CeTbPbSi₂S₈**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Ce* = 1/3 Ce; Tb** = 1/3 Tb; Pb*** = 1/3 Pb.

К.11 CeDyPbSi₂S₈ (метод монокристалу)

Таблиця К.11.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури CeDyPbSi₂S₈**

a , (нм); c , (нм)	0,89219(3); 2,63722(10)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,81799(14)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,507
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	25,174
F(000)	2172
Розміри кристалу (мм)	0,160×0,092×0,055
Інтервал Θ збору даних	3,056 – 29,545
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 11$; $-12 \leq k \leq 12$; $-36 \leq l \leq 36$
Кількість рефлексів	6501
Незалежні рефлекси	577 [$R(\text{інт.}) = 0,0274$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	577 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,129
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0168$; $wR2 = 0,0387$
R (всі дані)	$R1 = 0,0187$; $wR2 = 0,0395$
Коефіцієнт екстинції	–
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,649 та -0,919

Таблиця К.11.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі CeDyPbSi₂S₈**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
CeDy	– 1S2	0,2871(3)	8	Pb	– 1S2	0,2776(4)	8
	– 1S2	0,2871(3)			– 1S2	0,2776(4)	
	– 1S2	0,29253(1)			– 1S2	0,2973(2)	
	– 1S2	0,2925(1)			– 1S2	0,2973(2)	

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
	- 1S1	0,3000(2)			- 1S1	0,3087(4)	
	- 1S1	0,3000(2)			- 1S1	0,3087(4)	
	- 1S2	0,3293(3)			- 1S2	0,3188(5)	
	- 1S2	0,3294(3)			- 1S2	0,3188(5)	
Si	- 3S2	0,2115(9)	4				
	- 1S1	0,2125(1)					

Таблиця К.11.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі CeDyPbSi₂S₈**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)
S2	0,0402(5)	0,0292(4)	0,0327(4)	0,0102(3)	0,0168(3)	0,0211(4)

Ce* = 1/3 Ce; Dy** = 1/3 Dy; Pb*** = 1/3 Pb.

К.12 CeYPbSi₂S₈ (метод монокристалу)

Таблиця К.12.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури CeYPbSi₂S₈**

a , (нм); c , (нм)	0,89235(2); 2,63740(8)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,81878(11)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,102
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	23,810
$F(000)$	2010
Розміри кристалу (мм)	0,133×0,104×0,062
Інтервал Θ збору даних	3,055 – 29,540
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-36 \leq l \leq 36$
Кількість рефлексів	11219
Незалежні рефлекси	577 [$R(\text{інт.}) = 0,0250$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	577 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,113
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0149$; $wR2 = 0,0338$
R (всі дані)	$R1 = 0,0158$; $wR2 = 0,0341$
Коефіцієнт екстинції	–
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,649 та -0,623

Таблиця К.12.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{CeYbSi}_2\text{S}_8$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
CeY	- 1S2	0,2896(3)	8	Pb	- 1S2	0,2793(3)	8
	- 1S2	0,2896(3)			- 1S2	0,2793(3)	
	- 1S2	0,2914(1)			- 1S2	0,2963(1)	
	- 1S2	0,2914(1)			- 1S2	0,2963(1)	
	- 1S1	0,2980(2)			- 1S1	0,3071(3)	
	- 1S1	0,2980(2)			- 1S1	0,3071(3)	
	- 1S2	0,3320(3)			- 1S2	0,3207(4)	
	- 1S2	0,3321(3)			- 1S2	0,3207(4)	
Si	- 3S2	0,2115(8)	4				
	- 1S1	0,2124(1)					

Таблиця К.12.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{CeYbSi}_2\text{S}_8$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Ce* = 1/3 Ce; Y** = 1/3 Y; Pb*** = 1/3 Pb.

К.13 $\text{CeHoPbSi}_2\text{S}_8$ (метод монокристалу)

Таблиця К.13.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{CeHoPbSi}_2\text{S}_8$**

a , (нм); c , (нм)	0,89164(3); 2,63560(13)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,81462(16)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,529
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	25,584
F(000)	2178
Розміри кристалу (мм)	0,213×0,105×0,035
Інтервал Θ збору даних	3,058 – 29,566
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-35 \leq l \leq 36$
Кількість рефлексів	3933
Незалежні рефлекси	577 [$R(\text{інт.}) = 0,0240$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2

Дані/обмеження/параметри	577 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,155
R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0183; wR2 = 0,0426
R (всі дані)	R1 = 0,0198; wR2 = 0,0433
Коефіцієнт екстинції	–
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,719 та -0,787

Таблиця К.13.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі CeHoPbSi₂S₈**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
CeHo	– 1S2	0,2867(3)	8	Pb	– 1S2	0,2776(4)	8
	– 1S2	0,2867(3)			– 1S2	0,2777(4)	
	– 1S2	0,2924(1)			– 1S2	0,2969(2)	
	– 1S2	0,2924(1)			– 1S2	0,2969(2)	
	– 1S1	0,2999(2)			– 1S1	0,3082(4)	
	– 1S1	0,2999(2)			– 1S1	0,3082(4)	
	– 1S2	0,3290(3)			– 1S2	0,3189(6)	
	– 1S2	0,3291(3)			– 1S2	0,3191(6)	
Si	– 3S2	0,2116(1)	4				
	– 1S1	0,2119(2)					

Таблиця К.13.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі CeHoPbSi₂S₈**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Ce* = 1/3 Ce; Ho** = 1/3 Ho; Pb*** = 1/3 Pb.

К.14 CeErPbSi₂S₈ (метод монокристалу)

Таблиця К.14.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури CeErPbSi₂S₈**

a , (нм); c , (нм)	0,89168(3); 2,63121(9)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,81176(12)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,549
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	26,022
F(000)	2184

Розміри кристалу (мм)	0,137×0,045×0,039
Інтервал Θ збору даних	3,059 – 30,996
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-37 \leq l \leq 37$
Кількість рефлексів	12060
Незалежні рефлекси	649 [$R(\text{інт.}) = 0,0303$]
Спосіб обчислення	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	649 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,154
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0171$; $wR2 = 0,0335$
R (всі дані)	$R1 = 0,0189$; $wR2 = 0,0341$
Коефіцієнт екстинції	–
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,842 та -0,747

Таблиця К.14.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі CeErPbSi₂S₈**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
CeEr	– 1S2	0,2875(2)	8	Pb	– 1S2	0,2762(3)	8
	– 1S2	0,2875(2)			– 1S2	0,2762(3)	
	– 1S2	0,2915(1)			– 1S2	0,2972(1)	
	– 1S2	0,2915(1)			– 1S2	0,2972(1)	
	– 1S1	0,2990(1)			– 1S1	0,3094(3)	
	– 1S1	0,2990(1)			– 1S1	0,3094(3)	
	– 1S2	0,3302(3)			– 1S2	0,3176(4)	
	– 1S2	0,3302(3)			– 1S2	0,3177(4)	
Si	– 3S2	0,2115(9)	4				
	– 1S1	0,2122(1)					

Таблиця К.14.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі CeErPbSi₂S₈**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Ce* = 1/3 Ce; Er** = 1/3 Er; Pb*** = 1/3 Pb.

K.15 PrSmPbSi₂S₈ (метод монокристалу)

Таблиця K.15.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури PrSmPbSi₂S₈

a , (нм); c , (нм)	0,89306(4); 2,64928(12)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,82989(17)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,416
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	23,961
$F(000)$	2154
Розміри кристалу (мм)	0,144×0,119×0,073
Інтервал Θ збору даних	3,050 – 30,961
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-11 \leq k \leq 12$; $-37 \leq l \leq 38$
Кількість рефлексів	3892
Незалежні рефлекси	656 [$R(\text{інт.}) = 0,0200$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	656 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,122
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0180$; $wR2 = 0,0412$
R (всі дані)	$R1 = 0,0197$; $wR2 = 0,0420$
Коефіцієнт екстинції	–
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,689 та -1,330

Таблиця K.15.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі PrSmPbSi₂S₈

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
PrSm	– 1S2	0,2876(2)	8	Pb	– 1S2	0,2789(3)	8
	– 1S2	0,2876(2)			– 1S2	0,2789(3)	
	– 1S2	0,2938(1)			– 1S2	0,2982(1)	
	– 1S2	0,2938(1)			– 1S2	0,2982(1)	
	– 1S1	0,3007(2)			– 1S1	0,3087(3)	
	– 1S1	0,3007(2)			– 1S1	0,3087(3)	
	– 1S2	0,3290(3)			– 1S2	0,3193(4)	
	– 1S2	0,3290(3)			– 1S2	0,3194(4)	
Si	– 3S2	0,2114(9)	4				
	– 1S1	0,2124(1)					

Таблиця К.15.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі PrSmPbSi₂S₈**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)
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)

Pr* = 1/3 Pr; Sm** = 1/3 Sm; Pb*** = 1/3 Pb.

К.16 PrTbPbSi₂S₈ (метод монокристалу)

Таблиця К.16.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури PrTbPbSi₂S₈**

a , (нм); c , (нм)	0,89096(3); 2,63847(11)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,81385(15)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,502
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	25,165
F(000)	2172
Розміри кристалу (мм)	0,171×0,093×0,069
Інтервал Θ збору даних	3,058 – 29,522
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-11 \leq k \leq 10$; $-36 \leq l \leq 36$
Кількість рефлексів	5551
Незалежні рефлекси	575 [$R(\text{інт.}) = 0,0240$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	575 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,181
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0188$; $wR2 = 0,0468$
R (всі дані)	$R1 = 0,0198$; $wR2 = 0,0475$
Коефіцієнт екстинції	–
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,789 та -1,533

Таблиця К.16.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі PrTbPbSi₂S₈**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
PrTb	– 1S2	0,2861(2)	8	Pb	– 1S2	0,2788(3)	8
	– 1S2	0,2861(2)			– 1S2	0,2788(3)	
	– 1S2	0,2928(1)			– 1S2	0,2964(1)	
	– 1S2	0,2928(1)			– 1S2	0,2964(1)	

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
	- 1S1	0,3005(2)			- 1S1	0,3072(3)	
	- 1S1	0,3005(2)			- 1S1	0,3072(3)	
	- 1S2	0,3279(3)			- 1S2	0,3198(4)	
	- 1S2	0,3279(3)			- 1S2	0,3198(4)	
Si	- 3S2	0,2115(1)	4				
	- 1S1	0,2124(1)					

Таблиця К.16.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі PrTbPbSi₂S₈**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Pr* = 1/3 Pr; Tb** = 1/3 Tb; Pb*** = 1/3 Pb.

К.17 PrDyPbSi₂S₈ (метод монокристалу)

Таблиця К.17.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури PrDyPbSi₂S₈**

a , (нм); c , (нм)	0,890728(18); 2,63349(6)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,80948(8)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,533
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	25,557
$F(000)$	2178
Розміри кристалу (мм)	0,112×0,100×0,085
Інтервал Θ збору даних	3,061 – 33,139
Інтервал індексів	$-13 \leq h \leq 13$; $-13 \leq k \leq 13$; $-40 \leq l \leq 40$
Кількість рефлексів	17520
Незалежні рефлекси	773 [$R(\text{інт.}) = 0,0233$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	773 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,119
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0164$; $wR2 = 0,0406$
R (всі дані)	$R1 = 0,0173$; $wR2 = 0,0410$
Коефіцієнт екстинції	–
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	1,046 та -1,129

Таблиця К.17.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі PrDyPbSi₂S₈**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
PrDy	- 1S2	0,2875(1)	8	Pb	- 1S2	0,2765(2)	8
	- 1S2	0,2875(1)			- 1S2	0,2765(2)	
	- 1S2	0,2915(1)			- 1S2	0,2970(1)	
	- 1S2	0,2915(1)			- 1S2	0,2970(1)	
	- 1S1	0,2989(1)			- 1S1	0,3091(2)	
	- 1S1	0,2989(1)			- 1S1	0,3091(2)	
	- 1S2	0,3296(2)			- 1S2	0,3173(3)	
	- 1S2	0,3296(2)			- 1S2	0,3174(3)	
Si	- 3S2	0,2116(8)	4				
	- 1S1	0,2123(1)					

Таблиця К.17.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі PrDyPbSi₂S₈**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Pr* = 1/3 Pr; Dy** = 1/3 Dy; Pb*** = 1/3 Pb.

К.18 PrYPbSi₂S₈ (метод монокристалу)

Таблиця К.18.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури PrYPbSi₂S₈**

a , (нм); c , (нм)	0,89051(5); 2,63120(15)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,8070(2)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,133
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	24,231
F(000)	2016
Розміри кристалу (мм)	0,127×0,106×0,063
Інтервал Θ збору даних	3,062 – 29,570
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-8 \leq k \leq 11$; $-34 \leq l \leq 36$
Кількість рефлексів	3029
Незалежні рефлекси	575 [$R(\text{інт.}) = 0,0183$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2

Дані/обмеження/параметри	575 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,027
R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0204; wR2 = 0,0406
R (всі дані)	R1 = 0,0262; wR2 = 0,0423
Коефіцієнт екстинції	–
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,562 та -0,622

Таблиця К.18.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі PrYPrSi₂S₈**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
PrY	– 1S2	0,2888(4)	8	Pb	– 1S2	0,2789(4)	8
	– 1S2	0,2888(4)			– 1S2	0,2789(4)	
	– 1S2	0,2908(2)			– 1S2	0,2955(3)	
	– 1S2	0,2908(2)			– 1S2	0,2955(3)	
	– 1S1	0,2975(3)			– 1S1	0,3062(4)	
	– 1S1	0,2975(3)			– 1S1	0,3062(4)	
	– 1S2	0,3314(6)			– 1S2	0,3205(6)	
	– 1S2	0,3314(6)			– 1S2	0,3205(6)	
Si	– 3S2	0,2115(1)	4				
	– 1S1	0,2121(1)					

Таблиця К.18.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі PrYPrSi₂S₈**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Pr* = 1/3 Pr; Y** = 1/3 Y; Pb*** = 1/3 Pb.

К.19 PrHoPbSi₂S₈ (метод монокристалу)

Таблиця К.19.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури PrHoPbSi₂S₈**

a , (нм); c , (нм)	0,89026(3); 2,63094(12)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,80583(16)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,556
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	25,975

F(000)	2184
Розміри кристалу (мм)	0,165×0,114×0,070
Інтервал Θ збору даних	3,062 – 29,561
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-10 \leq k \leq 12$; $-36 \leq l \leq 36$
Кількість рефлексів	5114
Незалежні рефлекси	565 [$R(\text{інт.}) = 0,0196$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	565 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,079
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0167$; $wR2 = 0,0378$
R (всі дані)	$R1 = 0,0179$; $wR2 = 0,0383$
Коефіцієнт екстинції	–
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,812 та -0,852

Таблиця К.19.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $\text{PrHoPbSi}_2\text{S}_8$

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
PrHo	– 1S2	0,2868(3)	8	Pb	– 1S2	0,2763(4)	8
	– 1S2	0,2868(3)			– 1S2	0,2763(4)	
	– 1S2	0,2915(1)			– 1S2	0,2968(2)	
	– 1S2	0,2915(1)			– 1S2	0,2968(2)	
	– 1S1	0,2989(2)			– 1S1	0,3086(3)	
	– 1S1	0,2989(2)			– 1S1	0,3087(3)	
	– 1S2	0,3293(3)			– 1S2	0,3176(5)	
	– 1S2	0,3294(3)			– 1S2	0,3176(5)	
Si	– 3S2	0,2115(9)	4				
	– 1S1	0,2122(1)					

Таблиця К.19.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні у структурі $\text{PrHoPbSi}_2\text{S}_8$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr*	0,033(1)	0,033(1)	0,0280(7)	0,0006(1)	-0,0006(1)	0,022(1)
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)

Pr* = 1/3 Pr; Ho** = 1/3 Ho; Pb*** = 1/3 Pb.

K.20 PrErPbSi₂S₈ (метод монокристалу)

Таблиця К.20.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури PrErPbSi₂S₈

a , (нм); c , (нм)	0,89039(3); 2,62690(9)
Об'єм комірки, V (нм ³)	1,80359(12)
Символ Пірсона	$hR26$ (№ 167)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,574
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	26,406
$F(000)$	2190
Розміри кристалу (мм)	0,127×0,085×0,050
Інтервал Θ збору даних	3,063 – 29,571
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-36 \leq l \leq 36$
Кількість рефлексів	8923
Незалежні рефлекси	572 [$R(\text{інт.}) = 0,0206$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	572 / 0 / 26
Критерій узгодження	1,106
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0148$; $wR2 = 0,0361$
R (всі дані)	$R1 = 0,0155$; $wR2 = 0,0364$
Коефіцієнт екстинції	–
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,865 та -0,914

Таблиця К.20.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі PrErPbSi₂S₈

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
PrEr	– 1S2	0,2870(2)	8	Pb	– 1S2	0,2759(3)	8
	– 1S2	0,2870(2)			– 1S2	0,2759(3)	
	– 1S2	0,2909(1)			– 1S2	0,2965(2)	
	– 1S2	0,2909(1)			– 1S2	0,2965(2)	
	– 1S1	0,2987(1)			– 1S1	0,3090(3)	
	– 1S1	0,2988(1)			– 1S1	0,3090(3)	
	– 1S2	0,3296(3)			– 1S2	0,3173(4)	
	– 1S2	0,3297(3)			– 1S2	0,3175(4)	
Si	– 3S2	0,2115(1)	4				
	– 1S1	0,2122(1)					

Таблиця К.20.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні у структурі PrErPbSi₂S₈

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr*	0,0344(9)	0,0344(9)	0,0287(6)	0,0007(1)	-0,0007(1)	0,0235(9)

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
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)

Pr* = 1/3 Pr; Er** = 1/3 Er; Pb*** = 1/3 Pb.

ДОДАТОК Л
Координати атомів у структурі халькогенідів
системи R – R' – Pb – Si – S (R, R' – PЗМ)
(СТ La₂PbSi₂S₈; СП *hR78,167*; ПГ *R-3c*)

Таблиця Л.1.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі LaCePbSi₂S₈

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
La	18e	0,33	0,3243(3)	0,3243(3)	0,25	0,0266(7)
Ce	18e	0,33	0,3243(3)	0,3243(3)	0,25	0,0266(7)
Pb	18e	0,33	0,3128(4)	0,3128(4)	0,25	0,0126(3)
Si	12c	1,0	0	0	0,15968(3)	0,0189(2)
S1	12c	1,0	0	0	0,08039(3)	0,0237(2)
S2	36f	1,0	0,03169(8)	0,23512(8)	0,18653(2)	0,0245(1)

Таблиця Л.2.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі LaSmPbSi₂S₈

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
La	18e	0,33	0,3258(3)	0,3258(3)	0,25	0,0288(6)
Sm	18e	0,33	0,3258(3)	0,3258(3)	0,25	0,0288(6)
Pb	18e	0,33	0,3117(4)	0,3117(4)	0,25	0,0149(2)
Si	12c	1,0	0	0	0,15962(3)	0,0221(1)
S1	12c	1,0	0	0	0,07984(3)	0,0287(1)
S2	36f	1,0	0,03211(7)	0,23603(8)	0,18659(2)	0,0284(1)

Таблиця Л.3.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі LaTbPbSi₂S₈

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
La	18e	0,33	0,3288(3)	0,3288(3)	0,25	0,0269(5)
Tb	18e	0,33	0,3288(3)	0,3288(3)	0,25	0,0269(5)
Pb	18e	0,33	0,3083(5)	0,3083(5)	0,25	0,0175(1)
Si	12c	1,0	0	0	0,15949(4)	0,0247(2)
S1	12c	1,0	0	0	0,07936(4)	0,0330(2)
S2	36f	1,0	0,03272(9)	0,2368(1)	0,18666(3)	0,0317(1)

Таблиця Л.4.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі $\text{LaDyPbSi}_2\text{S}_8$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
La	18e	0,33	0,3282(3)	0,3282(3)	0,25	0,0281(4)
Dy	18e	0,33	0,3282(3)	0,3282(3)	0,25	0,0281(4)
Pb	18e	0,33	0,3091(4)	0,3091(4)	0,25	0,0177(1)
Si	12c	1,0	0	0	0,15949(4)	0,0251(2)
S1	12c	1,0	0	0	0,07929(3)	0,0341(2)
S2	36f	1,0	0,03266(8)	0,23683(9)	0,18672(2)	0,0324(1)

Таблиця Л.5.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі $\text{LaYPbSi}_2\text{S}_8$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
La	18e	0,33	0,3304(5)	0,3304(5)	0,25	0,0291(7)
Y	18e	0,33	0,3304(5)	0,3304(5)	0,25	0,0291(7)
Pb	18e	0,33	0,3152(6)	0,3152(6)	0,25	0,0213(3)
Si	12c	1,0	0	0	0,15962(4)	0,0259(2)
S1	12c	1,0	0	0	0,07929(3)	0,0348(2)
S2	36f	1,0	0,03285(8)	0,23677(9)	0,18672(2)	0,0337(1)

Таблиця Л.6.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі $\text{LaHoPbSi}_2\text{S}_8$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
La	18e	0,33	0,3275(4)	0,3275(4)	0,25	0,0304(6)
Ho	18e	0,33	0,3275(4)	0,3275(4)	0,25	0,0304(6)
Pb	18e	0,33	0,3102(6)	0,3102(6)	0,25	0,0195(2)
Si	12c	1,0	0	0	0,15956(4)	0,0268(3)
S1	12c	1,0	0	0	0,07923(4)	0,0360(3)
S2	36f	1,0	0,0328(1)	0,2368(1)	0,18672(3)	0,0343(1)

Таблиця Л.7.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі $\text{LaErPbSi}_2\text{S}_8$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
La	18e	0,33	0,3285(5)	0,3285(5)	0,25	0,0301(8)
Er	18e	0,33	0,3285(5)	0,3285(5)	0,25	0,0301(8)
Pb	18e	0,33	0,3092(8)	0,3092(8)	0,25	0,0213(3)
Si	12c	1,0	0	0	0,15943(6)	0,0287(4)
S1	12c	1,0	0	0	0,07899(5)	0,0382(4)
S2	36f	1,0	0,0335(1)	0,2373(1)	0,18672(4)	0,0367(2)

Таблиця Л.8.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі $\text{CePrPbSi}_2\text{S}_8$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Ce	18e	0,33	0,3252(4)	0,3252(4)	0,25	0,0263(7)
Pr	18e	0,33	0,3252(4)	0,3252(4)	0,25	0,0263(7)
Pb	18e	0,33	0,3120(5)	0,3120(5)	0,25	0,0130(4)
Si	12c	1,0	0	0	0,15956(4)	0,0191(3)
S1	12c	1,0	0	0	0,08003(4)	0,0242(2)
S2	36f	1,0	0,03211(9)	0,23585(9)	0,18647(3)	0,0249(1)

Таблиця Л.9.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі $\text{CeSmPbSi}_2\text{S}_8$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Ce	18e	0,33	0,3267(5)	0,3267(5)	0,25	0,0270(9)
Sm	18e	0,33	0,3267(5)	0,3267(5)	0,25	0,0270(9)
Pb	18e	0,33	0,3106(7)	0,3106(7)	0,25	0,0148(3)
Si	12c	1,0	0	0	0,15943(5)	0,0216(3)
S1	12c	1,0	0	0	0,07929(5)	0,0292(3)
S2	36f	1,0	0,0326(1)	0,23731(1)	0,18659(3)	0,0279(2)

Таблиця Л.10.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі $\text{CeTbPbSi}_2\text{S}_8$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Ce	18e	0,33	0,3288(4)	0,3288(4)	0,25	0,0274(6)
Tb	18e	0,33	0,3288(4)	0,3288(4)	0,25	0,0274(6)
Pb	18e	0,33	0,3086(5)	0,3086(5)	0,25	0,0160(1)
Si	12c	1,0	0	0	0,15931(5)	0,0243(3)
S1	12c	1,0	0	0	0,07881(4)	0,0335(3)
S2	36f	1,0	0,0331(1)	0,2379(1)	0,18659(3)	0,0199(3)

Таблиця Л.11.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі $\text{CeDyPbSi}_2\text{S}_8$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Ce	18e	0,33	0,3280(5)	0,3280(5)	0,25	0,0287(7)
Dy	18e	0,33	0,3280(5)	0,3280(5)	0,25	0,0287(7)
Pb	18e	0,33	0,3097(7)	0,3097(7)	0,25	0,0183(3)
Si	12c	1,0	0	0	0,15943(5)	0,0251(3)
S1	12c	1,0	0	0	0,07887(5)	0,0348(3)
S2	36f	1,0	0,03327(1)	0,2378(1)	0,18666(3)	0,0324(2)

Таблиця Л.12.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі $\text{CeYbSi}_2\text{S}_8$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Ce	18e	0,33	0,3326(5)	0,3326(5)	0,25	0,0276(7)
Dy	18e	0,33	0,3326(5)	0,3326(5)	0,25	0,0276(7)
Pb	18e	0,33	0,3130(6)	0,3130(6)	0,25	0,0198(2)
Si	12c	1,0	0	0	0,15937(4)	0,0251(2)
S1	12c	1,0	0	0	0,07887(4)	0,0348(3)
S2	36f	1,0	0,03327(9)	0,2378(1)	0,18666(3)	0,0326(1)

Таблиця Л.13.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі $\text{CeHoPbSi}_2\text{S}_8$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Ce	18e	0,33	0,3278(5)	0,3278(5)	0,25	0,0295(8)
Ho	18e	0,33	0,3278(5)	0,3278(5)	0,25	0,0295(8)
Pb	18e	0,33	0,3103(8)	0,3103(8)	0,25	0,0180(3)
Si	12c	1,0	0	0	0,15937(6)	0,0258(3)
S1	12c	1,0	0	0	0,07893(6)	0,0352(4)
S2	36f	1,0	0,0334(1)	0,2380(1)	0,18666(4)	0,0336(2)

Таблиця Л.14.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі $\text{CeErPbSi}_2\text{S}_8$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Ce	18e	0,33	0,3297(4)	0,3297(4)	0,25	0,0297(6)
Er	18e	0,33	0,3297(4)	0,3297(4)	0,25	0,0297(6)
Pb	18e	0,33	0,3078(6)	0,3078(6)	0,25	0,0189(2)
Si	12c	1,0	0	0	0,15937(5)	0,0273(3)
S1	12c	1,0	0	0	0,07868(5)	0,0375(3)
S2	36f	1,0	0,0336(1)	0,23811(1)	0,18666(3)	0,0356(2)

Таблиця Л.15.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі $\text{PrSmPbSi}_2\text{S}_8$

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Pr	18e	0,33	0,3271(4)	0,3271(4)	0,25	0,0257(8)
Sm	18e	0,33	0,3271(4)	0,3271(4)	0,25	0,0257(8)
Pb	18e	0,33	0,3102(6)	0,3103(6)	0,25	0,0134(3)
Si	12c	1,0	0	0	0,15943(5)	0,0200(3)
S1	12c	1,0	0	0	0,07923(4)	0,0274(3)
S2	36f	1,0	0,0326(1)	0,2371(1)	0,18659(3)	0,0263(1)

Таблиця Л.16.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі PrTbPbSi₂S₈

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Pr	18e	0,33	0,3261(4)	0,3261(4)	0,25	0,0314(9)
Tb	18e	0,33	0,3261(4)	0,3261(4)	0,25	0,0314(9)
Pb	18e	0,33	0,3120(6)	0,3120(6)	0,25	0,0162(4)
Si	12c	1,0	0	0	0,15931(5)	0,0241(3)
S1	12c	1,0	0	0	0,07881(5)	0,0330(4)
S2	36f	1,0	0,0330(1)	0,2380(1)	0,18659(3)	0,0311(2)

Таблиця Л.17.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі PrDyPbSi₂S₈

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Pr	18e	0,33	0,3293(3)	0,3293(3)	0,25	0,0275(5)
Dy	18e	0,33	0,3293(3)	0,3293(3)	0,25	0,0275(5)
Pb	18e	0,33	0,3079(4)	0,3079(4)	0,25	0,0160(1)
Si	12c	1,0	0	0	0,15931(4)	0,0242(2)
S1	12c	1,0	0	0	0,07868(4)	0,0340(3)
S2	36f	1,0	0,0331(1)	0,2381(1)	0,18659(3)	0,0313(1)

Таблиця Л.18.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі PrYbPbSi₂S₈

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Pr	18e	0,33	0,3324(8)	0,3324(8)	0,25	0,0291(11)
Y	18e	0,33	0,3324(8)	0,3324(8)	0,25	0,0291(11)
Pb	18e	0,33	0,3135(9)	0,3135(9)	0,25	0,0200(3)
Si	12c	1,0	0	0	0,15937(5)	0,0251(4)
S1	12c	1,0	0	0	0,07875(5)	0,0347(4)
S2	36f	1,0	0,0334(1)	0,2382(1)	0,18666(4)	0,0330(2)

Таблиця Л.19.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі PrHoPbSi₂S₈

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Pr	18e	0,33	0,3290(4)	0,3290(4)	0,25	0,0290(7)
Ho	18e	0,33	0,3290(4)	0,3290(4)	0,25	0,0290(7)
Pb	18e	0,33	0,3084(7)	0,3084(7)	0,25	0,0181(3)
Si	12c	1,0	0	0	0,15937(5)	0,0256(3)
S1	12c	1,0	0	0	0,07868(5)	0,0358(3)
S2	36f	1,0	0,0335(1)	0,2383(1)	0,18666(3)	0,0332(2)

Таблиця Л.20.1

Координати та еквівалентні теплові параметри зміщення атомів у
структурі PrErPbSi₂S₈

Атом	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} \times 10^2$ (нм ²)
Pr	18e	0,33	0,3294(4)	0,3294(4)	0,25	0,0297(6)
Er	18e	0,33	0,3294(4)	0,3294(4)	0,25	0,0297(6)
Pb	18e	0,33	0,3079(6)	0,3079(6)	0,25	0,0193(2)
Si	12c	1,0	0	0	0,15931(5)	0,0269(3)
S1	12c	1,0	0	0	0,07844(5)	0,0375(3)
S2	36f	1,0	0,0336(1)	0,2384(1)	0,18659(3)	0,0350(2)

ДОДАТОК М
Результати обрахунку кристалічних структур у системах
R – R' – D^{IV} – X (R, R' – PЗМ; D^{IV} – Si, Ge; X – S, Se)

M.1 Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se₇ (метод порошку)

Таблиця М.1.1

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se₇

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
М	– Se1	0,2981(2)	8	Si1	– 1Se3	0,2193(10)	4
	– Se1	0,2982(2)			– 3Se2	0,2290(4)	
	– Se2	0,2988(2)		Si2	– 3Se1	0,2740(9)	6
	– Se1	0,3052(4)			– 3Se1	0,2911(11)	
	– Se2	0,3057(2)					
	– Se3	0,3153(2)					
	– Se2	0,3181(2)					
	– Se1	0,3240(4)					

M – 0,50 Y + 0,50 La;
Si1 – 0,75 Si.

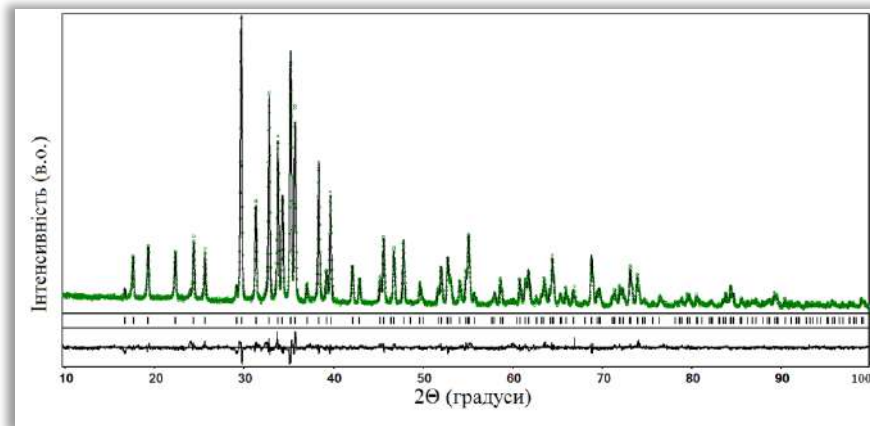


Рис. М.1. Теоретичний (—), експериментальний (·····) та різницевий профілі дифрактограми для Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se₇ (CuK α -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_1 = 0,0414$; $R_p = 0,1126$).

M.2 Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se₇ (метод порошку)

Таблиця М.2.1

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se₇

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
М	– Se1	0,2950(3)	8	Si1	– 1Se3	0,2193(10)	4
	– Se1	0,2954(2)			– 3Se2	0,2290(4)	
	– Se2	0,2965(2)		Si2	– 3Se1	0,2772(10)	6
	– Se1	0,3005(3)			– 3Se1	0,2849(11)	
	– Se2	0,3035(3)					

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
	– Se3	0,3106(2)		M – 0,50 Y + 0,50 Pr; Si1 – 0,75 Si.			
	– Se2	0,3136(3)					
	– Se1	0,3247(3)					

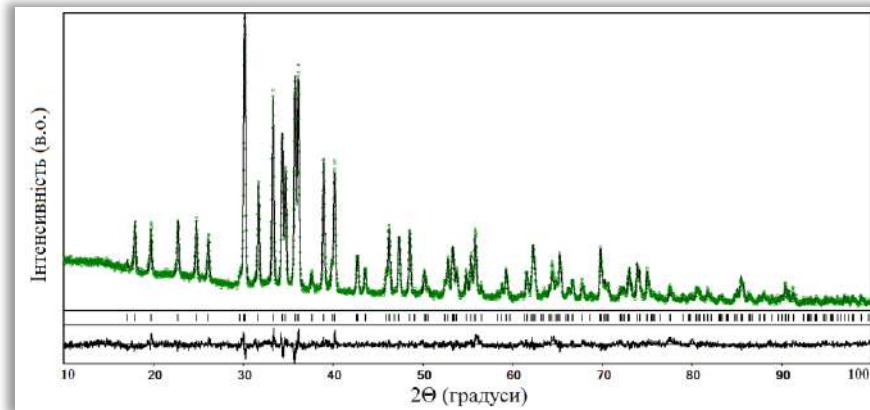


Рис. И.2. Теоретичний (—), експериментальний (⋯) та різницевий профілі дифрактограми для $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ (CuK_{α} -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0673$; $R_P = 0,1394$).

М.3 $La_{2,16}Er_{1,84}Ge_3S_{12}$ (метод монокристалу)

Таблиця М.3.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури $La_{2,16}Er_{1,84}Ge_3S_{12}$

a , (нм); c , (нм)	1,92165(4); 0,78757(2)
Об'єм комірки, V (нм ³)	2,51866(13)
СП / ПГ	$hR38 / R3c$
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,788
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	21,228
$F(000)$	3218
Розміри кристалу (мм)	0,374x0,074x0,039
Інтервал Θ збору даних	3,547-29,351
Інтервал індексів	$-24 \leq h \leq 23$; $-24 \leq k \leq 24$; $-10 \leq l \leq 10$
Кількість рефлексів	7267
Незалежні рефлекси	1270 [$R(\text{інт.}) = 0,0255$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	1270/1/60
Критерій узгодження	1,122
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0155$; $wR2 = 0,0360$
R (всі дані)	$R1 = 0,0159$; $wR2 = 0,0362$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,492 та -0,959

Таблиця М.3.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
M1	- 3S2	0,2791(3)	9	M2	- S4	0,28772(16)	8
	- 3S2	0,2806(3)			- S1	0,2849(3)	
	- 3S3	0,33706(18)			- S2	0,28982(17)	
Ge	- 1S3	0,2195(2)	4		- S4	0,2905(3)	
	- 1S1	0,21956(18)			- S3	0,2940(3)	
	- 1S4	0,22012(19)			- S1	0,2947(3)	
	- 1S2	0,22466(19)			- S3	0,30004(19)	
M1 = 0,20 La + 0,80 Er					- S1	0,3546(3)	
				M2 = 0,65 La + 0,35 Er			

Таблиця М.3.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La1	0,0184(2)	0,0184(2)	0,0099(3)	0	0	0,00921(12)
Er1	0,0184(2)	0,0184(2)	0,0099(3)	0	0	0,00921(12)
La2	0,0196(2)	0,0142(2)	0,0176(2)	0,00701(15)	0,00745(15)	0,01162(16)
Er2	0,0196(2)	0,0142(2)	0,0176(2)	0,00701(15)	0,00745(15)	0,01162(16)
Ge	0,0090(3)	0,0104(4)	0,0130(3)	-0,0029(3)	-0,0016(3)	0,0052(3)
S1	0,0119(8)	0,0227(9)	0,0248(10)	-0,0090(7)	0,0011(7)	0,0088(7)
S2	0,0121(8)	0,0115(8)	0,0218(9)	0,0022(7)	-0,0001(7)	0,0048(7)
S3	0,0149(8)	0,0235(10)	0,0154(8)	-0,0024(7)	-0,0015(7)	0,0143(7)
S4	0,0207(9)	0,0140(9)	0,0178(9)	-0,0064(7)	-0,0079(7)	0,0088(7)

М.4 $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (метод монокристалу)

Таблиця М.4.1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$**

a , (нм); c , (нм)	1,92448(6); 0,79096(4)
Об'єм комірки, V (нм ³)	2,5370(2)
СП / ПГ	$hR38 / R3c$
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,727
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	20,360
F(000)	3201
Розміри кристалу (мм)	0,301x0,078x0,071
Інтервал Θ збору даних	3,668-27,470
Інтервал індексів	$-24 \leq h \leq 24$; $-24 \leq k \leq 24$; $-9 \leq l \leq 10$
Кількість рефлексів	5780
Незалежні рефлекси	1263 [$R(\text{інт.}) = 0,0214$]

Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	1263/1/60
Критерій узгодження	1,072
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0133$; $wR2 = 0,0258$
R (всі дані)	$R1 = 0,0140$; $wR2 = 0,0259$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,350 та -0,481

Таблиця М.4.2

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
M1	- 3S2	0,28201(16)	9	M2	- S4	0,28512(17)	8
	- 3S2	0,28078(16)			- S1	0,28888(14)	
	- 3S3	0,33708(16)			- S2	0,2904(3)	
Ge	- 1S3	0,21958(16)	4		- S4	0,29144(15)	
	- 1S1	0,21972(15)			- S3	0,2950(2)	
	- 1S4	0,22013(15)			- S1	0,29614(19)	
	- 1S2	0,22461(16)			- S3	0,30176(17)	
					- S1	0,35387(19)	

$$M1 = 0,22 \text{ La} + 0,78 \text{ Ho}$$

$$M2 = 0,68 \text{ La} + 0,32 \text{ Ho}$$

Таблиця М.4.3

**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La1	0,0179(2)	0,0179(2)	0,0095(2)	0	0	0,00897(11)
Ho1	0,0179(2)	0,0179(2)	0,0095(2)	0	0	0,00897(11)
La2	0,01920(19)	0,01454(18)	0,01722(15)	0,00671(13)	0,00705(13)	0,01162(15)
Ho2	0,01920(19)	0,01454(18)	0,01722(15)	0,00671(13)	0,00705(13)	0,01162(15)
Ge	0,0097(3)	0,0107(3)	0,0124(3)	-0,0025(2)	-0,0014(2)	0,0053(3)
S1	0,0124(7)	0,0224(8)	0,0223(8)	-0,0069(6)	0,0007(6)	0,0091(7)
S2	0,0132(7)	0,0120(7)	0,0208(7)	0,0022(6)	0,0004(6)	0,0058(6)
S3	0,0159(8)	0,0255(9)	0,0140(7)	-0,0015(6)	-0,0012(6)	0,0152(7)
S4	0,0206(8)	0,0137(8)	0,0161(7)	-0,0057(6)	-0,0077(6)	0,0078(7)

М.5 $\text{La}_2\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (метод порошку)

Таблиця М.5.1

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{La}_2\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{S}_{12}$**

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
M1	- 3S2	0,2794(3)	9	M2	- S4	0,2787(9)	8
	- 3S2	0,2860(2)			- S1	0,2880(8)	
	- 3S3	0,3364(2)			- S2	0,2904(10)	

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
Ge	- 1S3	0,2160(8)	4		- S4	0,2908(8)	
	- 1S1	0,2194(11)			- S3	0,2949(7)	
	- 1S4	0,2231(8)			- S1	0,3082(9)	
	- 1S2	0,2303(10)			- S3	0,3087(9)	
		- S1	0,3442(9)				

M1 = 0,09 La + 0,91 Y

M2 = 0,63 La + 0,37 Y

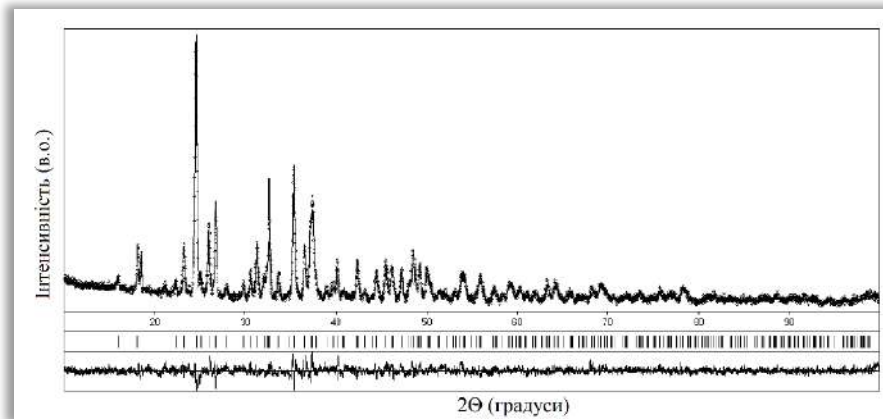


Рис. И.3. Теоретичний (—), експериментальний (.....) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $\text{La}_2\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0812$; $R_P = 0,2139$).

M.6 $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (метод монокристалу)

Таблиця М.6.1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

a , (нм); c , (нм)	1,92868(5); 0,79498(2)
Об'єм комірки, V (нм ³)	2,56099(14)
СП / ПГ	$hR38 / R3c$
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,630
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	18,978
$F(000)$	3169
Розміри кристалу (мм)	0,192x0,106x0,052
Інтервал Θ збору даних	3,660-27,450
Інтервал індексів	$-24 \leq h \leq 21$; $-23 \leq k \leq 24$; $-10 \leq l \leq 10$
Кількість рефлексів	3169
Незалежні рефлекси	1287 [$R(\text{інт.}) = 0,0265$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	1287/1/60
Критерій узгодження	1,128
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0151$; $wR2 = 0,0296$

R (всі дані)	$R1 = 0,0158; wR2 = 0,0298$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,478 і -0,830

Таблиця М.6.2
Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
M1	- 3S2	0,28261(17)	9	M2	- S4	0,28538(19)	8
	- 3S2	0,28342(17)			- S1	0,29093(15)	
	- 3S3	0,33727(18)			- S2	0,2910(3)	
Ge	- 1S3	0,21993(19)	4		- S4	0,29324(17)	
	- 1S1	0,22000(17)			- S3	0,2967(3)	
	- 1S4	0,22027(18)			- S1	0,2977(3)	
	- 1S2	0,22456(18)			- S3	0,30342(18)	
M1 = 0,35 La + 0,75 Dy					- S1	0,3528(2)	
				M2 = 0,76 La + 0,24 Dy			

Таблиця М.6.3
Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La1	0,0160(2)	0,0160(2)	0,0080(3)	0	0	0,00800(12)
Dy1	0,0160(2)	0,0160(2)	0,0080(3)	0	0	0,00800(12)
La2	0,0139(2)	0,0174(2)	0,01537(18)	-0,00652(15)	-0,00619(16)	0,01061(18)
Dy2	0,0139(2)	0,0174(2)	0,01537(18)	-0,00652(15)	-0,00619(16)	0,01061(18)
Ge	0,0101(4)	0,0093(4)	0,0111(3)	0,0011(3)	0,0019(3)	0,0049(3)
S1	0,0206(9)	0,0120(8)	0,0181(9)	0,0003(7)	0,0054(7)	0,0085(7)
S2	0,0113(8)	0,0125(8)	0,0190(9)	-0,0014(7)	-0,0012(7)	0,0058(7)
S3	0,0243(10)	0,0145(8)	0,0126(8)	0,0012(7)	0,0013(7)	0,0139(8)
S4	0,0121(9)	0,0180(9)	0,0147(8)	0,0062(7)	0,0038(7)	0,0066(7)

М.7 $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (метод монокристалу)

Таблиця М.7.1
Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної
структури $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

a , (нм); c , (нм)	1,92627(5); 0,79263(2)
Об'єм комірки, V (нм ³)	2,54705(16)
СП / ПГ	$hR38 / R3c$
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,685
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	19,781
F(000)	3191
Розміри кристалу (мм)	0,162x0,128x0,103
Інтервал Θ збору даних	3,664-28,275

Інтервал індексів	$-25 \leq h \leq 23; -25 \leq k \leq 25; -10 \leq l \leq 10$
Кількість рефлексів	7177
Незалежні рефлекси	1372 [$R(\text{інт.}) = 0,0229$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	1372/1/60
Критерій узгодження	1,090
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0141; wR2 = 0,0290$
R (всі дані)	$R1 = 0,0151; wR2 = 0,0293$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (e/нм ³)	0,429 і -0,710

Таблиця М.7.2

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
M1	- 3S2	0,28148(16)	9	M2	- S4	0,28514(17)	8
	- 3S2	0,28249(16)			- S1	0,28965(13)	
	- 3S3	0,33714(15)			- S2	0,2908(3)	
Ge	- 1S3	0,21960(16)	4	- S4	0,29230(15)		
	- 1S1	0,21984(15)		- S3	0,2956(2)		
	- 1S4	0,22006(15)		- S1	0,29667(18)		
	- 1S2	0,22472(16)		- S3	0,30267(17)		
M1 = 0,13 La + 0,87 Tb			M2 = 0,63 La + 0,37 Tb				

Таблиця М.7.3

Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні
у структурі $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La1	0,0172(2)	0,0172(2)	0,0108(2)	0	0	0,00862(10)
Tb1	0,0172(2)	0,0172(2)	0,0108(2)	0	0	0,00862(10)
La2	0,01492(17)	0,01895(18)	0,01843(17)	-0,00704(13)	-0,00681(13)	0,01165(14)
Tb2	0,01492(17)	0,01895(18)	0,01843(17)	-0,00704(13)	-0,00681(13)	0,01165(14)
Ge	0,0106(3)	0,0098(3)	0,0132(3)	0,0013(2)	0,0021(2)	0,0053(3)
S1	0,0213(8)	0,0120(7)	0,0217(8)	-0,0011(6)	0,0056(6)	0,0088(6)
S2	0,0129(7)	0,0119(7)	0,0205(8)	-0,0007(6)	-0,0017(5)	0,0051(6)
S3	0,0249(9)	0,0154(7)	0,0151(7)	0,0002(5)	0,0015(6)	0,0150(7)
S4	0,0124(7)	0,0199(8)	0,0175(7)	0,0063(6)	0,0045(6)	0,0070(6)

M.8 Er_{2,34}La_{0,66}Ge_{1,28}S₇ (метод монокристалу)**Таблиця М.8.1****Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури Er_{2,34}La_{0,66}Ge_{1,25}S₇**

a , (нм); c , (нм)	0,96934(3); 0,58680(2)
Об'єм комірки, V (нм ³)	0,47749(3)
СП / ПГ	$hP23 / P6_3$
Густина (розрахована) (г/см ³)	5,572
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	28,754
F(000)	700
Розміри кристалу (мм)	0,06x0,03x0,02
Інтервал Θ збору даних	2,426-26,702
Інтервал індексів	$-12 \leq h \leq 12; -12 \leq k \leq 12; -7 \leq l \leq 7$
Кількість рефлексів	7908
Незалежні рефлекси	686 [$R(\text{інт.}) = 0,0490$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	686/1/40
Критерій узгодження	1,062
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0220; wR2 = 0,0448$
R (всі дані)	$R1 = 0,0229; wR2 = 0,0450$
Максимальний пік та яма $\times 10^{-3}$ (е/нм ³)	0,683 та -0,974

Таблиця М.8.2**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі Er_{2,34}La_{0,66}Ge_{1,25}S₇**

Атоми		δ , нм	КЧ	Атоми		δ , нм	КЧ
М	- 1S1	0,2692(4)	7	Ge1	- 1S3	0,2186(6)	4
	- 1S1	0,2737(4)			- 3S2	0,2218(4)	
	- 1S1	0,2770(4)		Ge2	- 3S1	0,2554(6)	6
	- 1S2	0,2804(4)			- 3S1	0,2631(6)	
	- 1S3	0,2865(3)			М – 0,78(3) Er + 0,22(3) La; Ge2 – 0,25 Ge.		
	- 1S2	0,2868(4)					
	- 1S2	0,3067(4)					

Таблиця М.8.3**Параметри зміщення атомів в анізотропному наближенні у структурі Er_{2,34}La_{0,66}Ge_{1,25}S₇**

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Er	0,0185(3)	0,0168(4)	0,0391(4)	-0,0002(5)	-0,0029(5)	0,0075(3)
La	0,0185(3)	0,0168(4)	0,0391(4)	-0,0002(5)	-0,0029(5)	0,0075(3)
Ge1	0,0170(10)	0,0170(10)	0,0073(10)	0	0	0,0085(5)
Ge2	0,006(3)	0,006(3)	0,015(6)	0	0	0,0032(15)
S1	0,0229(19)	0,0176(18)	0,045(3)	-0,0018(16)	0,0145(17)	0,0098(15)

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S2	0,023(2)	0,023(2)	0,0122(15)	0,0034(18)	0,0031(17)	0,0194(19)
S3	0,019(2)	0,019(2)	0,012(3)	0	0	0,0096(11)

М.9 $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (метод порошку)

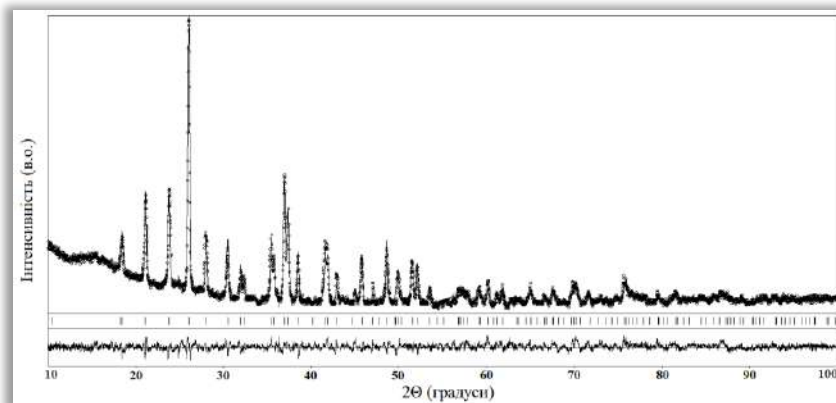


Рис. М.4. Теоретичний (—), експериментальний (·····) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0844$; $R_P = 0,2019$).

Таблиця М.9.1

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
М	– 1S1	0,240(2)	7	Ge1	– 1S3	0,220(2)	4
	– 1S1	0,2583(13)			– 3S2	0,235(2)	
	– 1S1	0,2800(13)		Ge2	– 3S1	0,2477(15)	6
	– 1S2	0,2898(9)			– 3S1	0,260(2)	
	– 1S3	0,2913(15)			М – 0,78(3) Er + 0,22(3) Ce; Ge2 – 0,25 Ge.		
	– 1S2	0,308(2)					
	– 1S2	0,3275(15)					

М.10 $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (метод порошку)

Таблиця М.10.1

Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$

АТОМИ		δ , нм	КЧ	АТОМИ		δ , нм	КЧ
М	– 1S1	0,2664(10)	7	Ge1	– 1S3	0,216(3)	4
	– 1S1	0,2713(11)			– 3S2	0,237(2)	
	– 1S1	0,2728(11)		Ge2	– 3S1	0,2524(12)	6
	– 1S2	0,2794(4)			– 3S1	0,2663(12)	
	– 1S3	0,2806(6)			М – 0,78(3) Er + 0,22(3) Pr;		
	– 1S2	0,2834(6)					

Атоми	δ , нм	КЧ	Атоми	δ , нм	КЧ
— 1S2	0,3117(6)		Ge2 – 0,25 Ge.		

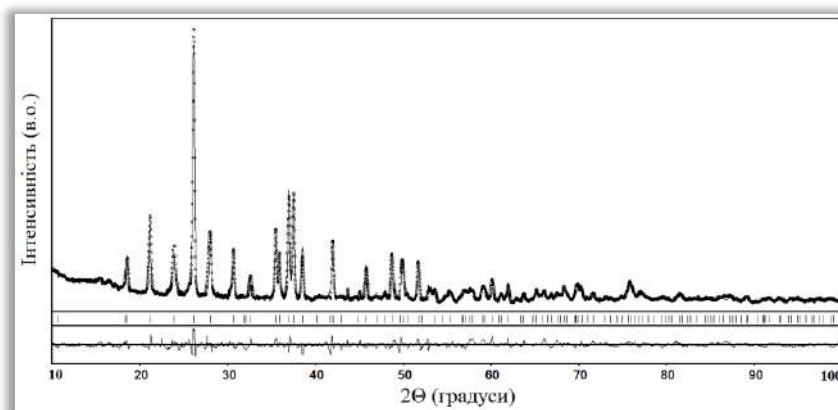


Рис. М.5. Теоретичний (—), експериментальний (.....) та різницевий профілі дифрактограми для сполуки $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl ($R_I = 0,0992$; $R_P = 0,2500$).