Міністерство освіти і науки України
Волинський національний університет імені Лесі Українки

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

МАРЧУК ОЛЕГ ВАСИЛЬОВИЧ

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

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

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Київ – 2024

Дисертацією є рукопис

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

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор
Барчій Ігор Євгенович,
Ужгородський національний університет,
завідувач кафедри неорганічної хімії

доктор хімічних наук, професор
Мороз Микола Володимирович,
Національний університет водного господарства та природокористування МОН України, завідувач кафедри хімії та фізики

доктор хімічних наук, професор
Томашик Василь Миколайович,
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, провідний науковий співробітник

Захист відбудеться «_____» _____ 2024 р. об ____ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ,
вул. Омеляна Пріцака (Кржижановського), 3.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту проблем матеріалознвства ім. І. М. Францевича НАН України: 03142, м. Київ, вул. Омеляна Пріцака (Кржижановського), 3.

Автореферат розісланий «____» _____ 2024 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
доктор хімічних наук Красовський В. П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 інфрачервоній 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 розчнів. 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 $La_{4-4x}Er_xGe_3S_{12}$ (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), $La_{4-4x}Ho_xGe_3S_{12}$ (x = 0 – 0,60), $La_2PbSi_2S_8$ – $R'_2PbSi_2S_8$ (R' – Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er), $Ce_2PbSi_2S_8$ – $R'_2PbSi_2S_8$ (R' – Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er), $Pr_2PbSi_2S_8$ – $R'_2PbSi_2S_8$ (R' – Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er), $La_mTb_nEr_kPbSi_2S_8$ {(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)} та окремих халькогенідів $Er_{2,34}La_{0,66}Ge_{1,28}S_7$ і $Er_{2,34}Ce_{0,66}Ge_{1,25}S_7$, $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,25}S_7$. 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*(Si, Ge, Sn, Pb), *d*(Mn, Fe, Co, Ni) і *f*(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 R – X, Pb(Si, Ge, Sn) – X і Me – X та квазібінарних R_2X_3 – 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 – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni; D^{IV} – Si, Ge, Sn; R' – РЗМ; 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' – РЗМ), за температури 770 K;
- рентґенівськими 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 РЗМ-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' – РЗМ) 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' – РЗМ); 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 рентґенофазовий аналіз; для визначення кристалічних структур халькогенідів використовували рентґеноструктурний 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*(Si, Ge, Sn, Pb), *d*(Co, Ni) та *f*(РЗМ) 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 $La_2PbSi_2S_8$, 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 $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$, $R_3Fe_{0,5}GeS_7$ (R – La, Ce, Sm, Gd, Y). Встановлено магнітні характеристики тернарної сполуки $Ce_6Si_4Se_{17}$, сімнадцяти тетрарних сполук $R_3Me_{0,5}GeS_7$ (R – це РЗМ, Me – Mn, Fe, Co, Ni), восьми тетрарних сполук $R_2PbSi_2S(Se)_8$ (R – La, Ce, Pr, Sm) та двадцяти

халькогенідів $LaR'PbSi_2S_8$, $CeR'PbSi_2S_8$ і $PrR'PbSi_2S_8$ (R' – РЗМ). Проведено систематику і кристалохімічний аналіз структур синтезованих халькогенідів.

Практичне значення одержаних результатів. Результати проведених досліджень розширюють фундаментальні знання про взаємодію халькогенідів *p*(Si, Ge, Sn, Pb), *d*(Mn, Fe, Co, Ni) та *f*(РЗМ) 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 рентґеноструктурних 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 рентґенофазовий аналіз полікристалічних зразків, проведення експериментів з порошкової рентґенівської 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 $La_mTb_nEr_kPbSi_2S_8$ {(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)} 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. Олексеюком, 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 метеріали*", 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 опубликовано **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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету, основні завдання, об’єкт та предмет дослідження, відображено зв'язок роботи з науковими програмами і темами, охарактеризовано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, показано особистий внесок здобувача та проілюстровано апробацію результатів роботи.

У першому розділі проведено огляд літературних відомостей, що стосуються кристалічної структури бінарних сполук R_2X_3, PbX, $D^{IV}X_2$, MeX (R – РЗМ; D^{IV} – Si, Ge, Sn; Me – Mn, Fo, Co, Ni; X – S, Se) і сполук, що утворюються у квазібінарних R_2X_3 – PbX, R_2X_3 – MeX, R_2X_3 – $D^{IV}X_2$, PbX – $D^{IV}X_2$, MeX – $D^{IV}X_2$, R_2X_3 – R'_2X_3 та R_2S_3 – MeS – $D^{IV}S_2$ системах.Узагальнено та систематизовано інформацію про структурні типи бінарних, тернарних і тетрарних сполук.

У **другому розділі** наведено характеристики вихідних речовин та методів синтезу зразків досліджених систем та халькогенідних сполук. Представлено опис використаних методів експериментального дослідження: рентґенівський фазовий та рентґеноструктурний аналіз, рентґенівські методи порошку та монокристала, розрахунок кристалічних структур сполук та окремих складів твердих розчинів, квантовохімічне моделювання кристалічної структури, метод раманівської спектроскопії та вимірювання магнітних властивостей. Для синтезу сплавів застосовували однотемпературний метод у промислових печах типу СШОЛ – 0.1,6/12-МЗ-У4-2 (ТУ 16.531.437-80) із системою автоматичного контролю та підтримки температури. В окремих випадках сплави, що містили значну кількість сірки, попередньо синтезували методом локального нагріву в полум’ї кисневогазового пальника до повного зв’язування сірки з візуальним спостереженням за ходом хімічної реакції. Це робили для уникнення вибуху контейнерів унаслідок створення занадто високого тиску парів непрореагованої сірки. Максимальна температура синтезу становила 1420 К. За максимальної температури шихту витримували від 2 до 6 годин. Охолодження сплавів проводили зі швидкістю 6 – 12 К/год до температури відпалу (770 К). Тривалість гомогенізуючого відпалу становила від 400 до 500 год. Після завершення відпалу синтезовані сплави гартували у 25 % - водний розчин NaCl кімнатної температури без розгерметизації контейнерів. Загартовані сплави використовували для всіх подальших досліджень. У випадку одержання після синтезу неоднорідних сплавів зразки розтирали в агатовій ступці до порошкоподібного стану, пресували у таблетки та проводили повторний синтез за вище описаною методикою. Дифрактограми для проведення фазового аналізу одержували на порошкових дифрактометрах ДРОН 3М та ДРОН 4-13 (CuKα - випромінювання, $10° \le 2\Theta \le 80°$, крок зйомки 0,05°, експозиція у кожній точці 4 с). Вивчення кристалічних структур методом порошку проводили за дифрактограмами, одержаними на дифрактометрах DRON 4-13 (CuKα - випромінювання, $10° \le 2\Theta \le 100°$, крок зйомки 0,02°, експозиція у кожній точці 20 с) та Bruker D8 (CuKα - випромінювання, $10° \le 2\Theta \le 100°$, крок зйомки 0,05°, експозиція у кожній точці 20 с). Ізотермічні перерізи діаграм стану будували на основі аналізу дифрактограм синтезованих сплавів та теоретично розрахованих дифрактограм бінарних, тернарних та тетрарних халькогенідів. Розрахунки кристалічних структур виконані з використанням пакету програм WinCSD. Масиви експериментальних інтенсивностей монокристалів отримували на автоматичному монокристальному дифрактометрі КМ-4, що був обладнаний камерою CCD, MoKα- випромінювання з графітовим монохроматором. Поглинання рентґенівських променів у кристалі вираховували емпірично за допомогою алгоритмів, запропонованих в програмі

SHELXL-2014/7. Модель кристалічної структури отримували, використовуючи метод Патерсона, просторові групи перевіряли, використовуючи програму PLATON. 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) виконано методом Хартрі-Фока-Рутана з використанням валентного базисного набору SBKJC і однойменного ефективного остовного потенціалу за допомогою програми GAMESS. Спектри КРС отримані на спектрометрі T64000 Jobin Yvon. Для збудження Раманівських спектрів використовувалося випромінювання твердотільного лазеру з довжиною хвилі 671 нм. Для фокусування збуджуючого лазерного випромінювання використовувався об'єктив x50 мікроскопу Olympus, який дозволив сфокусувати світло у пляму розміром ~ 2 мкм. Всі виміри проводилися за кімнатної температури. З метою запобігання пошкодження зразків в процесі їх дослідження, густина потужності лазерного випромінювання вибиралася мінімально можливою для надійної реєстрації спектрів. З метою перевірки однорідності зразків по поверхні, спектри КРС вимірювалися в різних точках досліджуваних зразків. Дослідження магнітних властивостей (поміри магнітної сприйнятливості) халькогенідів $Ce_6Si_4Se_{17}$, $R_3Mn_{0,5}GeS_7$ (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, Gd), $R_3Ni_{0,5}GeS_7$ (R – Gd, Dy, Er, Tm), $R_2PbSi_2S(Se)_8$ (R – La, Ce, Pr, Sm) і $RR'PbSi_2S_8$ (R – La, Ce, Pr; R' – Y, La, Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Ho, Er) проведено на магнетометрі Quantum Design MPMS5 SQUID в діапазоні температур 1,72 - 400 K і зовнішньому магнітному полі до 5 T.

У **третьому розділі** наведено результати вивчення фазових рівноваг для двадцяти семи квазіпотрійних системах R_2S_3 – CoS – SiS_2 (R – Y, La, Sm, Tb, Ho, Er), R_2S_3 – NiS – SiS_2 (R – Tb, Ho), R_2S_3 – CoS – GeS_2 (R – Y, Pr, Ho, Er), R_2S_3 – NiS – GeS_2 (R – Y, La, Pr, Er), R_2S_3 – CoS – SnS_2 (R – Y, La, Pr, Sm, Tb) і R_2S_3 – NiS – SnS_2 (R – Y, La, Pr, Sm, Tb, Ho), для яких на основі аналізу літературних даних та результатів РФА синтезованих та відпалених за температури 770 K понад 450 сплавів побудовано ізотермічні перерізи (рис. 1 (для систем La_2S_3 – CoS – SiS_2 та Ho_2S_3 – NiS – SiS_2), рис. 2 (для систем Pr_2S_3 – CoS – GeS_2, Pr_2S_3 – NiS – GeS_2 , La_2S_3 – CoS – SnS_2 і Sm_2S_3 – NiS – SnS_2).

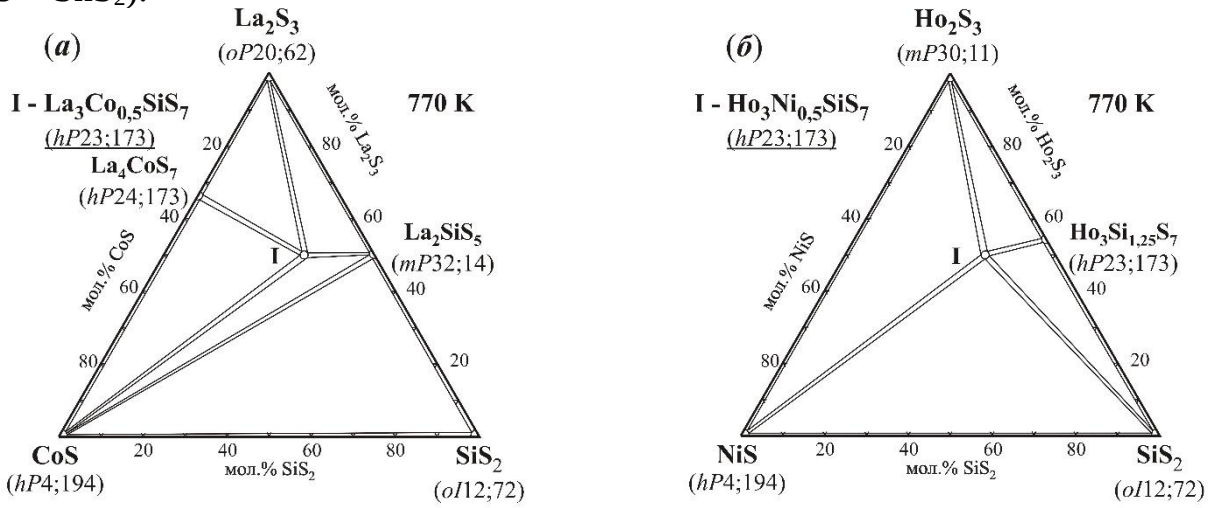


Рис. 1. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем La_2S_3 – CoS – SiS_2 (***а***) та Ho_2S_3 – NiS – SiS_2 (***б***)

Ці системи представляють собою один із можливих перерізів у тетраедрах R – Co(Ni) – Si (Ge, Sn) – S (рис. 3).

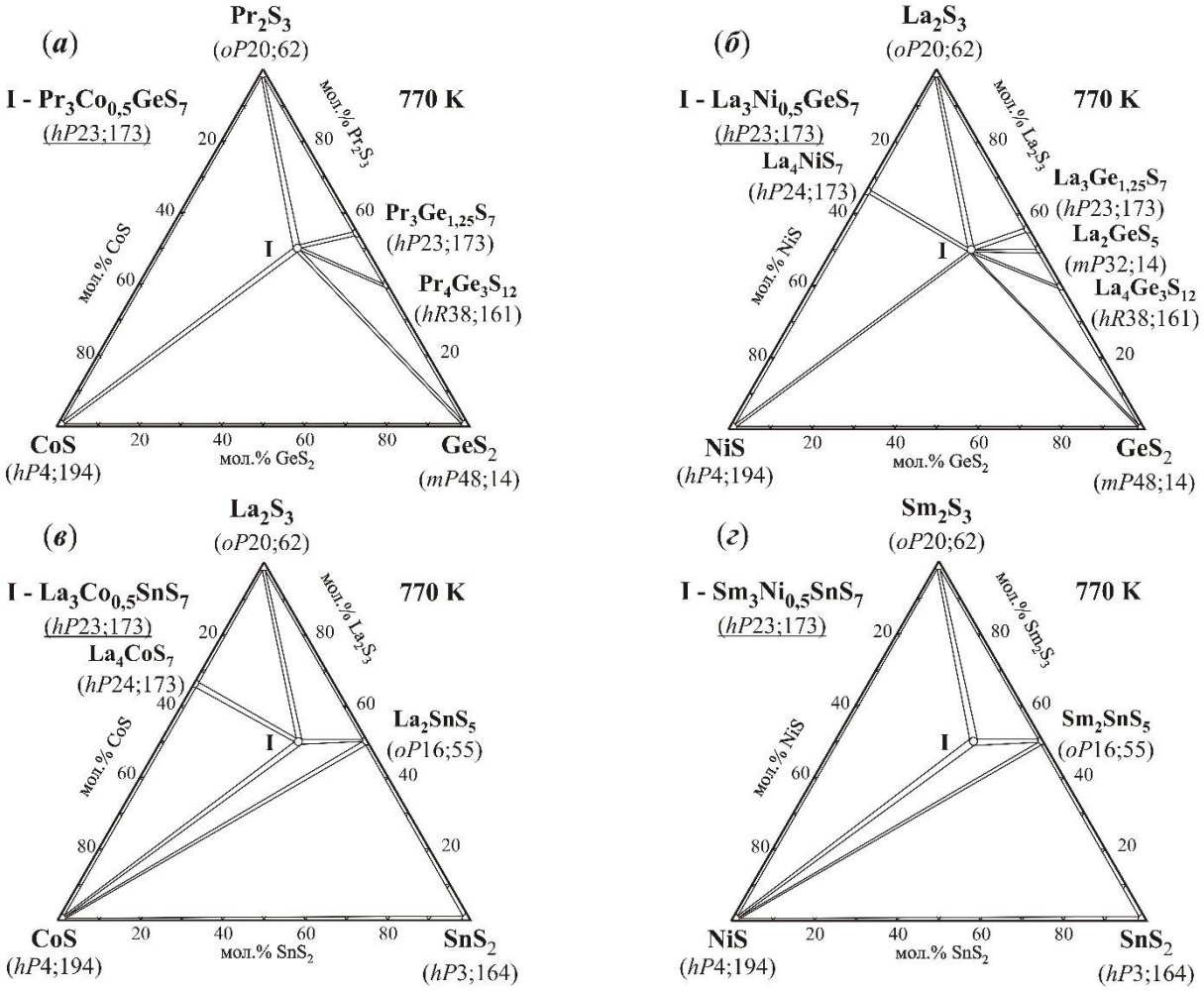


Рис. 2. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Pr_2S_3 – CoS – GeS_2 (***а***), Pr_2S_3 – NiS – GeS_2 (***б***), La_2S_3 – CoS – SnS_2 (***в***), Sm_2S_3 – NiS – SnS_2 (***г***)

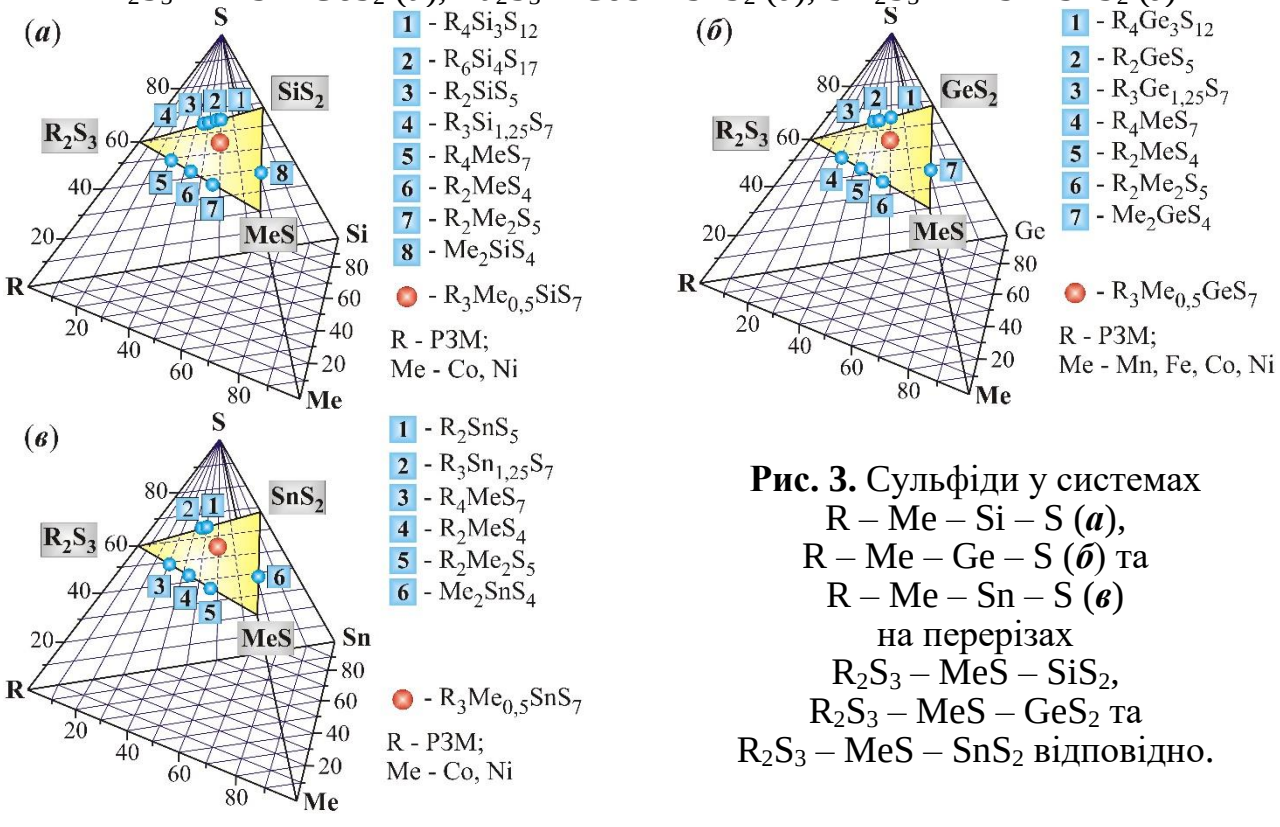


Рис. 3. Сульфіди у системах R – Me – Si – S (***а***), R – Me – Ge – S (***б***) та R – Me – Sn – S (***в***) на перерізах R_2S_3 – MeS – SiS_2, R_2S_3 – MeS – GeS_2 та R_2S_3 – MeS – SnS_2 відповідно.

У зазначених та споріднених системах при співвідношенні вихідних компонентів 3 : 1 : 2 утворюються тетрарні сполуки $R_3Me_{0,5}SiS_7$ (Me – Co, Ni), $R_3Me_{0,5}GeS_7$ (Me – Mn, Fe, Co, Ni), $R_3Me_{0,5}SnS_7$ (Me – Fe, Co, Ni). Для 92 тетрарних сполук рентґенівськими методами монокристала та порошку вивчено 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 $La_3Mn_{0,5}SiS_7$ (СП *hP*24, ПГ $P6_3$). Встановлено, що для серій сполук $R_3Me_{0,5}SiS_7$ (Me – Co, Ni), $R_3Me_{0,5}GeS_7$ (Me – Mn, Fe, Co, Ni) і $R_3Me_{0,5}SnS_7$ (Me – Fe, Co, Ni) зі збільшенням радіуса іона R^{3+} спостерігається значне зростання параметрів *a* і *V* елементарних комірок, при цьому параметр *c* монотонно зменшується (рис. 4 (для $R_3Ni_{0,5}GeS_7$)).

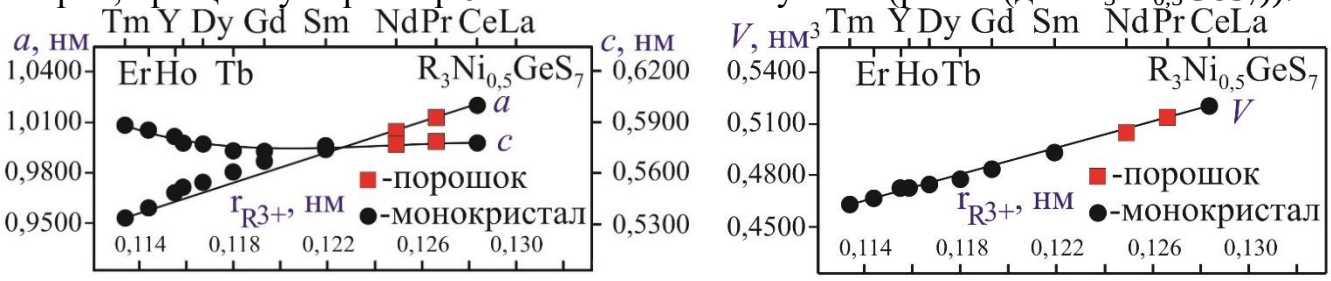


Рис. 4. Параметри елементарних комірок у структурі сполук $R_3Ni_{0,5}GeS_7$ (R – РЗМ)

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*-елементів і двовалентних іонах *d*-елементів (рис. 5 (*а*) (для $Sm_3Co_{0,5}GeS_7$); рис. 5 (*б*) (для $Gd_3Co_{0,5}GeS_7$)). Аналіз температурних залежностей магнітної сприйнятливості і намагніченості вказує на антиферомагнітне впорядкування в сполуках $Dy_3Mn_{0,5}GeS_7$, $Tb_3Fe_{0,5}GeS_7$, $Dy_3Fe_{0,5}GeS$, $Tm_3Fe_{0,5}GeS_7$, $Gd_3Co_{0,5}GeS_7$, $Gd_3Ni_{0,5}GeS_7$, $Dy_3Ni_{0,5}GeS_7$, $Er_3Ni_{0,5}GeS_7$ і $Tm_3Ni_{0,5}GeS_7$.

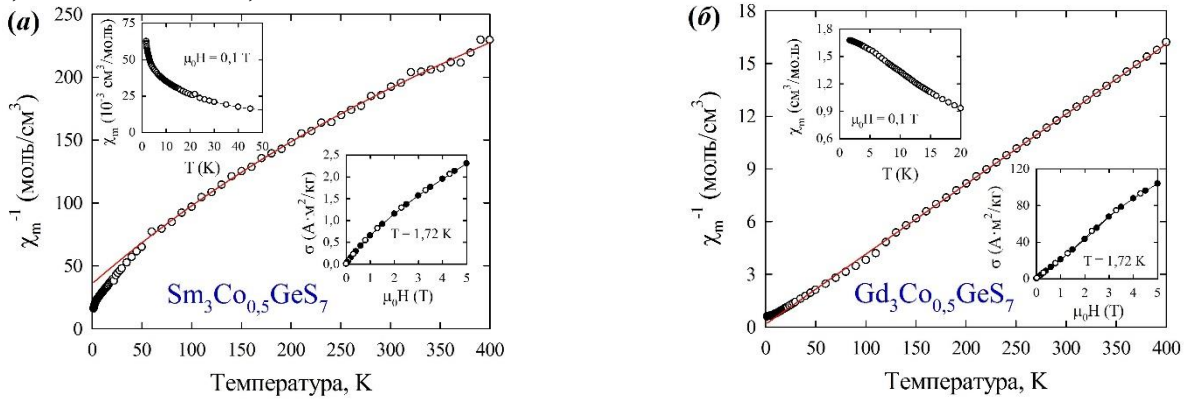


Рис. 5. Температурні залежності оберненої магнітної сприйнятливості для сполук $Sm_3Co_{0,5}GeS_7$ (***а***) і $Gd_3Co_{0,5}GeS_7$ (***б***). **Верхні вставки**: залежності магнітної сприйнятливості від температури; **нижні вставки**: залежності намагніченості від напруженості поля за температури 1,72 K.

У **четвертому розділі** наведено результати вивчення взаємодії компоненттів у системах на основі халькогенідів R_2X_3, PbX і $D^{IV}X_2$, що представляють собою один із можливих перерізів концентраційних тетраедрів R – Pb – Si – X (рис. 6 *а*), R – Pb – Ge – X (рис. 6 *б*) і R – Pb – Sn – S (рис. 6 *в*), (R – РЗМ; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se).

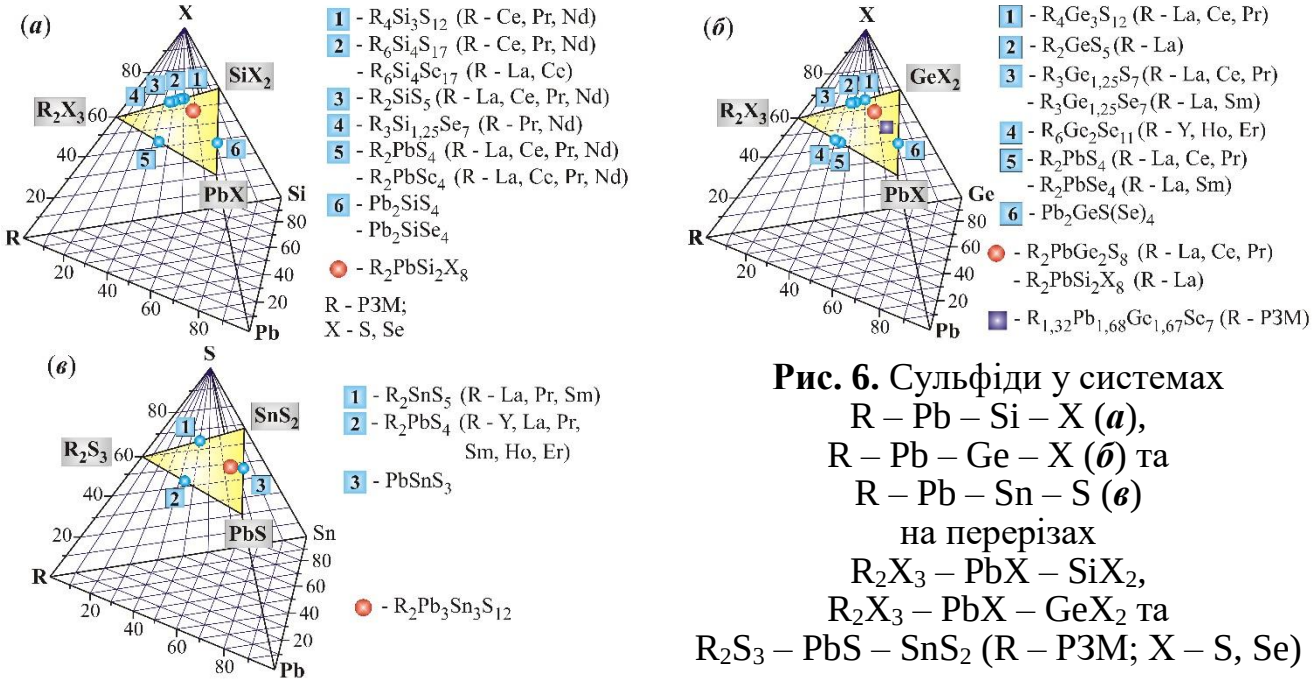


Рис. 6. Сульфіди у системах R – Pb – Si – X (***а***), R – Pb – Ge – X (***б***) та R – Pb – Sn – S (***в***) на перерізах R_2X_3 – PbX – SiX_2, R_2X_3 – PbX – GeX_2 та R_2S_3 – PbS – SnS_2 (R – P3M; X – S, Se)

За даними рентґенофазового аналізу у системах PbS – Pr_2S_3, La_2Se_3 – PbSe і Sm_2Se_3 – PbSe за температури 770 К встановлено існування твердих розчинів (СП *cI*28,220): $Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ((**I**), $x = 0 – 0{,}78$), $La_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se_4$ ((**II**), $x = 0 – 1{,}0$) і $Sm_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se_4$ ((**III**), $x = 0 – 1{,}0$). В межах твердого розчину (**I**) параметр *a* кубічної ґратки зменшується від 0,8671 нм (для складу Pr_2PbS_4) до 0,8603 нм (для складу $Pr_{2,52}Pb_{0,22}S_4$), в межах твердого розчину (**II**) 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 (**III**) 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).

Характер фізико-хімічної взаємодії халькогенідів R_2X_3, PbX і $D^{IV}X_2$ (R – P3M; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) вивчено шляхом побудови двадцяти ізотермічних перерізів у системах R_2S_3 – PbS – SiS_2 (R – Y (рис. 7 *а*), La, Er), R_2Se_3 – PbSe – $SiSe_2$ (R – Y, La), R_2S_3 – PbS – GeS_2 (R – Y, La (рис. 7 *б*), Pr), R_2Se_3 – PbSe – $GeSe_2$ (R – Y, La (рис. 8 *а*), Sm, Gd, Ho, Er) і R_2S_3 – PbS – SnS_2 (R – Y, La, Pr, Sm (рис. 8 *б*), Ho, Er) за температури 770 К (ізотермічні перерізи побудовано на основі аналізу літературних даних та результатів РФА понад 540 сплавів).

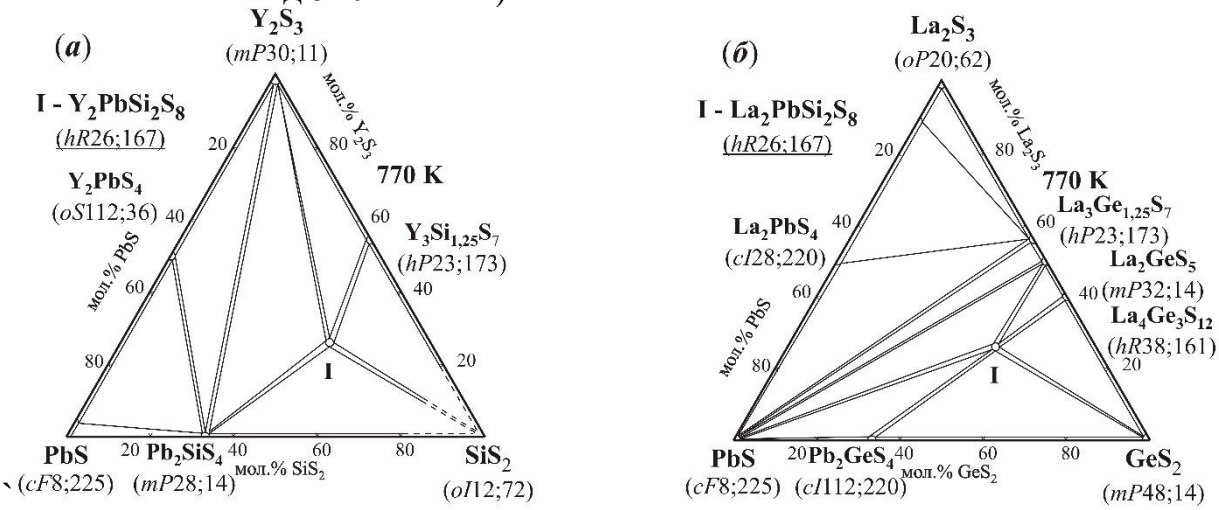


Рис. 7. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Y_2S_3 – PbS – SiS_2 (***а***), La_2S_3 – PbS – GeS_2 (***б***)

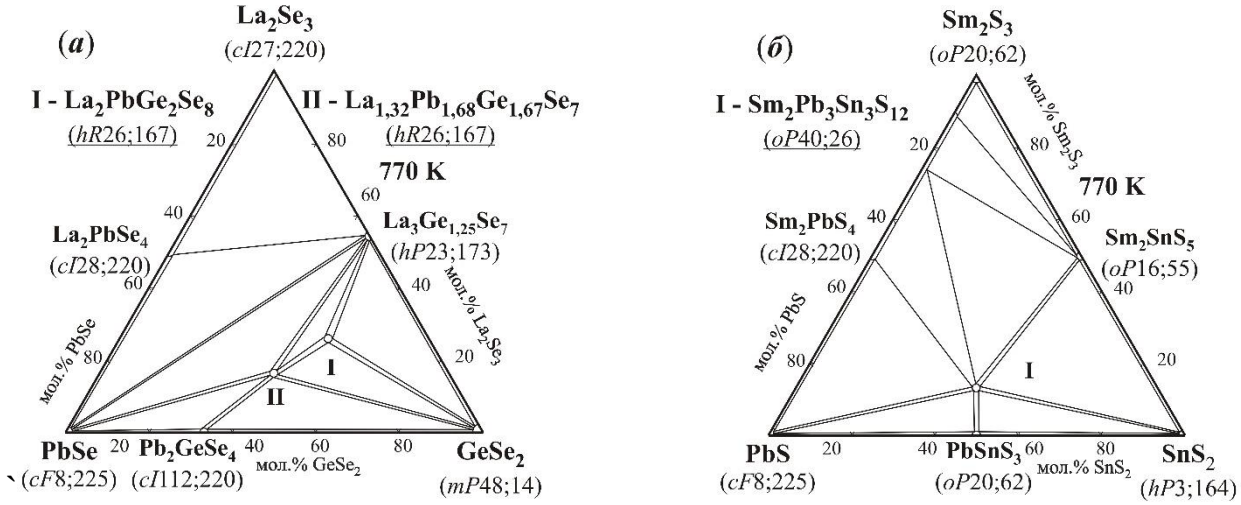


Рис. 8. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем La_2Se_3 – PbSe – $GeSe_2$ (***а***), Sm_2S_3 – PbS – SnS_2 (***б***)

Вивчені системи характеризуються утворенням тетрарних сполук (рис. 9), що кристалізуються в структурних типах: $La_2PbSi_2S_8$ (СП *hR*78; ПГ $R\bar{3}c$), $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (СП *hP*23,173; ПГ $P6_3$), $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (СП *oP*40,26; ПГ $Pmc2_1$).

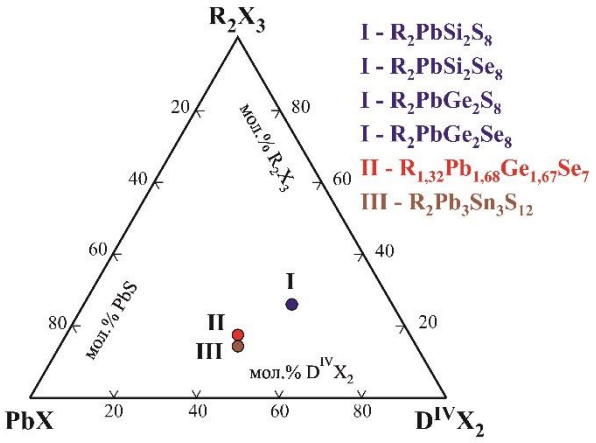


Рис. 9. Тетрарні сполуки, що утворюються у системах R_2X_3 – PbX – $D^{IV}X_2$ (R – РЗМ; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se): $R_2PbSi_2S_8$ (R – Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er), $R_2PbSi_2Se_8$ (R – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd), $R_2PbGe_2S_8$ (R – La, Ce, Pr), $R_2PbGe_2Se_8$ (R – La), $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (R – Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho), $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (R – Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm).

Встановлено, що кристалічну структуру сполук $R_2PbSi_2S_8$ можна розглядати як похідну від структури $Eu_3As_2S_8$ (ПГ *R*-3*c*, СП *hR*78). Атоми статистичних сумішей [R + Pb] у структурах $R_2PbSi_2S_8$ займають відповідні положення атомів Eu (рис. 10 (для $La_2PbSi_2S_8$)), а атоми Si – відповідні положення атомів As у структурі $Eu_3As_2S_8$.

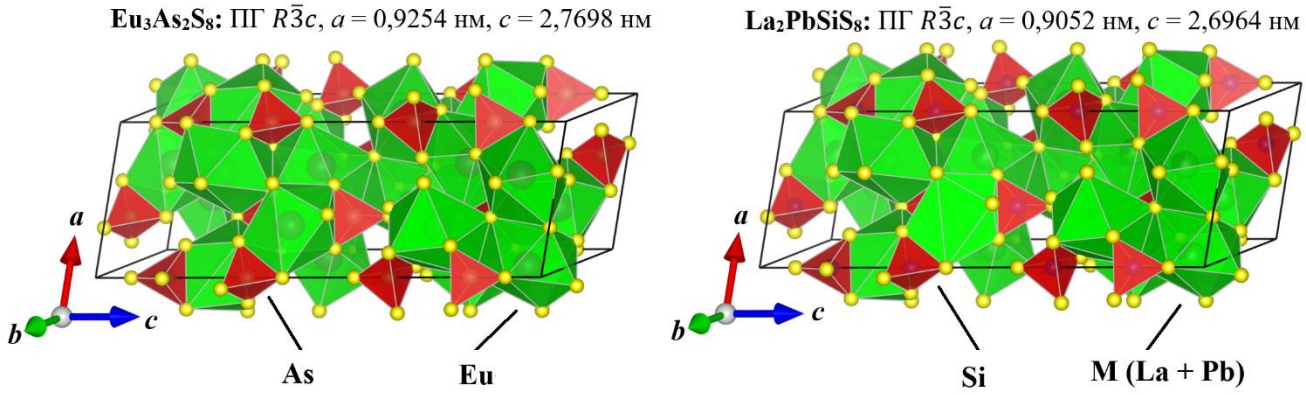


Рис. 10. Укладання поліедрів у структурах $Eu_3As_2S_8$ і La_2PbSiS_8

Кристалічна структура сполук $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (рис. 11) є похідною від структури $Eu_5Sn_3S_{12}$ (СП *oP*40,26; ПГ $Pmc2_1$) та формується шляхом відповідних заміщень: $2Eu^{3+} \rightarrow 2R^{3+}$, $3Eu^{2+} \rightarrow 3Pb^{2+}$).

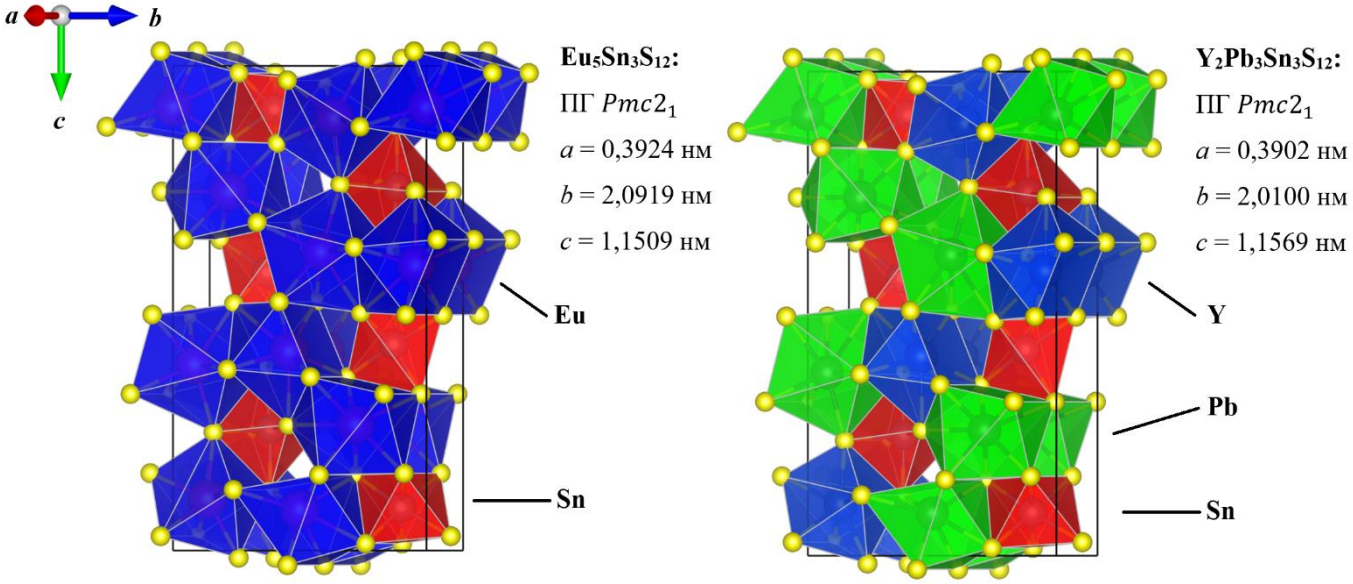


Рис. 11. Укладання поліедрів у структурі сполук $Eu_5Sn_3S_{12}$ і $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$

За результати вимірювання магнітних властивостей тетрарних сполук $R_2PbSi_2S_8$ (R – La (рис. 12 (*а*)), Ce, Pr, Sm) і $R_2PbSi_2Se_8$ (R – La, Ce, Pr (рис. 12 (*б*)), Sm) встановлено, що халькогеніди $La_2PbSi_2S(Se)_8$ через відсутність в атомів електронів на 4*f*-підрівні є слабкими діамагнетиками; сполуки $R_2PbSi_2S(Se)_8$ (R – Ce, Pr і Sm) проявляють сильно залежну від температури парамагнітну поведінку.

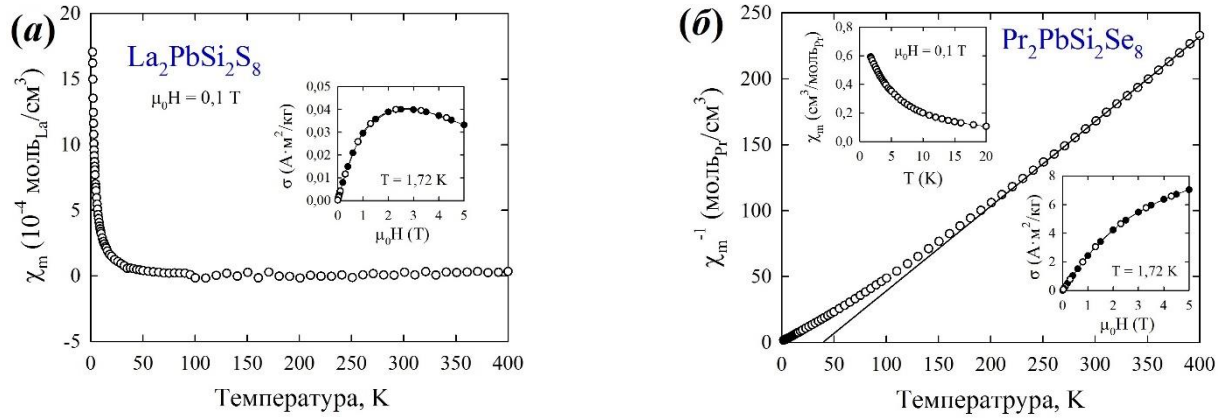
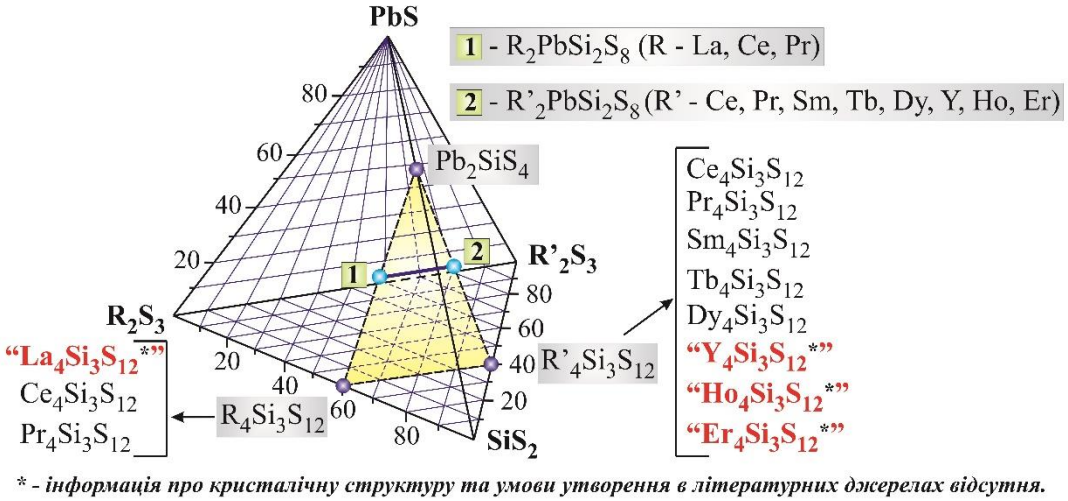


Рис. 12. (*а*) - Температурна залежність молярної магнітної сприйнятливості для $La_2PbSi_2S_8$. **Вставка**: залежність намагніченості від напруженості поля за температури 1,72 K. (*б*) - Залежність оберненої магнітної сприйнятливості від температури для $Pr_2PbSi_2Se_8$. **Верхня вставка**: залежність магнітної сприйнятливості від температури. **Нижня вставка:** залежність намагніченості від напруженості поля за температури 1,72 K.

У **п'ятому розділі** наведено результати вивчення взаємодії компоненттів у системах на основі халькогенідів R_2S_3, R'_2S_3, R''_2S_3, PbS і SiS_2 (R, R', R'' – РЗМ) за температури 770 K. Взаємодія халькогенідів R_2S_3, R'_2S_3, PbS і SiS_2 вивчалась на перерізі $R_4Si_3S_{12} – R'_4Si_3S_{12} – Pb_2SiS_4$ концентраційного тетраедра $R_2S_3 – R'_2S_3 – PbS – SiS_2$ (рис. 13).



* - інформація про кристалічну структуру та умови утворення в літературних джерелах відсутня.

Рис. 13. Концентраційний тетраедр сульфідної системи $R_2S_3 – R'_2S_3 – PbS – SiS_2$

Характерним для зазначеного перерізу є утворення неперервних рядів твердих розчинів: $La_2PbSi_2S_8 – R'_2PbSi_2S_8$, $Ce_2PbSi_2S_8 – R'_2PbSi_2S_8$ і $Pr_2PbSi_2S_8 – R'_2PbSi_2S_8$ (R' – РЗМ). Заміна атомів La, Ce або Pr меншим за радіусом атомом рідкісноземельного елемента призводить до зменшення параметрів ґратки *c* і *V*, параметр *a* залишається практично незмінним (рис. 14 - 16).

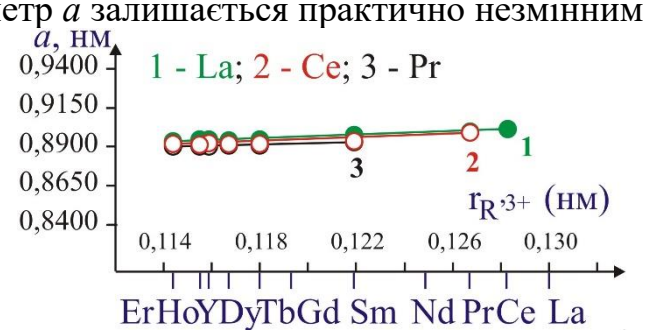


Рис. 14. Параметр *a* елементарних комірок у структурі сульфідних фаз $La(Ce, Pr)R'PbSi_2S_8$ (R' – РЗМ)

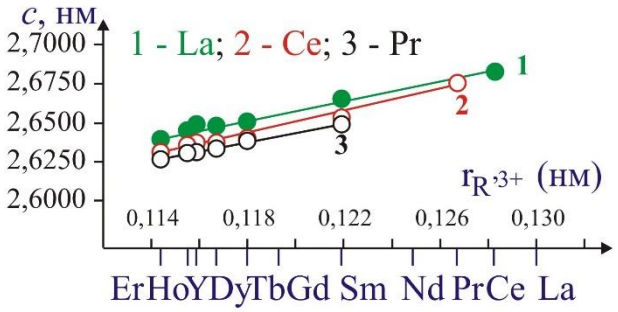


Рис. 15. Параметр *c* елементарних комірок у структурі сульфідних фаз $La(Ce, Pr)R'PbSi_2S_8$ (R' – РЗМ)

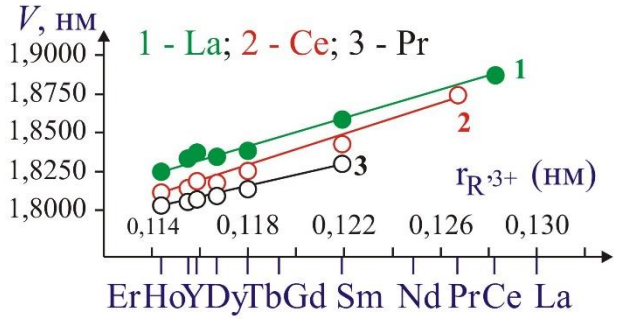


Рис. 16. Параметр *V* елементарних комірок у структурі сульфідних фаз $La(Ce, Pr)R'PbSi_2S_8$ (R' – РЗМ)

Встановлено, що структура всіх досліджених твердих розчинів сформована тригональними призмами з двома додатковими атомами сульфуру (рис. 17). В середині цих призм розташовані атоми статистичних сумішей M (ПСТ 12*c*) – [0,33 La (Ce, Pr) + 0,33 R' + 0,33 Pb]. Тригональні призми з'єднані спільними

вершинами та ребрами і утворюють пустоти, в центрі яких розташовані ізольовані симетричні тетраедри [Si (ПСТ 18*e*) 4S], які попарно розвернуті на 180°.

У сполуках La (Ce, Pr)$_2$PbSi$_2$S$_8$ статистичні суміші займають одиничні положення в ПСТ 18*e*. У випадку сульфідних фаз La (Ce, Pr)R'PbSi$_2$S$_8$ 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 δ(R – S) та зменшенні відстаней δ(Pb – S) в порівнянні з відповідними відстанями у вихідних сполуках.

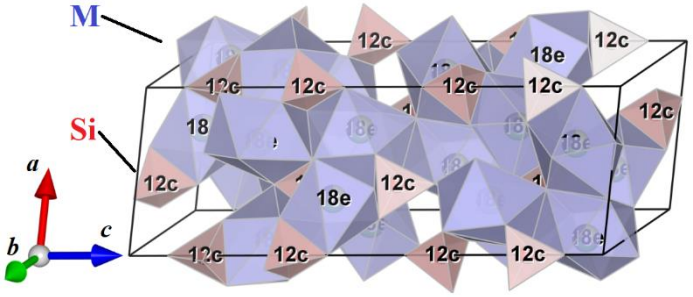


Рис. 17. Координаційні поліедри [M1 8S] і [Si 4S] у структурі сульфідних фаз La(Ce, Pr)R'PbSi$_2$S$_8$ (R' – РЗМ)

За результатами Раманівської спектроскопії, встановлено, що існує взаємозв’язок між величиною напівширини характеристичних смуг та різницею іонних радіусів двох РЗМ, які формують структуру досліджених халькогенідних фаз (рис. 18). Такі кореляції можуть бути причиною появи цікавих фізичних властивостей синтезованих речовин.

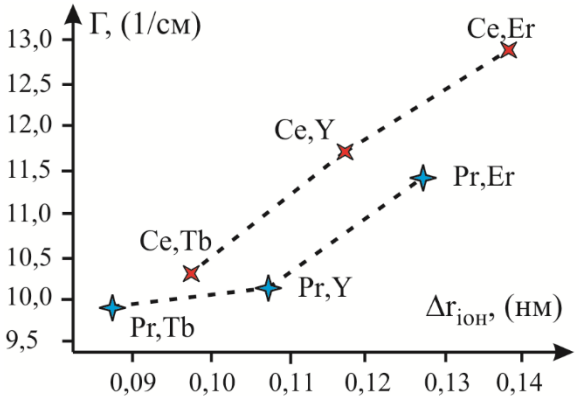


Рис. 18. Залежність напівширини характеристичної смуги (405 см$^{-1}$) від різниці іонних радіусів РЗМ для халькогенідів фаз Ce$_{0,5}$R'$_{1,5}$PbSi$_2$S$_8$ і Pr$_{1,5}$R'$_{0,5}$PbSi$_2$S$_8$ (R' – Tb, Y, Er)

На основі аналізу температурних залежностей оберненої магнітної сприйнятливості халькогенідів LaR'PbSi$_2$S$_8$ (R = Ce, Sm, Tb, Dy, Ho, Er), CeR'PbSi$_2$S$_8$ (R' = Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er) і PrR'PbSi$_2$S$_8$ (R' = Sm (рис. 19 (*а*)), Tb, Dy, Y, Ho, Er) встановлено, що останні є типовими прамагнетиками. Характер температурної залежності молярної магнітної сприйнятливості сульфіду LaYPbSi$_2$S$_8$ та залежність намагніченості від напруженості поля за температури 1,72 K (рис. 19 (*б*)) свідчать про його слабкий діамагнетизм.

Взаємодія халькогенідів R$_2$S$_3$, R'$_2$S$_3$, R"$_2$S$_3$, PbS і SiS$_2$ (R, R', R" – РЗМ) за температури 770 K вивчалась в межах системи La$_2$PbSi$_2$S$_8$ – Tb$_2$PbSi$_2$S$_8$ – Er$_2$PbSi$_2$S$_8$ (рис. 20). За результатами проведених досліджень встановлено, що вихідні компоненти зазначеної ситеми утворюють неперервні ряди твердих розчинів, із кристалічною структурою, що належить до структурного типу La$_2$PbSi$_2$S$_8$ (СП *hR*78; ПГ *R*-3*c*).

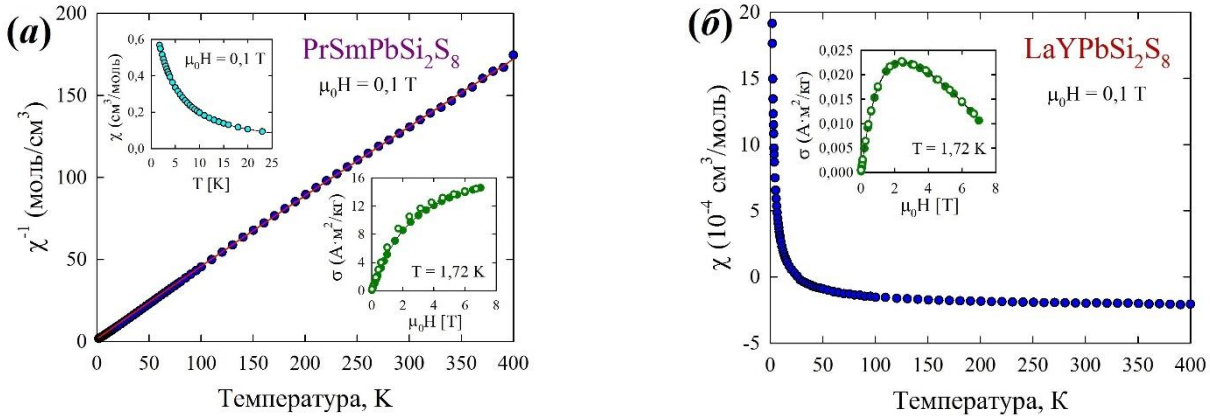


Рис. 19. (*а*) - Залежність значень оберненої магнітної сприйнятливості від температури для сульфіду $PrSmPbSi_2S_8$. (*б*) - Залежність значень магнітної сприйнятливості від температури сульфіду $LaYPbSi_2S_8$.

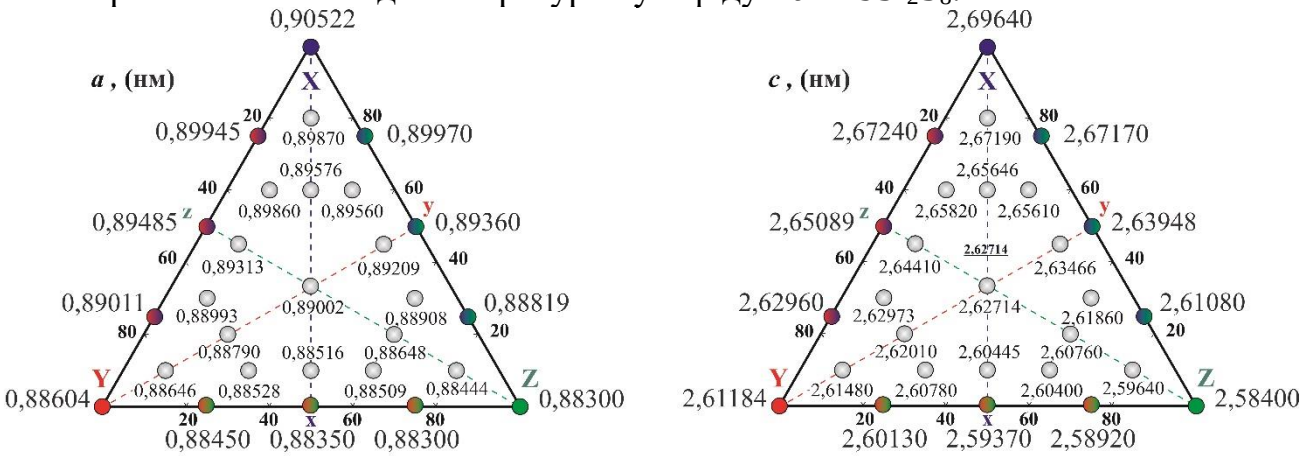


Рис. 20. Параметри *a* та *c* елементарних комірок у структурі сульфідів системи X – Y – Z (X – $La_2PbSi_2S_8$; Y – $Tb_2PbSi_2S_8$; Z – $Er_2PbSi_2S_8$)

Існування за температури 770 K неперервних рядів твердих розчинів $La_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ (R' – Y, Ho або Er), вихідними компонентами яких є сульфіди $Y_2PbSi_2S_8$ (0,5 **“$Y_4Si_3S_{12}$”** + 0,5 Pb_2SiS_4), $La_2PbSi_2S_8$ (0,5 **“$La_4Si_3S_{12}$”** + 0,5 Pb_2SiS_4), $Ho_2PbSi_2S_8$ (0,5 **“$Ho_4Si_3S_{12}$”** + 0,5 Pb_2SiS_4) і $Er_2PbSi_2S_8$ (0,5 **“$Er_4Si_3S_{12}$”** + 0,5 Pb_2SiS_4), вказує на можливість отримання сульфідів “$R_4Si_3S_{12}$” (R – La, Y, Ho, Er) за умови використання специфічних методів синтезу, наприклад методу високотемпературних газотранспортних реакцій.

У розділі 6 наведено результати вивчення взаємодії халькогенідів R_2Se_3, R'_2Se_3, $SiSe_2$ і SiSe у потрійних системах $YLaSe_3$ – $SiSe_2$ – SiSe **(a)** та $YPrSe_3$ – $SiSe_2$ – SiSe **(b)** за температури 770 K. 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 встановлено утворення селенідів $Y_{1,5}La_{1,5}Si^{IV}_{0,75}Si^{II}Se_7$ і $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si^{IV}_{0,75}Si^{II}Se_7$, кристалічна структура яких належить до структурного типу $Pr_3Si_{1,25}Se_7$ (СП *hP*23; ПГ $P6_3$).

На підставі аналізу результатів розрахунку кристалічної структури встановлено, що у структурі синтезованих селенідів (рис. 21 (для $Y_{1,5}La_{1,5}Si^{IV}_{0,75}Si^{II}Se_7$)) атоми статистичних сумішей (0,5 Y + 0,5 La) і (0,5 Y + 0,5 Pr), займаючи положення атомів празеодиму у сполуці $Pr_3Si_{1,25}Se_7$, координують по вісім атомів селену. Атоми Si

займають положення двох правильних систем точок 2*a* (Si(II), КЗП = 1,0) та 2*b* (Si(IV), КЗП = 0,75).

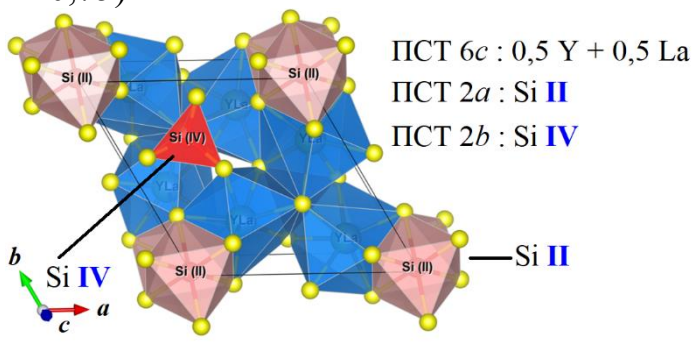


Рис. 21. Елементарна комірка та координаційне оточення атомів у структурі $Y_{1,5}La_{1,5}Si^{IV}_{0,75}Si^{II}Se_7$

Результати квантовохімічних розрахунків рівноважної просторової будови зарядово-стехіометричних молекулярних моделей окремих фрагментів кристалічної структури $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ додатково дають підстави стверджувати факт існування у структурі селенідів $Y_{1,5}La(Pr)_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ атомів силіцію із двома валентними станами (II і IV).

У **сьомому розділі** наведено результати вивчення взаємодії компоненттів у системах на основі халькогенідів R_2X_3, R'_2X_3 і GeX_2 (R, R' – РЗМ; X – S, Se).

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. 22). Взаємодія компонентів у цих системах за температури 770 К супроводжується утворенням твердих розчинів значної протяжності на основі тернарної сполуки $La_4Ge_3S_{12}$ (СТ *власний*, ПГ *R*-3*c*) та тетрарних халькогенідів $Er_{2,34}R_{0,66}Ge_{1,25}S_7$ (R – La, Ce і Pr), (СТ $Dy_3Ge_{1,25}S_7$; СП *hP*23; ПГ *P*6$_3$).

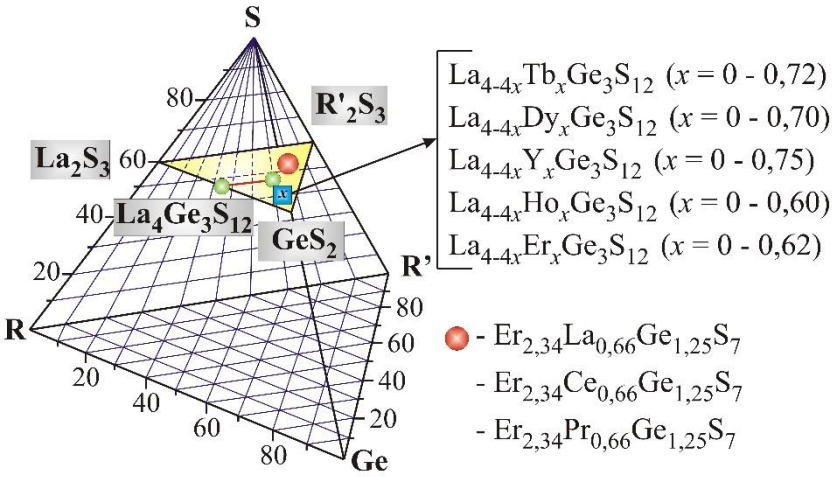


Рис. 22. Концентраційний тетраедр сульфідної системи R – R' – Ge – S (R – La; R' – Tb, Dy, Y, Ho, Er)

Взаємодію халькогенідів R_2X_3, R'_2X_3, і GeX_2 (X – S, Se) вивчено шляхом побудови ізотермічних перерізів діаграм стану систем $Y_2S_3 – La_2S_3 – GeS_2$ (рис. 22 *а*), $Y_2S_3 – Pr_2S_3 – GeS_2$ (рис. 22 *б*), $Er_2S_3 – La_2S_3 – GeS_2$ ((рис. 23 *а*), вивчалась частково) і $Er_2S_3 – Pr_2S_3 – GeS_2$ (рис. 23 *б*) за температури 770 К.

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 $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$. Селеновмісні системи характеризуються відсутністю тетрарних сполук.

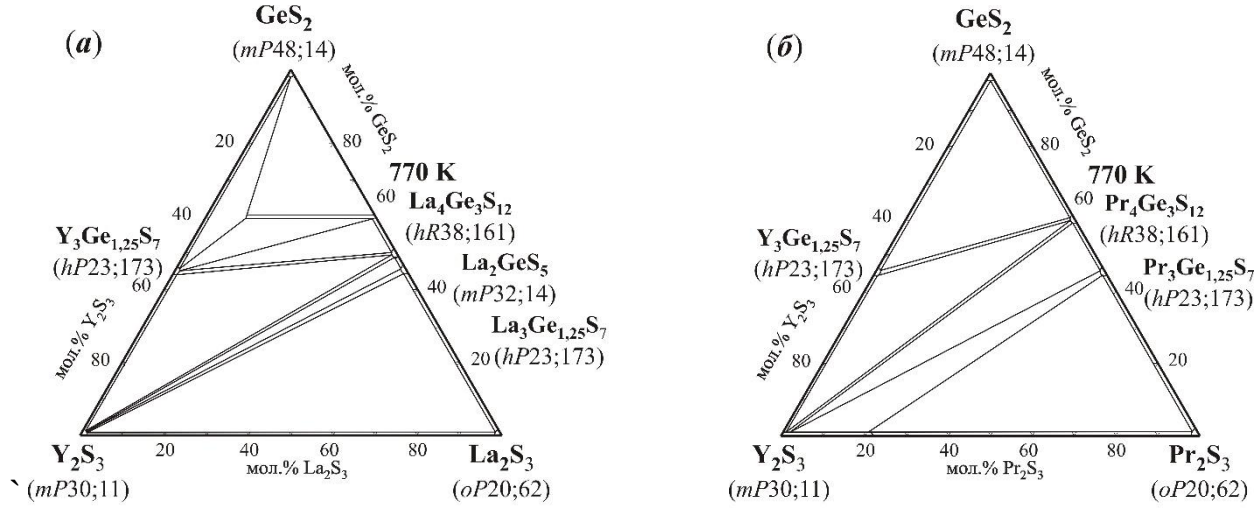


Рис. 23. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $Y_2S_3 – La_2S_3 – GeS_2$ (***а***), $Y_2S_3 – Pr_2S_3 – GeS_2$ (***б***)

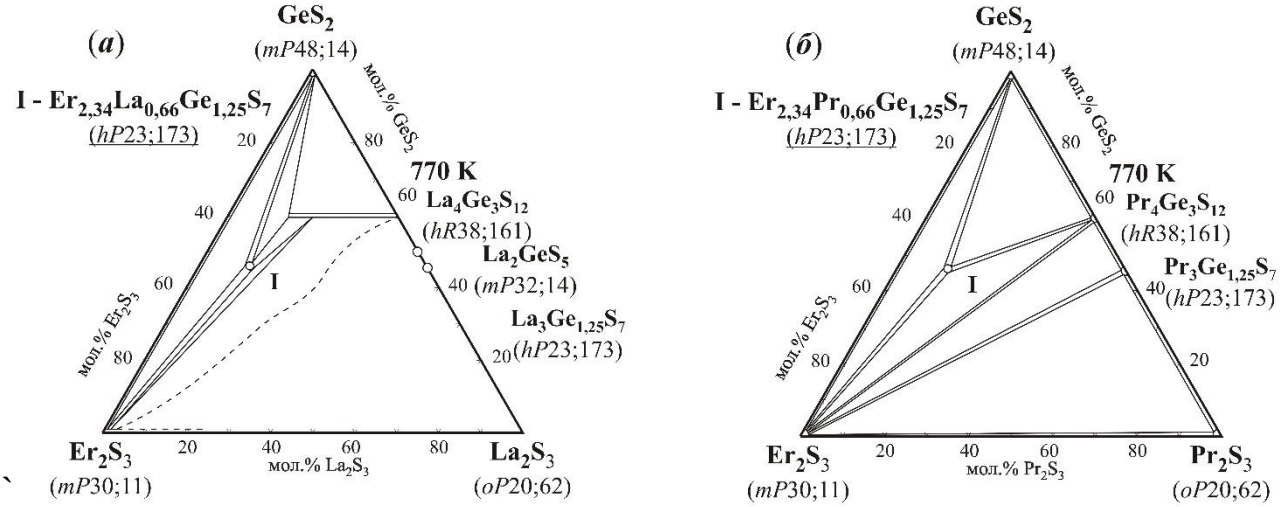


Рис. 24. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $Er_2S_3 – La_2S_3 – GeS_2$ (***а***), $Er_2S_3 – Pr_2S_3 – GeS_2$ (***б***)

З’ясовано, що тверді розчини $La_{4-4x}R'_xGe_3S_{12}$ утворюється шляхом заміщення атомів лантану атомами тербію, диспрозію, ітрію, гольмію та ербію з меншим радіусом. У їх структурі (рис. 25) ПСТ 6*a* і одна із ПСТ 18*b* заповнені атомами статистичних сумішей M1 (R + La) і M2 (La + R), відповідно.

Окремо слід відмітити, що 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.

Встановлено, що у структурах тетрарних сульфідів $Er_{2,34}La_{0,66}Ge_{1,25}S_7$, $Er_{2,34}Ce_{0,66}Ge_{1,25}S_7$ і $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,25}S_7$ (рис. 26) положення ПСТ 6*c* заповнені атомами статистичних сумішей M (0,78 Er + 0,22 La), M (0,78 Er + 0,22 Ce) та M (0,78 Er + 0,22 Pr), відповідно. Атоми германію заповнюють позиції ПСТ 2*a* (КЗП = 0,25) і 2*b*.

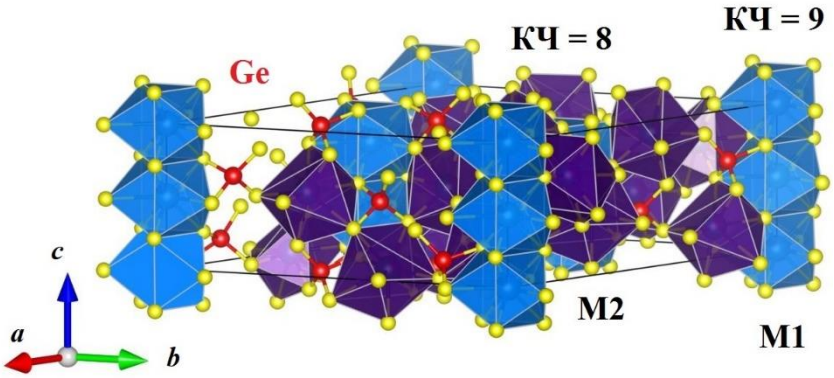


Рис. 25. Координаційні поліедри M1 – (0,80 Er + 0,20 La) та M2 – (0,65 La + 0,35 Er) у структурі сульфіду $La_{2,16}Er_{1,84}Ge_3S_{12}$

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. Для атомів Ge характерним є утворення двох видів поліедрів: тетраедрів і октаедрів. Октаедри [Ge2 6S] в напрямку осі *c* формують “колони” зі спільними гранями. Тетраедри [Ge1 4S] розташовані ізольовано один від одного, і з “блоками” із призм сполучаються однією вершиною та трьома ребрами.

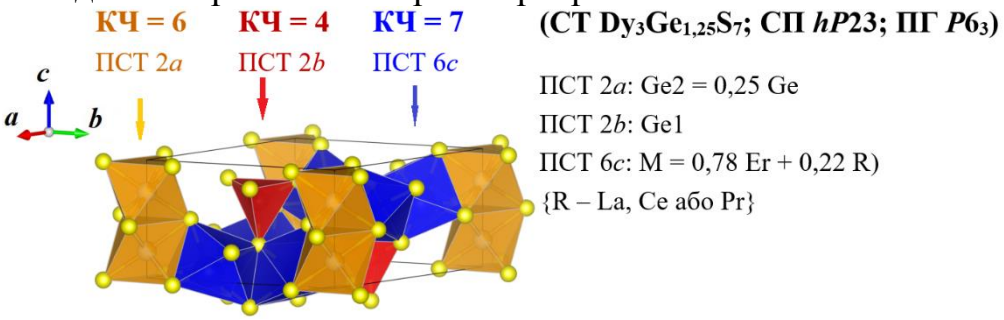


Рис. 26. Елементарна комірка та укладка поліедрів у структурах $Er_{2,34}R_{0,66}Ge_{1,25}S_7$

У восьмому розділі проаналізовано результати експериментальних досліджень та літературні дані, що стосуються кристалічної будови та взаємодії халькогенідів у системах: $R_2S_3 – MeS – SiS_2$ (R – РЗМ; Me – Co, Ni), $R_2S_3 – MeS – GeS_2$ (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni), $R_2S_3 – MeS – SnS_2$ (R – РЗМ; Me – Fe, Co, Ni) та $R_2X_3 – PbX – D^{IV}X_2$ (D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se).

Системи $R_2S_3 – MeS – SiS_2$ (R – РЗМ; Me – Co, Ni) характеризуються утворенням тетрарних сполук $R_3Me_{0,5}SiS_7$. У їх структурі атоми РЗМ займають положення правильної системи точок (ПСТ) 6*c* і мають найближче оточення із восьми атомів сульфуру, утворюючи тригональні призми із двома додатковими атомами. Атоми Co(Ni) є в положеннях ПСТ 2*a* (КЗП = 0,5). Ці атоми координують навколо себе по шість атомів сульфуру На рисунку 27 представлено графіки зміни середньої довжини зв’язку δ(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+}. 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 δ(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 $La_3Ni_{0,5}SiS_7$). Зростання середньої довжини зв’язку δ(R-S) спричинює зростання об’ємів поліедрів [R 8S] від 0,0408 $нм^3$ (для $Er_3Co_{0,5}SiS_7$) до 0,0462 $нм^3$ (для $La_3Co_{0,5}SiS_7$) та від 0,0401 $нм^3$ (для $Er_3Ni_{0,5}SiS_7$) до 0,0463 $нм^3$ (для $La_3Ni_{0,5}SiS_7$). Зростання середньої довжини зв’язку δ(R-S) також спричинює зростання

ефективного координаційного числа атома РЗМ. Особливо це чітко спостерігається для серії сполук $R_3Co_{0,5}SiS_7$ (R – РЗМ). Зростання ефективного координаційного числа від 7,26 (для $Er_3Co_{0,5}SiS_7$) до 7,64 (для $La_3Co_{0,5}SiS_7$) свідчить про зменшення поляризації зв'язків R-S. Для серії сполук $R_3Ni_{0,5}SiS_7$ (R – РЗМ) ефективне координаційне число зростає від від 7,29 (для $Er_3Ni_{0,5}SiS_7$) до 7,49 (для $La_3Ni_{0,5}SiS_7$).

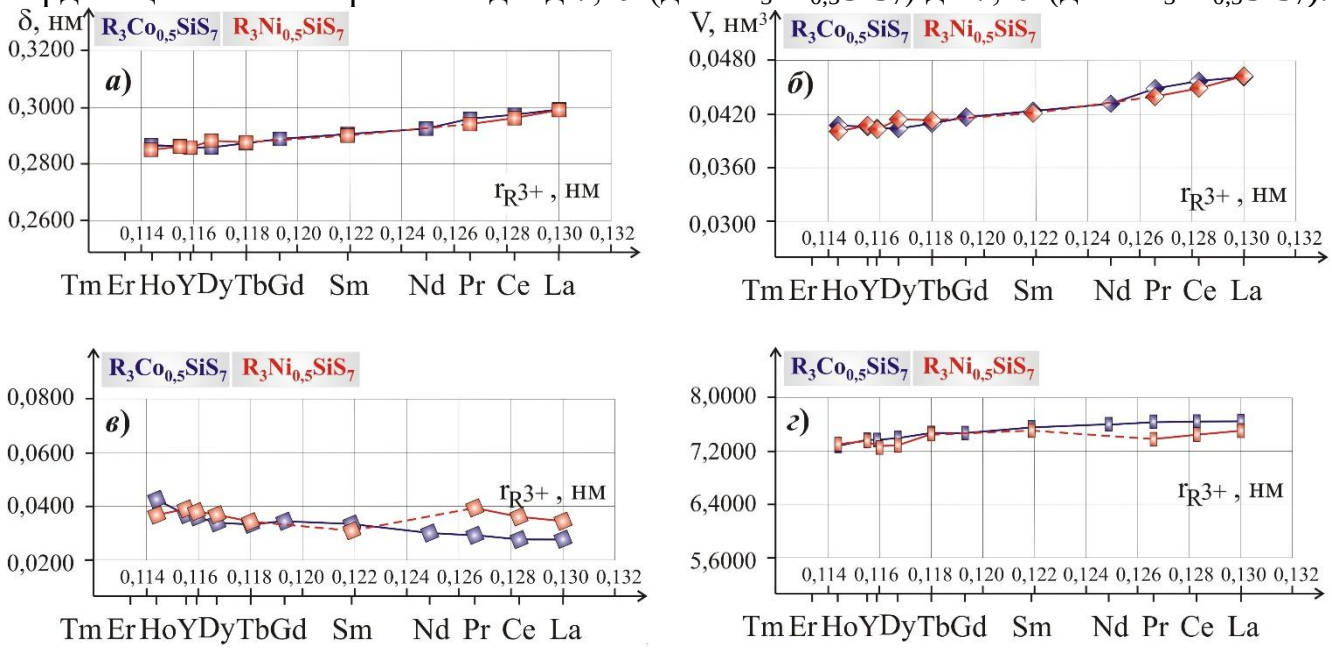


Рис. 27. Середня довжина зв'язку δ(R-S) (*а*), об'єми поліедрів [R 8S] (*б*), індекс спотворення поліедра [R 8S] (*в*), ефективне координаційне число РЗМ (*г*) у структурі сполук $R_3Co(Ni)_{0,5}SiS_7$ (R – РЗМ).

На рис. 28 представлено графіки, які відображають розподіл відстаней δ(R – S) в об'ємі поліедрів [R 8S], що формують структуру халькогенідів $R_3Me_{0,5}SiS_7$ (R – РЗМ; Me – Co, Ni). Аналіз довжин зв'язків δ(R-S) дає підстави стверджувати, що для частини із них величина δ(R-S) знаходиться в діапазоні між величинами δ(R-S), що розраховані як сума ковалентних радіусів та іонних радіусів. Величини $δ(R-S)_6$, $δ(R-S)_7$ і $δ(R-S)_8$ є значно більшими від суми іонних радіусів. Варто також відзначити, що величини $δ(R-S)_1$, $δ(R-S)_2$, $δ(R-S)_3$, $δ(R-S)_4$, $δ(R-S)_5$, $δ(R-S)_6$ і $δ(R-S)_7$ зі зменшенням радіуса $r(R^{3+})$ від лантану до ербію мають тенденцію до зменшення, $δ(R-S)_8$ – практично не змінюється.

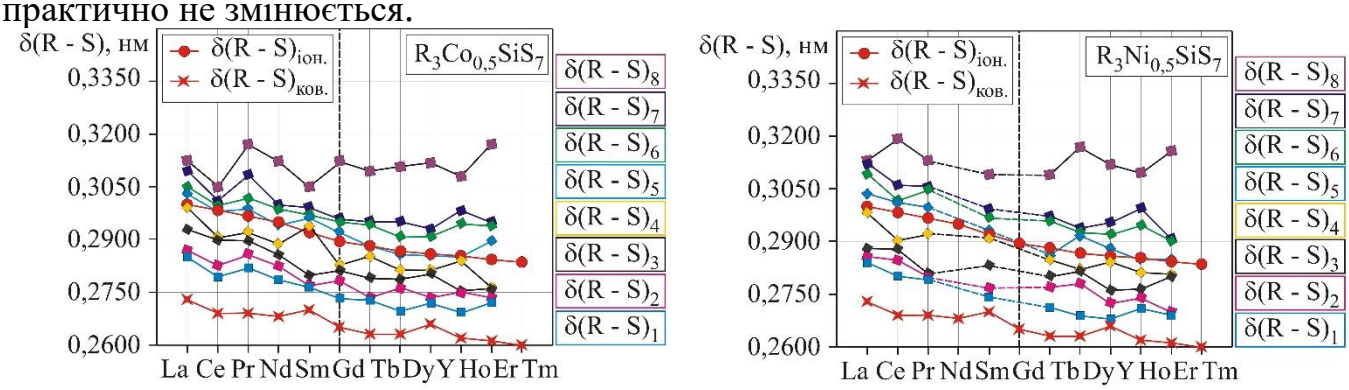


Рис. 28. Довжини зв'язків δ(R-S) у структурі сполук $R_3Me_{0,5}SiS_7$ (R – РЗМ; Me – Co, Ni)

Атоми Si у структурі сполук $R_3Me_{0,5}SiS_7$ займають ПСТ 2*b*, для них характерним є тетраедричне оточення. Ці тетраедри орієнтовані в напрямку осі *c*, ізольовані один

від одного та локалізовані в порожнинах, що утворені поліедрами [R 8S], (рис. 29). У тетраедрах [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 δ(Si-S3) є меншою, а довжина зв'язку δ(Si-S2) – більша, за довжину зв'язку δ(Si-S) для бінарної сполуки SiS_2 (СП *oI*12,72; ПГ *Ibam*). Середня довжина зв'язку $\delta(Si\text{-}S)_{сер.}$ є дещо меншою за довжину зв'язку δ(Si-S) = 0,221 нм, що обчислена, як сума ковалентних радіусів.

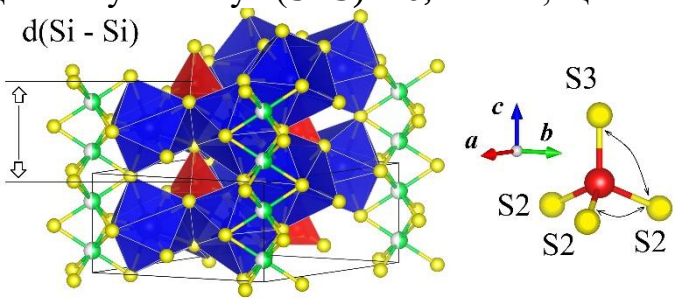


Рис. 29. Тетраедри [Si 4S] у структурі сполук $R_3Me_{0,5}SiS_7$ (R – РЗМ; Me – Co, Ni)

Зменшення довжини зв'язку δ(Si-S) відносно величини $\delta(Si\text{-}S)_{ков.}$ пов'язане з тим, що тетраедри [Si 4S] у структурах $R_3Me_{0,5}SiS_7$ локалізовані в порожнинах, що утворені тригональними призмами. У зв'язку з тим, що сумарна маса атомів РЗМ значно перевищує масу атомів Si, тетраедри [Si 4S] є "затиснутими" в утворених порожнинах.

Системи R_2S_3 – MeS – GeS_2 (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni) характеризуються утворенням тетрарних сполук $R_3Me_{0,5}GeS_7$. У структурі цих сполук, для кожної із досліджених серій, зі збільшенням радіуса іона R^{3+} (рис. 30), спостерігається монотонне зростання середньої довжини зв'язку δ(R-S) та об'ємів поліедрів [R 8S]. Зі збільшенням радіуса іона R^{3+} спостерігається монотонне зменшення індексу спотворення поліедрів [R 8S], а отже, як наслідок, зростання ефективних координаційних чисел атомів РЗМ.

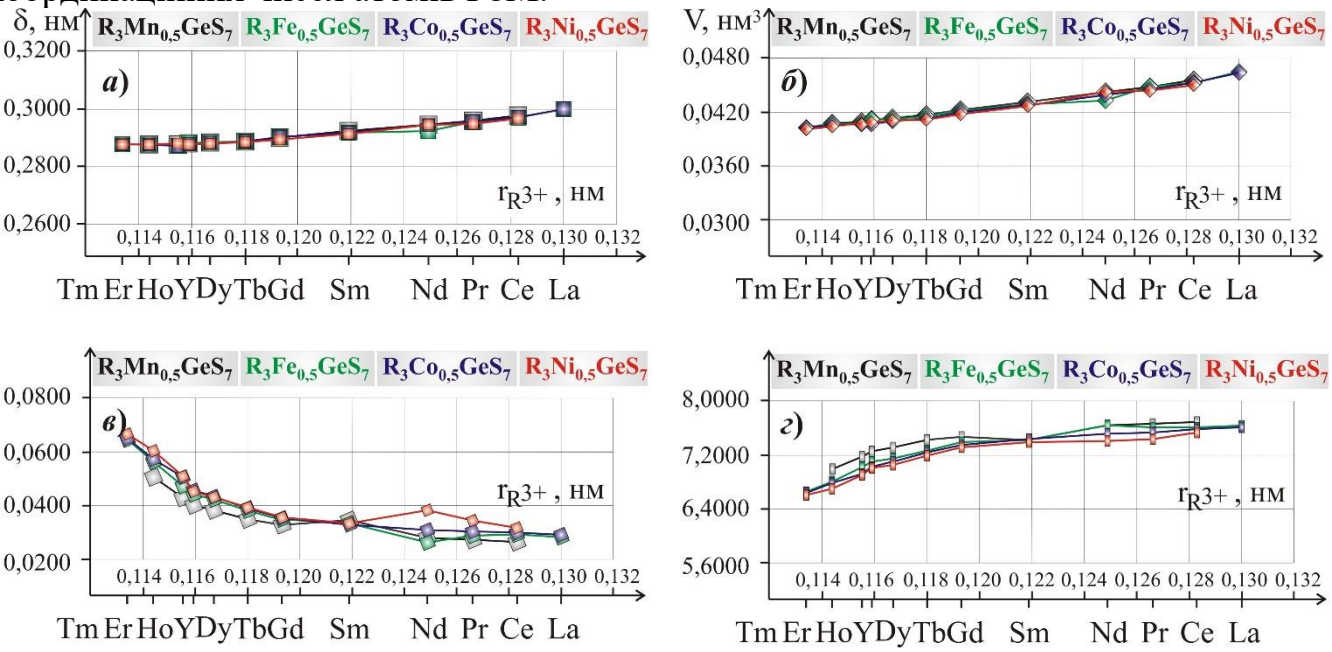


Рис. 30. Середня довжина зв'язку δ(R-S) (*а*), об'єми поліедрів [R 8S] (*б*), індекс спотворення поліедра [R 8S] (*в*), ефективне координаційне число РЗМ (*г*) у структурі сполук $R_3Mn(Fe, Co, Ni)_{0,5}SiS_7$ (R – РЗМ)

На рис. 31 представлено графіки, які відображають розподіл відстаней δ(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).

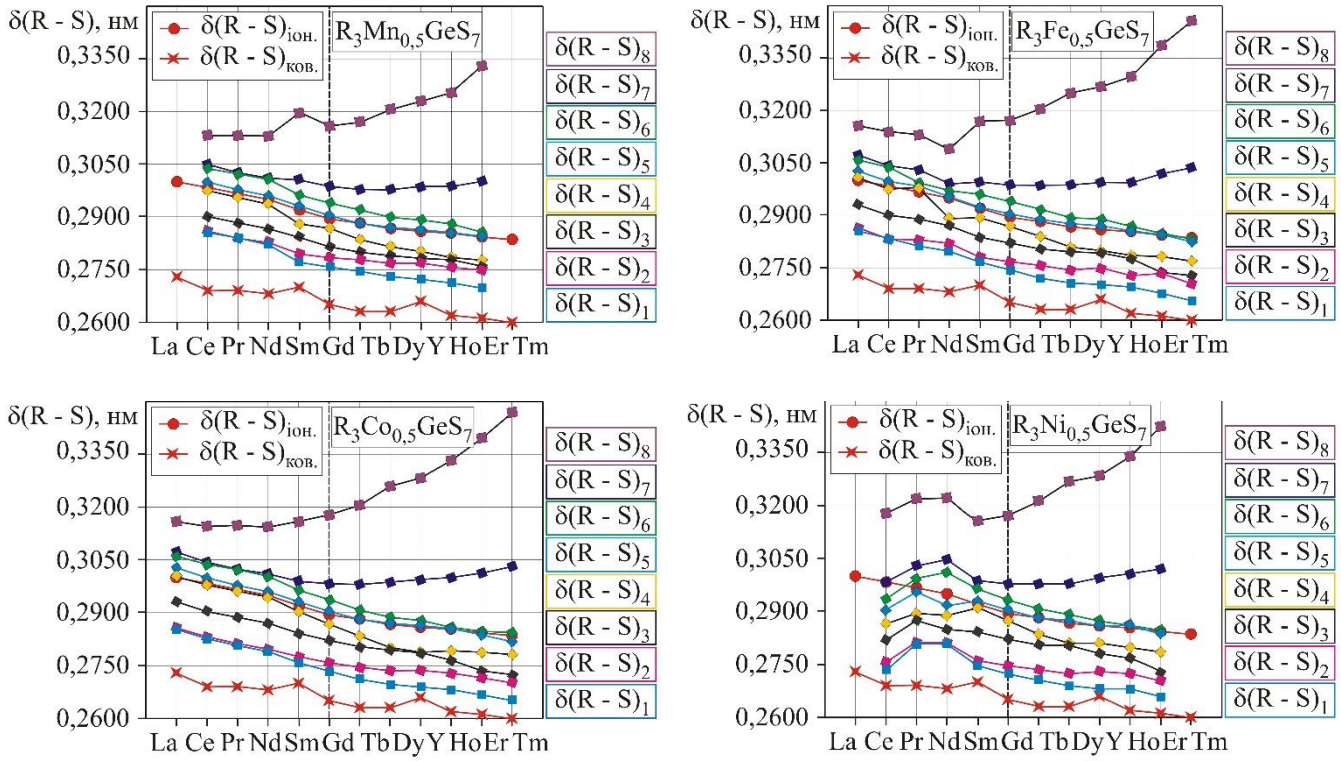


Рис. 31. Довжини зв'язків δ(R-S) у структурі сполук $R_3Me_{0,5}GeS_7$ (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni)

Для переважної більшості халькогенідів $R_3Me_{0,5}GeS_7$ експериментально визначені величини довжин зв'язків $\delta(R\text{-}S)_1$, $\delta(R\text{-}S)_2$, $\delta(R\text{-}S)_3$ і $\delta(R\text{-}S)_4$ знаходяться в діапазоні між довжиною зв'язку δ(R-S), що розрахована як сума ковалентних радіусів та іонних радіусів. Величини $\delta(R\text{-}S)_5$ є близькими до сум іонних радіусів. Величини $\delta(R\text{-}S)_6$, $\delta(R\text{-}S)_7$ та $\delta(R\text{-}S)_8$ є більшими за довжину зв'язку δ(R-S), що розрахована як сума іонних радіусів.

В германійвмісних халькогенідах $R_3Me_{0,5}GeS_7$ (Me – Mn, Fe, Co, Ni) із зменшенням радіуса $r(R^{3+})$ від лантану до тулію, в порівнянні із силіційвмісними халькогенідами $R_3Me_{0,5}SiS_7$ (Me – Co, Ni), спостерігається зростання величини $\delta(R\text{-}S)_8$. Варто зазначити, що значне зростання відстані $\delta(R\text{-}S)_8$ фіксується, починаючи із гадолінію. Зазначені закономірності пов'язані із внутрішньою періодичністю у заповненні електронами 4*f*-підрівня в атомах РЗМ.

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 $\delta(РЗМ\text{-}S)_{сер.}$ є практично однаковими: $\delta(La\text{-}S)_{сер.}$ = 0,2997 нм, $\delta(Ce\text{-}S)_{сер.}$ = 0,2969 нм, $\delta(S_m\text{-}S)_{сер.}$ = 0,2916 нм, $\delta(Gd\text{-}S)_{сер.}$ = 0,2900 нм, $\delta(Y\text{-}S)_{сер.}$ = 0,28825 нм. Разом з тим спостерігається значне зростання величини $\Delta = \delta(РЗМ\text{-}S)_8 - \delta(РЗМ\text{-}S)_1$.

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. За результатами розрахунків повної енергії катіонів лантану, церію, самарію, гадолінію та ітрію з різним координаційним оточенням (метод Хартрі-Фока з базисним набором SBKJC) встановлено, що 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 2*a* (КЗП = 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. 32).

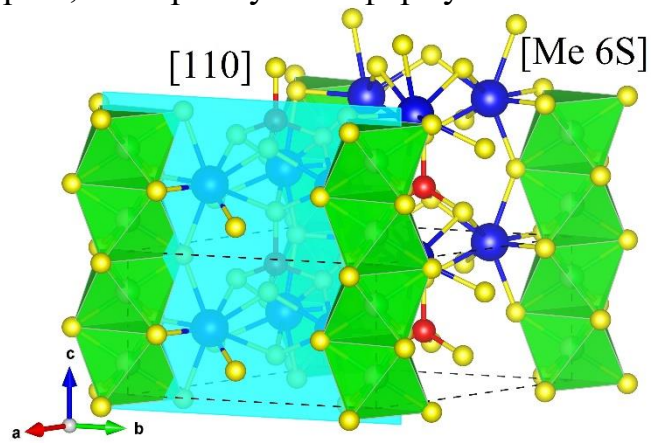


Рис. 32. Розташування октаедрів [Me 6S] у структурі сполук $R_3Me_{0,5}GeS_7$ (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni)

Оскільки ПСТ 2*a* 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.

В структурі октаедрів [Me 6S] можна виділити три відстані $\delta(Me\text{-}S)_{min}$ та три відстані $\delta(Me\text{-}S)_{max}$ (рис. 33). Експериментально визначені величини довжин зв'язків $\delta(Me\text{-}S)_{min}$ та $\delta(Me\text{-}S)_{max}$ є більшими за величину $\delta(Me\text{-}S)$, що розрахована, як сума іонних радіусів ($\delta(Mn\text{-}S)_{ion}$ = 0,251 нм; $\delta(Fe\text{-}S)_{ion}$ = 0,245 нм; $\delta(Co\text{-}S)_{ion}$ = 0,249 нм; $\delta(Ni\text{-}S)_{ion}$ = 0,253 нм). Для кожної із серій сполук $R_3Me_{0,5}GeS_7$ (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni) із зменшенням радіуса $r(R^{3+})$ спостерігається монотонне зменшення як відстані $\delta(Me\text{-}S)_{min}$ так і відстані $\delta(Me\text{-}S)_{max}$.

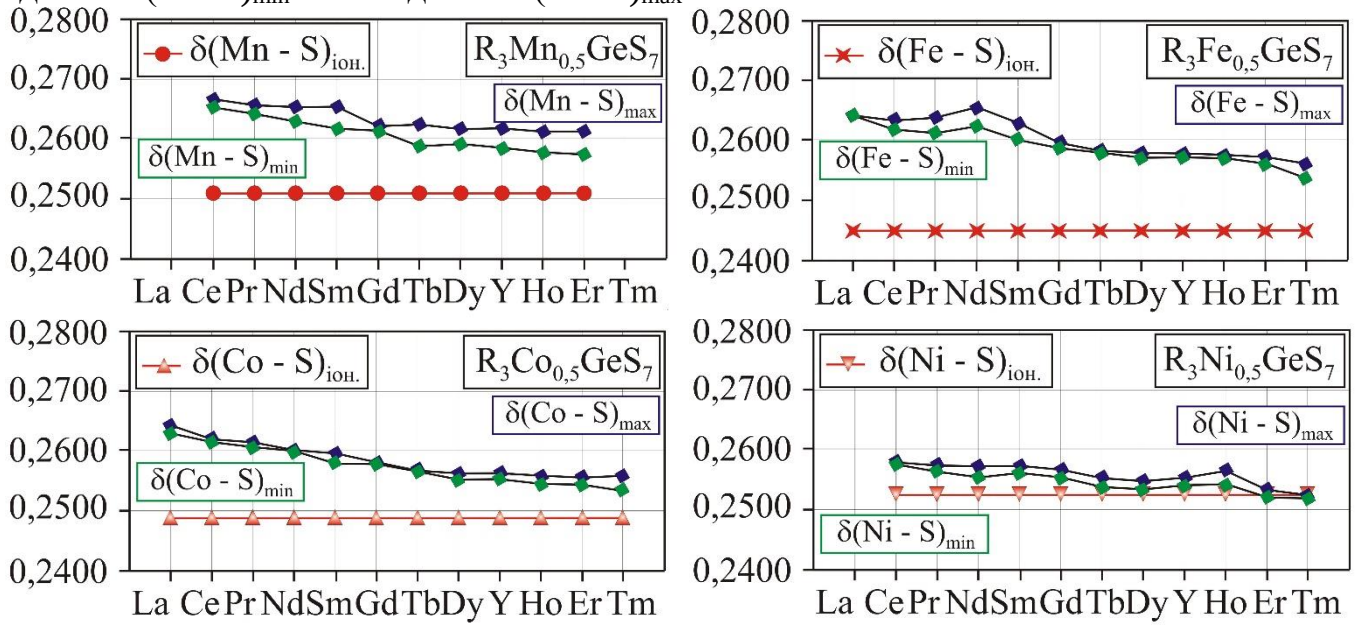


Рис. 33. Міжатомні віддалі δ(Me-S) у структурі халькогенідів $R_3Me_{0,5}GeS_7$ (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni)

Середня довжина зв'язку δ(Ge – S) у структурі сполук $R_3Mn_{0,5}GeS_7$, $R_3Fe_{0,5}GeS_7$, $R_3Co_{0,5}GeS_7$ та $R_3Ni_{0,5}GeS_7$ (КЧ(Ge) = 4) є співрозмірною із середньою довжиною зв'язку δ(Ge – S) у структурі бінарної сполуки GeS_2 (СП *mP*48,14; ПГ $P2_1/c$).

Характерною особливістю структури Sn-вмісних сполук $R_3Me_{0,5}SnS_7$ (R – РЗМ, Me – Fe, Co, Ni) є зменшення координаційного числа атомів РЗМ та утворення тригональних призм [R 7S]. Розподіл відстаней δ(R - S) в об'ємі поліедрів [R 7S] представлено на рис. 34.

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 δ(R - S), що розрахована як сума ковалентних радіусів та довжиною зв'язку δ(R - S), що розрахована як сума іонних радіусів. Величина $\delta(R - S)_6$ є близькою до суми іонних радіусів. Величина $\delta(R – S)_7$ є більшою за довжину зв'язку δ(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 $\delta(R - S)_7$.

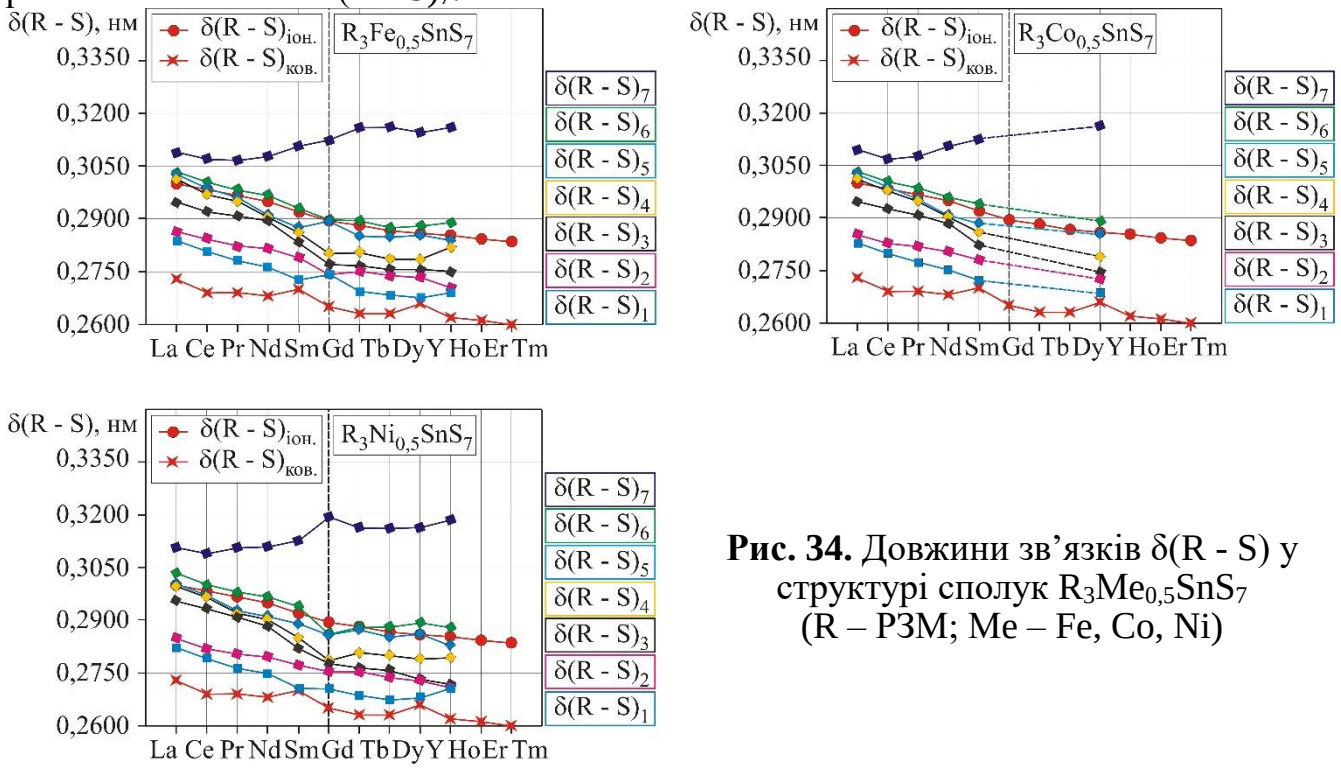


Рис. 34. Довжини зв'язків δ(R - S) у структурі сполук $R_3Me_{0,5}SnS_7$ (R – РЗМ; Me – Fe, Co, Ni)

Спотворення тетраедрів [Si 4S], [Ge 4S] і [Sn 4S] у структурі сполук $R_3Me_{0,5}D^{IV}S_7$ (R – РЗМ; D^{IV} – Si, Ge, Sn; Me – Mn, Fe, Co, Ni) 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.

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. 35 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).

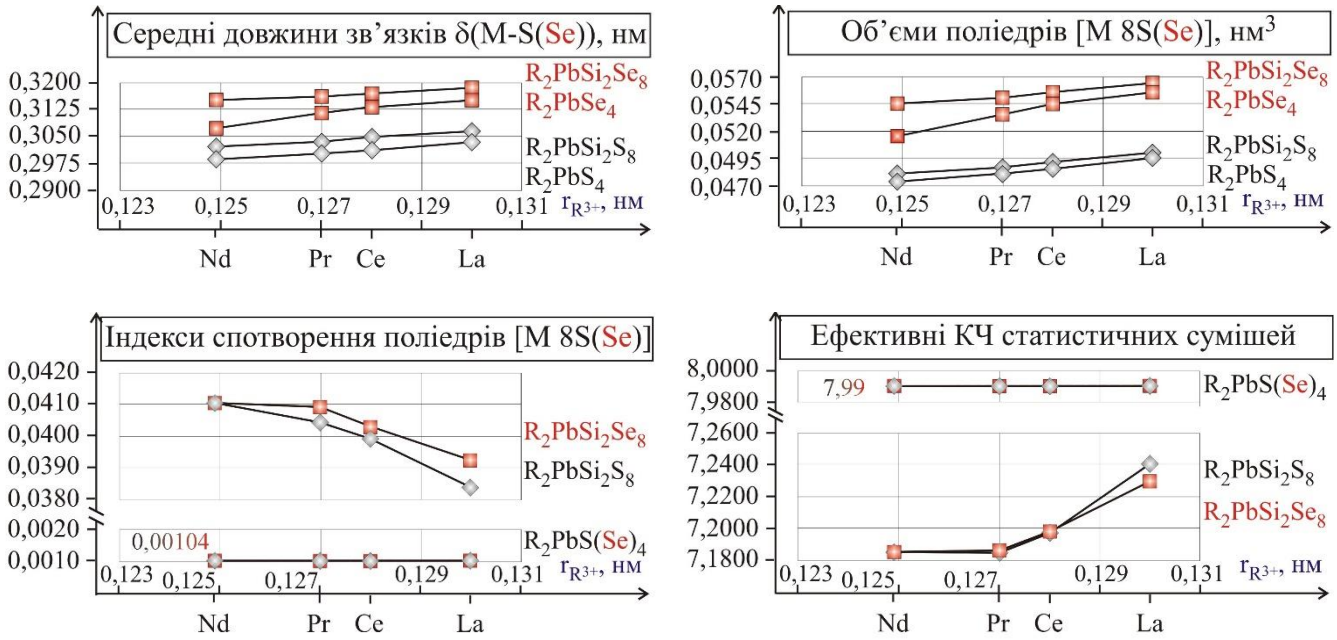


Рис. 35. Параметри координаційних поліедрів [M 8S(Se)] у структурі сполук $R_2PbS(Se)_4$ та $R_2PbSi_2S(Se)_8$ (M – 0,67 R + 0,33 Pb; R – La, Ce, Pr, Nd; X – S, Se)

Для поліедрів [M 8S] і [M 8Se] середні довжини зв'язків δ(M-S) і δ(M-Se) у структурі тетрарних сполук $La(Ce, Pr, Nd)_2PbSi_2S(Se)_8$ є більшими за середні довжини зв'язків δ(M-S) і δ(M-Se) у структурі сполук $La(Ce, Pr, Nd)_2PbS(Se)_4$. 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.

ВИСНОВКИ

1. Методами дифракції рентґенівського 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 $R_2S(Se)_3$ – $R'_2S(Se)_3$ – $GeS(Se)_2$ (R, R' – РЗМ) та побудовано 55 діаграм стану у вигляді ізотермічних перерізів за температури 770 K.
2. Синтезовано, рентґенівськими 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 – РЗМ; 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 18*e*) атомів Eu, а атоми Si – положення (ПСТ 12*c*) атомів As у структурі $Eu_3As_2S_8$.

4. Новий структурний тип $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (СП *oP*40, ПГ *Pmc*2_1; *a* = 0,39021(2) нм, *b* = 2,01003(8) нм, *c* = 1,15169(5) нм) є похідним від структури $Eu_5Sn_3S_{12}$ (СП *oP*40, ПГ *Pmc*2_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 2*a*) атомів Eu у структурі $Eu_5Sn_3S_{12}$, позиції решти атомів є ідентичними.
5. Тетрарні сульфіди $R_3Me_{0,5}D^{IV}S_7$ (R – РЗМ; 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 *oP*20; ПГ *Pnma*; КЧ$_R$ = 7 або 8) і R_2S_3 (R – Y, Ho, Er, Tm; СП *mP*30; ПГ *P*2_1/*m* КЧ$_R$ = 6 або 7). Тобто при формуванні структури тетрарних сульфідів $R_3Me_{0,5}D^{IV}S_7$ вирішальну роль відіграють катіонні поліедри утворені атоми РЗМ та сульфуру.
6. Проведений аналіз величин міжатомних віддалей δ(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 – РЗМ; 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 δ(R-S), що розрахована як сума іонних радіусів.
7. Розрахунок повної енергії зарядово-стехіометричних моделей розташування лігандів навколо атомів РЗМ (La, Ce, Sm, Gd, Y) за допомогою методу Хартрі-Фока показує, що координаційні поліедри [R (7+1)S] мають енергетичну перевагу перед координаційними поліедрами [R 8S] у структурі сполук $R_3Co(Ni)_{0,5}SiS_7$, $R_3Mn(Fe, Co, Ni)_{0,5}GeS_7$.
8. Аналіз геометричних параметрів [Si 4S], [Ge 4S] і [Sn 4S] вказує на перспективу практичного використання сполук $R_3Me_{0,5}Si(Ge, Sn)S_7$ (R – РЗМ; 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 – РЗМ); 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 *oI*12; ПГ *Ibam*; КЧ$_{Si}$ = 4) або $SiSe_2$ (СП *oI*12; ПГ *Ibam*; КЧ$_{Si}$ = 4). Сполуки $R_2PbSi_2S(Se)_8$ (R – РЗМ) 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 – РЗМ); 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 *cF*8; ПГ *Fm*3-*m*; КЧ$_{Pb}$ = 6) і SnS_2 (СП *hP*3; ПГ *P*3-*m*1; КЧ$_{Sn}$ = 6). Тетрарні сульфіди $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ 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 *cF*8; ПГ *Fm*3-*m*; КЧ$_{Pb}$ = 6) і

$GeSe_2$ (СП *mP*48; ПГ $P2_1/c$; $КЧ_{Ge} = 4$). 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 *hR*38,161; ПГ *R*3*c*) 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, шо ці розчини утворюються шляхом ізоморфного заміщення атомів лантану атомами РЗМ з меншим радіусом.
13. Методами рентґеноструктурного 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 4*f*-підрівні.
15. Сполуки $R_3Mn_{0,5}GeS7$ (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 $Dy_3Mn_{0,5}GeS_7$, $Tb_3Fe_{0,5}GeS_7$, $Dy_3Fe_{0,5}GeS$, $Tm_3Fe_{0,5}GeS_7$, $Gd_3Co_{0,5}GeS_7$, $Gd_3Ni_{0,5}GeS_7$, $Dy_3Ni_{0,5}GeS_7$, $Er_3Ni_{0,5}GeS_7$ 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 ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ 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 ОВ*)**): синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг, отримання дифракційних масивів, опрацювання первинного варіанту статті).
2. Gulay L.D., Ruda I.P., **Marchuk O.V.**, Olekseyk 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 стуктури, 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). (***OB***: синтез сплавів для встановлення кристалічної стуктури, 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 стуктури 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 стуктури 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 стуктури 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 стуктури 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 стуктури 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, рентґенофазовий 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, рентґенофазовий 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 стуктури, 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 стуктури 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 стуктури 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 стуктури 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 $PrCuS_2$ – PbS – Pr_2S_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 $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy і Ho). *Вісник ВДУ, серія* "*Хімічні науки*". 2007, 13, 7-12; (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 $Y_2S(Se)_3$ – PbS(Se) – $SiS(Se)_2$ при 770 K. *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 $Sm(Er)_2Se_3$ – PbSe – $GeSe_2$ при температурі 770 K та кристалічна структура сполуки $Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$. *Наук. вісн. ВНУ, серія* "*Хімічні науки*". 2009, 24, 14-19; (фахове видання). (***OB***: синтез сплавів для встановлення фазових рівноваг та визначення кристалічнох структури, отримання дифракційних масивів, підготовка первинного рукопису статті).
19. Гулай Л.Д., **Марчук О.В.** Фазові рівноваги в системах $Sm(Ho)_2S_3$ – PbS – SnS_2 при температурі 770 K. *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 La_2X_3 – PbX – SiX_2 (X – S, Se) за температури 770 K. *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 K. *Наук. вісн. СНУ, серія "Хімічні науки"*. 2014, 20, 30-35; (фахове видання). (***ОВ***: 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). (***ОВ***: 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). (***ОВ***: 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). (***ОВ***: 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). (***ОВ***: постановка задачі, синтез селеніду для встановлення його кристалічної стуктури, 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). (***ОВ***: 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). (***ОВ***: 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). (***ОВ***: 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). (***ОВ***: 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). (***ОВ***: 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). (***ОВ***: 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). (***ОВ***: 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 CoS – Er_2S_3 – 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 PbS – Pr_2S_3 – 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 NiS – La_2S_3 – 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 NiS – La_2S_3 – 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 $Dy_3Co(Ni)_{0,5}SiS_7$. *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) C 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. (***ОВ*:** 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). (***ОВ***: 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*)). (***ОВ***: 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*)). (***ОВ***: 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*).
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. 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. (*усна доповідь*).
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. 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. (*усна доповідь*).
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*).
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. ІІ 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*).
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 метеріали*" : 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*).

48. Середа 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*). ***О***
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*).
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).
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*).
52. **Marchuk O.V.**, Gulay L.D. Investigation of the $Re_2X_3 – PbX – GeX_2$ (Re – rare earth, X – S, Se) systems. Coll. ab. of the XI Intern. conf. on Crystal Chem. of Intermet. comp. Lviv. Ukraine (30 May-2 June 2010). Ivan Franko National University of Lviv. 2010. P.51. (*стендова доповідь*).
53. **Марчук О.В.**, Руда І.П., Гулай Л.Д. Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук в квазіпотрійних системах $La_2X_3 – PbX – D^{IV}X_2$ (D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se). "*Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та метеріали*" : 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*).
54. Daszkievicz M., **Marchuk O.**, Gulay L. Crystal structure of $Ce_6Si_4Se_{17}$. *52st Polish Crystallographic Meeting* : coll. ab. (Wrocław (Poland). 24-26 czerwca, 2010). A.79. (*заочна участь*).
55. **Марчук О.**, Гулай Л., Дашкевич М. Кристалічна структура сполук $R_3Mn_{0,5}GeS_7$. "*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*).
56. **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Блашко Н.М. Фазові рівноваги в системі $PbS – GeS_2 – Pr_2S_3$ 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. (*усна доповідь*).
57. **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. (*усна доповідь*).

58. Смітюх О.В., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Взаємодія компонентів у системі CoS – Er_2S_3 – SiS_2. “Сучасні напрями теоретичних та прикладних досліджень 2013” : Зб. наук. праць SWorld. Мат. межнародної наук.-практ. конф. Вип. 1., Том 42. Одеса: Купрієнко, 2013. С.59-61. (*заочна участь*).
59. Блашко Н.М., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Система CoS – Pr_2S_3 – GeS_2 за температури 770 К. “Сучасні напрями теоретичних та прикладних досліджень 2013” : Зб. наук. праць SWorld. Мат. межнародної наук.-практ. конф. Вип. 1., Том 42. Одеса: Купрієнко, 2013. С.55-57. (*заочна участь*).
60. 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. (*стендова доповідь*).
61. 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 Intermet. comp. Lviv. Ukraine (22-26 September 2013). Ivan Franko National University of Lviv. 2013. P.53. (*стендова доповідь*).
62. **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. (*заочна участь*).
63. Daszkievicz 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). A.47. (*стендова доповідь*).
64. **Марчук О.В.**, Шемет В.Я., Гулай Л.Д. Система Pr_2S_3 – PbS – 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*).
65. Pashynska Yu.O., Daszkiewicz M., **Marchuk O.V.**, Gulay L.D. Crystal structure of $Sm_3Fe_{0,5}SnS_7$. “*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. (*стендова доповідь*).
66. Козлинець В.С., **Марчук О.В.**, Олексеюк І.Д., Гулай Л.Д. Фазові рівноваги у системі Er_2S_3 – PbS – 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. (*стендова доповідь*).
67. 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. (*заочна участь*).
68. **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д., Михайловська О.А. Кристалічна структура сполуки $Ho_3Co_{0,5}SiS_7$. *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*).

69. **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. (*стендова доповідь*).
70. **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. (*стендова доповідь*).
71. Пашинська Ю.Ю., Дашкевич М., **Марчук О.В.**, Гулай Л.Д. Кристалічна структура сполуки $Y_3Fe_{0,5}SnS_7$. *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*).
72. Daszkievicz M., Pashynska Yu., **Marchuk O.**, Gulay L. Crystal structure of $Dy_3Fe_{0,5}SnS_7$. *56st Polish Crystallographic Meeting* : coll. ab. (Wrocław (Poland). 26-28 czerwca, 2014). B.54. (*заочна участь*).
73. Мельничук Х., **Марчук О.**, Дашкевич М., Гулай Л. Кристалічна структура сполуки $Sm_3Ni_{0,5}SnS_7$. "*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*).
74. 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. С.14-16. (*заочна участь*).
75. 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). B.64. (*заочна участь*).
76. 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 І. (25-26 листопада 2015 р). Тернопіль : ТНТУ, 2015. С.63. (*заочна участь*).
77. Мельничук Х.О., **Марчук О.В.**, Олексеюк І.Д., Гулай Л.Д. Кристалічна структура сполуки $Ce_3Fe_{0,5}SnS_7$. *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*).
78. Мельничук Х.О., Олексеюк 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 І. (17-18 листопада 2016 р). Тернопіль : ТНТУ, 2016. С.18-19. (*заочна участь*).
79. Смітюх О.В., Савчук Р.М., **Марчук О.В.**, Олексеюк І.Д., Федорчук А.О. Кристалічна структура сполуки $Y^{3+}_{1,5}Pr^{3+}_{1,5}Si^{4+}_{0,75}Si^{2+}Se^{2-}_7$. *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*).
80. Смітюх О.В., Харкевич Л.М., **Марчук О.В.**, Олексеюк І.Д., Федорчук А.О. Кристалічна структура сполуки $Y^{3+}_{1,5}La^{3+}_{1,5}Si^{4+}_{0,75}Si^{2+}Se^{2-}_7$. 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*).

81. 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. (*заочна участь*).
82. 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 XVIII Міжнар. конф. студентів та аспірантів (17-19 травня 2017 р., м. Київ). КНУ імені Т. Шевченка, 2017. 182 с. (*заочна участь*).
83. 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. (*стендова доповідь*).
84. 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. (*стендова доповідь*).
85. 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. (*стендова доповідь*).
86. Daszkiewicz M., Smitiukh O., **Marchuk O.**, Gulay L. Crystal structure of $Er_{2,355}La_{0,645}Ge_{1,285}S_7$. 59*st* *Polish Crystallographic Meeting* : coll. ab. (Wroclaw (Poland). 28-30 czerwca, 2017). A77. (заочна участь).
87. **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. (*заочна участь*).
88. Смітюх О.В., **Марчук О.В.**, Олексеюк І.Д. Кристалічна структура $Er_{2,34}R_{0,65}Ge_{1,28}S_7$ (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*).
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*).
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*).
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*).

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*).
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*).
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*).
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*).
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*).
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*).
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*).
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*).
100. **Марчук О.В.**, Мельничук Х.О., Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д., Дашкевич М. Кристалічна структура $LaRPbSi_2S_8$ (R = Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er). *Актуальні проблеми фундаментальних наук* : матер. III Міжнар. наук. конф. Луцьк – Світязь (1-5 червня 2019 р.). Луцьк : Вежа - Друк, 2019. 304 с. (*стендова доповідь*).
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*).

102. Melnychuk Kh., Daszkievicz 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*).
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 Intermet. comp. Lviv. Ukraine (22-26 September 2019). Ivan Franko National University of Lviv. 2019. P.73. (*заочна участь*).
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 Intermet. comp. Lviv. Ukraine (22-26 September 2019). Ivan Franko National University of Lviv. 2019. P.113. (*заочна участь*).
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*).
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*).

АНОТАЦІЯ

Марчук О.В. Халькогеніди *p*(Si, Ge, Sn, Pb), *d*(Mn, Fe, Co, Ni) та *f*(РЗМ) 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*(Si, Ge, Sn, Pb), *d*(Mn, Fe, Co, Ni) та *f*(РЗМ) 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. Рентґенівськими методами монокристала та порошку вивчено кристалічну структуру понад 140 халькогенідів. Системи R_2S_3 – MeS – $Si(Ge, Sn)S_2$ (Me – Mn, Fe, Co, Ni) характеризуються утворенням тетрарних сполук $R_3Me_{0,5}Si(Ge, Sn)S_7$ (СТ $La_3Mn_{0,5}SiS_7$). Тетрарні сполуки $R_2PbSi_2S(Se)_8$ (СТ $La_2PbSi_2S_8$) утворюються в системах $R_2S(Se)_3$ – PbS(Se) – $SiS(Se)_2$ при співвідношенні вихідних компонентів 1 : 1 : 2. Системи R_2Se_3 – PbSe – $GeSe_2$ характеризуються утворенням тетрарних селенідів

$R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (СТ *власний*). У системах R_2S_3 – PbS – SnS_2 встановлено існування сполук $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (СТ $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$; ПГ $Pmc2_1$). Взаємодія сульфідів R_2S_3 (R – РЗМ), R'_2S_3 (R' – РЗМ), PbS і SiS_2 вивчена в межах концентраційних трикутників $R_4Si_3S_{12}$ – $R'_4Si_3S_{12}$ – Pb_2SiS_4, що характеризуються утворенням неперервних рядів тердих розчинів $La(Ce, Pr)_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ (x = 0 - 2,0; R' – РЗМ), (СТ $La_2PbSi_2S_8$ (ПГ *R*-3*c*)). Для систем $YLa(Pr)Se_3$ – $SiSe_2$ – SiSe характерним є утворення селенідів $Y_{1,5}La(Pr)_{1,5}Si^{IV}_{0,75}Si^{II}Se_7$. 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, тетрарні сполуки, складні халькогеніди, кристалічна структура, тверді розчини, магнітна сприйнятливість, 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.) *hP*24; 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-3*c*; P.S. *hR*78) 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 SiS_2 or $SiSe_2$ chalcogenide (P.S. *oI*12; S.G. *Ibam*; C.N. (Si) = 4).

The R_2S_3 – PbS – GeS_2 and R_2Se_3 – PbSe – $GeSe_2$ systems are characterized by the formation of quaternary selenides $R_{1.32}Pb_{1.68}Ge_{1.67}Se_7$ ($Y_{1.32}Pb_{1.68}Ge_{1.67}Se_7$ S.T., P.S. *hP*23; S.G. $P6_3$). The $R_{1.32}Pb_{1.68}Ge_{1.67}Se_7$ selenides are formed in the concentration triangles R_2Se_3 – PbSe – $GeSe_2$ (16 mol. % R_2Se_3; 42 mol. % PbSe; 42 mol. % $GeSe_2$) which are enriched in PbSe (P.S. *cF*8; S.G. *Fm*3-*m*; C.N.(Pb) = 6) and $GeSe_2$ selenides (P.S. *mP*48; S.G. $P2_1/c$; C.N.(Ge) = 4).

The existence of quaternary compounds $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (R – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, and Tm; $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$ S.T.; S.G. *Pmc*2_1) was established in the R_2S_3 – PbS – SnS_2 systems at 770 K. They form in the concentration triangles R_2S_3 – PbS – SnS_2 (14 mol. % R_2S_3; 42 mol. % PbS; 42 mol. % SnS_2), which are enriched in PbS (P.S. *cF*8; S.G. *Fm*3-*m*; C.N.(Pb) = 6) and SnS_2 sulfides (P.S. *hP*3; S.G. *P*3-*m*1; C.N.(Sn) = 6).

The interaction of sulfides R_2S_3 (R – La, Ce, Pr), R'_2S_3 (R' – Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er), PbS and SiS_2 was studied within the concentration triangles $R_4Si_3S_{12}$ – $R'_4Si_3S_{12}$ – Pb_2SiS_4. Chalcogenide systems $R_4Si_3S_{12}$ – $R'_4Si_3S_{12}$ – Pb_2SiS_4 feature the formation of continuous solid solution series (**a**), namely $La_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ (x = 0 – 2,0; R' = Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er), $Ce_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ (x = 0 – 2,0; R' = Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er) and $Pr_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ (x = 0 – 2,0 ; R' = Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er). The interaction of R_2S_3 (R – La, Tb, Er), PbS and SiS_2 sulfides was studied within the concentration triangle $La_2PbSi_2S_8$ – $Tb_2PbSi_2S_8$ – $Er_2PbSi_2S_8$. The system is characterized by unlimited solid solubility of components (**b**). The crystal structure of solid solutions (**a**) and (**b**) belongs to the $La_2PbSi_2S_8$ S.T., P.S. *hR*78; S.G. *R*-3*c*.

The formation of selenides $Y_{1.5}La_{1.5}Si^{IV}_{0.75}Si^{II}Se_7$ and $Y_{1.5}Pr_{1.5}Si^{IV}_{0.75}Si^{II}Se_7$ was established in the $YLaSe_3$ – $SiSe_2$ – SiSe (**c**) and $YPrSe_3$ – $SiSe_2$ – SiSe (**d**) systems at a component ratio 6 : 3 : 4. Systems (**c**) and (**d**) represent one of the possible sections of concentration tetrahedra Y_2Se_3 – La_2Se_3 – $SiSe_2$ – SiSe and Y_2Se_3 – Pr_2Se_3 – $SiSe_2$ – 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. *hP*23; 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. *hR*38; S.G. *R*3*c*). 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.