

Н.М. Блашко<sup>1</sup>, О.В. Марчук<sup>1</sup>, А.О. Федорчук<sup>2</sup>

## Кристалічна структура халькогенідів $R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$ (R – La, Ce, Pr та Tb)

<sup>1</sup>Волинський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк, Україна, [blashko.nazarii@vnu.edu.ua](mailto:blashko.nazarii@vnu.edu.ua)

<sup>2</sup>Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького, Львів, Україна, [ft@ua.fm](mailto:ft@ua.fm)

У роботі представлено результати дослідження кристалічної структури халькогенідів складу  $R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  (R = La, Ce, Pr та Tb) як перспективних матеріалів, що прогнозовано володіють цікавими нелінійно-оптичними та електричними властивостями. Синтез зразків стехіометричного складу, загальною масою один грам кожен, отримано сплавленням простих речовин у вакуумованих кварцевих контейнерах до залишкового тиску  $10^{-2}$  Па за максимальної температури синтезу 1100 °С. Кристалічна структура халькогенідів  $La_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  (A)  $\{a = 10.1884(6) \text{ \AA}, c = 6.0515(4) \text{ \AA}, R_I = 0.0940, R_P = 0.2503\}$ ,  $Ce_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  (B)  $\{a = 10.0864(4) \text{ \AA}, c = 6.0440(3) \text{ \AA}, R_I = 0.0695, R_P = 0.1935\}$ ,  $Pr_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  (C)  $\{a = 9.9853(3) \text{ \AA}, c = 6.0648(2) \text{ \AA}, R_I = 0.0730, R_P = 0.1777\}$  та  $Tb_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  (D)  $\{a = 9.6692(7) \text{ \AA}, c = 6.0799(5) \text{ \AA}, R_I = 0.0909, R_P = 0.2742\}$  вивчена рентгенівським методом порошку. Встановлено приналежність структури синтезованих фаз до гексагональної сингонії (структурний тип  $La_3CuSiS_7$ ; просторова група  $P6_3$ ; символ Пірсона  $hP24,173$ ). Складні халькогеніди (A), (B), (C) і (D) синтезовані на основі сульфідів  $R_3Ga_{1.67}S_7$  (R = La, Ce, Pr та Tb) шляхом заміщення атомів галію в правильній системі точок (ПСТ)  $2a$  атомами статистичних сумішей M1  $\{0.57(2) \text{ Ga} + 0.10(2) \text{ Fe}\}$ , M2  $\{0.56(1) \text{ Ga} + 0.10(2) \text{ Fe}\}$ , M3  $\{0.61(8) \text{ Ga} + 0.09(1) \text{ Fe}\}$  і M4  $\{0.57(2) \text{ Ga} + 0.10(2) \text{ Fe}\}$  відповідно. У структурі одержаних халькогенідів атоми рідкісноземельних елементів локалізовані в ПСТ  $6c$  і разом з атомами сульфуру формують тригональні призми, що мають один додатковий атом  $[R_3S_1S_2S_3]$ . Тригональні призми з одним додатковим атомом утворюють “блоки”  $3[R_7S]$ . У цих “блоках” тригональні призми між собою з’єднані ребрами. Атоми статистичних сумішей M1, M2, M3 і M4, що локалізовані в ПСТ  $2a$ , формують октаедри  $[M_1 6S_2]$ ,  $[M_2 6S_2]$ ,  $[M_3 6S_2]$  і  $[M_4 6S_2]$  відповідно. Ці октаедри між собою з’єднані гранями та в напрямку осі  $c$  утворюють колони. В ПСТ  $2b$  атоми Ga оточені чотирма атомами сульфуру  $[Ga_3S_1S_3]$ .

**Ключові слова:** кристалічна структура, рідкісноземельні елементи, халькогеніди, рентгенівський метод порошку, EDAX аналіз.

Подано до редакції 12.03.2024; прийнято до друку 11.10. 2024.

### Вступ

Досить перспективним напрямком розвитку сучасної хімічної технології та кристалохімії є дослідження халькогенідів у структурі яких наявні елементи родини лантаноїдів [1, 2]. Такі сполуки володіють цікавими оптичними [3], магнітними [4], термічними [5], електричними [6, 7] та іншими властивостями. Наявність у комірці атомів перехідних металів створює відповідну кристалохімічну

впорядкованість, у якій лантаноїди займають внутрішньо-об’ємні ПСТ [8, 9]. Такі халькогеніди кристалізуються в нецентросиметричній просторовій групі  $P6_3$  гексагональної сингонії та можуть володіти нелінійно- оптичними властивостями [10-14]. У роботі представлено результати дослідження кристалічної структури чотирьох халькогенідів  $La_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$ ,  $Ce_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$ ,  $Pr_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  та  $Tb_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  методом Рітвельда. Одним із завдань дослідження є отримання складних РЗМ-вмісних

халькогенідів з метою пошуку матеріалів з прогнозованими фізичними властивостями.

## I. Експериментальна частина

Синтез чотирьох сплавів, загальною масою один грам кожен, для дослідження кристалічної структури халькогенідів  $R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  ( $R = La, Ce, Pr$  та  $Tb$ ) проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99.99 мас. % в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Синтез у вакуумованих ( $10^{-2}$  Па) кварцевих контейнерах здійснювали згідно технологічного режиму: нагрів до температури 700 °С зі швидкістю 40 °С/год; витримка за температури 700 °С (10 годин); нагрів до температури 1100 °С зі швидкістю 12 °С/год; витримка за температури 1100 °С (2 години); охолодження до температури 500 °С зі швидкістю 6 °С/год; гомогенізуючий відпал за температури 500 °С (240 годин); гартування синтезованих зразків у воду за кімнатної температури без розгерметизації контейнерів.

Розрахунок основних параметрів структури синтезованих фаз проводили за дифрактограмами, що були одержані в межах  $2\theta = 10 - 100^\circ$  на рентгенівській установці ДРОН 4-13 з параметрами зйомки:  $CuK\alpha$ -випромінювання; крок сканування – 0,02°, експозиція у кожній точці – 10 с. Розрахунок кристалічної структури проведено методом Рітвельда (пакет програм WinCSD) [15]. Візуалізацію кристалічної структури виконано за допомогою програми VESTA 3.5.7 [16].

## II. Результати та їх обговорення

Сульфіді стехіометричного складу  $R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  ( $R = La, Ce, Pr$  та  $Tb$ ) синтезували на основі тернарних сполук  $R_3Ga_{1.6}S_7$  ( $R = La, Ce, Pr$  та  $Tb$ ) шляхом часткового заміщення атомів галію в ПСТ 2a атомами двовалентного феруму. Кристалографічні характеристики вихідних халькогенідів представлено в таблиці 1.

Таблиця 1.

Кристалографічні характеристики сполук  $R_3Ga_{1.6}S_7$  ( $R = La, Ce, Pr, Tb$ )

Сполука	Просторова група	Періоди комірки, Å			Література
		a	b	c	
$La_3Ga_{1.6}S_7$	$P6_3$	10.15	–	6.08	[17, 18]
$La_3Ga_{1.6}S_7$	$P6_3$	10.17	–	6.082	[19]
$Ce_3Ga_{1.6}S_7$	$P6_3$	10.03	–	6.08	[17, 18]
$Pr_3Ga_{1.6}S_7$	$P6_3$	9.94	–	6.08	[18]
$Tb_3Ga_{1.6}S_7$	$P6_3$	9.67	–	6.08	[18, 20]

Кристалічна структура сульфідів вивчалася рентгенівським методом порошку. Аналіз індексів Міллера  $hkl$  рефлексів та їх інтенсивностей вказує на приналежність структур синтезованих халькогенідів до структурного типу  $La_3CuSiS_7$  [21]. У таблицях 2 і 3

наведено умови проведеного експерименту та кристалографічні характеристики структури синтезованих халькогенідів.

Спостережувані, розраховані та різниці між ними дифрактограми халькогенідів  $R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  ( $R = La, Ce, Pr$  та  $Tb$ ) представлено на рисунку 1.

Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів у структурах синтезованих халькогенідів (таблиця 4) призвело до відносно задовільних значень  $R$ -факторів.

Елементарну комірку та координаційні поліедри [R 7S], [M 6S] і [Ga 4S] у структурі синтезованих сульфідів зображено на рисунку 2.

Кристалічна структура синтезованих сульфідів належить до гексагональної сингонії та сформована тригональними призмами [R 3S<sub>1</sub>3S<sub>2</sub>1S<sub>3</sub>] ( $R = La, Ce, Pr$  або  $Tb$ ). Атоми РЗМ, заселяючи ПСТ 6с, координують по сім атомів сульфуру. Тригональні призми з одним додатковим атомом утворюють “блоки” 3 [R 7S]. У цих “блоках” тригональні призми між собою з’єднані ребрами.

Для атомів статистичних сумішей M1–M4, що займають ПСТ 2a, характерною є октаедрична координація (КЧ = 6). Октаедри [M 6S<sub>2</sub>] мають спільні грані та в напрямку осі  $c$  утворюють колони.

Введення у структуру сульфідів  $La_3Ga_{1.6}S_7$  та  $Ce_3Ga_{1.6}S_7$  атомів двовалентного металу сприяє тому, що октаедри [M 6S<sub>2</sub>] стають більш симетричними в порівнянні з октаедрами [Ga 6S<sub>2</sub>]: у структурі  $La_3Ga_{1.6}S_7$   $\chi([Ga 6S_2] = 0.03891)$ , у структурі  $La_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$   $\chi([M 6S_2] = 0.02398)$ ; у структурі  $Ce_3Ga_{1.6}S_7$   $\chi([Ga 6S_2] = 0.03955)$ , у структурі  $Ce_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$   $\chi([M 6S_2] = 0.02379)$ .

Введення у структуру сульфідів  $Pr_3Ga_{1.6}S_7$  та  $Tb_3Ga_{1.6}S_7$  атомів двовалентного металу сприяє тому, що октаедри [M 6S<sub>2</sub>] стають менш симетричними в порівнянні з октаедрами [Ga 6S<sub>2</sub>]: у структурі  $Pr_3Ga_{1.6}S_7$   $\chi([Ga 6S_2] = 0.00845)$ , у структурі  $Pr_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$   $\chi([M 6S_2] = 0.04118)$ ; у структурі  $Tb_3Ga_{1.6}S_7$   $\chi([Ga 6S_2] = 0.00876)$ , у структурі  $Tb_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$   $\chi([M 6S_2] = 0.05194)$ .

Для атомів галію, що займають ПСТ 2b, характерною є тетраедрична координація (КЧ = 4). Тетраедри [Ga 4S] найбільш симетричні у структурі  $Pr_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  ( $\chi = 0.00759$ ), найменш симетричні у структурі  $La_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  ( $\chi = 0.03405$ ).

Вище зазначені закономірності у симетрії поліедрів, дозволяють стверджувати, що введенням у структуру РЗМ-вмісних халькогенідів атомів хімічних елементів різної природи, можна корегувати геометричні параметри поліедрів. А отже, синтезувати матеріали з наперед заданими кристалічною структурою та фізичними властивостями.

Розраховані параметри поліедрів у структурах халькогенідів  $R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  ( $R = La, Ce, Pr, Tb$ ) представлено у таблицях 5 і 6.

Використовуючи пакет програм WinCSD [15], розраховано міжатомні віддалі у структурі синтезованих халькогенідів.

Таблиця 2.

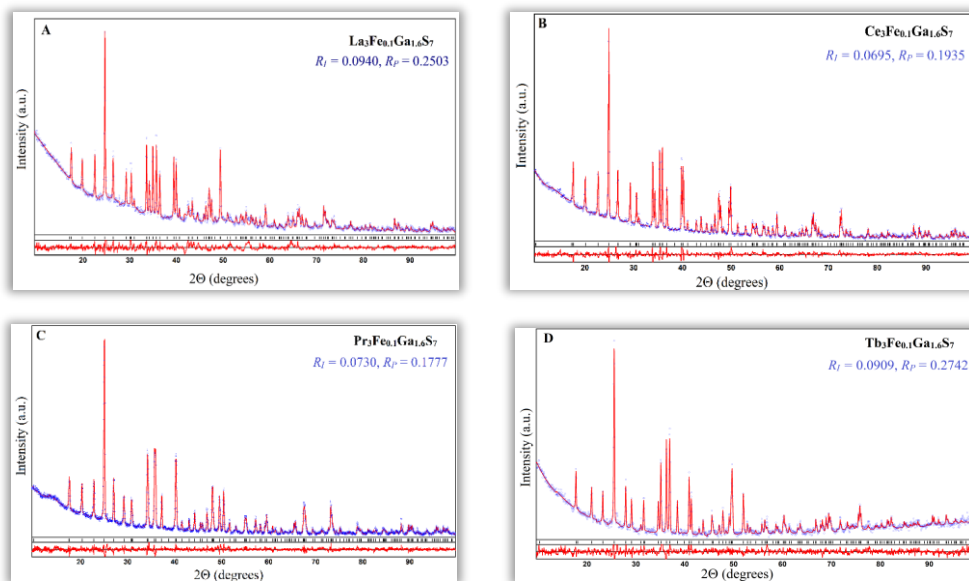
Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури халькогенідів  $R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  ( $R - La, Ce$ )

Параметри	$La_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$	$Ce_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$
Просторова група	$P6_3$ (173)	$P6_3$ (173)
$a$ , (Å)	10.1884(6)	10.0864(4)
$c$ , (Å)	6.0515(4)	6.0440(3)
Об'єм комірки (Å <sup>3</sup> )	544.0(1)	532.51(6)
Число атомів в комірни	23.3	23.3
Розрахована густина (г/см <sup>3</sup> )	4.6130(9)	4.7351(6)
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	1044.88	1104.07
Випромінювання та довжина хвилі (Å)	Cu 1.54185	
Дифрактометр	Дрон 4-13	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Програма для обрахунку	WinCSD	
Кількість атомних позицій	6	
Кількість вільних параметрів	19	
$2\theta$ та $\sin\theta/\lambda$ (макс.)	100.00; 0.496	100.05; 0.497
$R_I$	0.0940	0.0695
$R_P$	0.2503	0.1935
Фактор шкали	0.25030(5)	0.5262(3)

Таблиця 3.

Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури халькогенідів  $R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  ( $R - Pr, Tb$ )

Параметри	$Pr_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$	$Tb_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$
Просторова група	$P6_3$ (173)	$P6_3$ (173)
$a$ , (Å)	9.9853(3)	9.6692(7)
$c$ , (Å)	6.0648(2)	6.0799(5)
Об'єм комірки (Å <sup>3</sup> )	523.68(4)	492.3(1)
Число атомів в комірни	23.3	23.3
Розрахована густина (г/см <sup>3</sup> )	4.8462(4)	5.505(1)
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	1158.18	1174.46
Випромінювання та довжина хвилі (Å)	Cu 1.54185	
Дифрактометр	Дрон 4-13	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Програма для обрахунку	WinCSD	
Кількість атомних позицій	6	
Кількість вільних параметрів	19	
$2\theta$ та $\sin\theta/\lambda$ (макс.)	100.02; 0.497	100.00; 0.497
$R_I$	0.0730	0.0909
$R_P$	0.1777	0.2742
Фактор шкали	0.17824(0)	0.22804(2)

Рис. 1. Спостережувані, розраховані та різниці між ними дифрактограми халькогенідів:  $La_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  (A),  $Ce_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  (B),  $Pr_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  (C) та  $Tb_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  (D).

Таблиця 4.

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі халькогенідів  $R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$ , (R – La, Ce, Pr та Tb).

<b><math>La_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7</math></b>					
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{130} \times 10^2 (\text{Å}^2)$
La	6c	0.3746(3)	0.2324(3)	0.2224(11)	1.12(4)
Ga	2b	1/3	2/3	0.1399(15)	1.4(3)
M1	2a	0	0	0.00000	1.5(3)
S1	6c	0.507(2)	0.0985(12)	0.486(2)	0.9(3)
S2	6c	0.0888(11)	0.2303(11)	0.267(2)	0.7(3)
S3	2b	1/3	2/3	0.483(3)	1.1(5)
M1 – 0.57(2) Ga + 0.10(2) Fe					
<b><math>Ce_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7</math></b>					
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{130} \times 10^2 (\text{Å}^2)$
Ce	6c	0.3743(2)	0.2328(2)	0.2286(8)	0.62(4)
Ga	2b	1/3	2/3	0.1502(11)	0.3(2)
M2	2a	0	0	0.00000	0.9(3)
S1	6c	0.0912(9)	0.2435(9)	0.269(2)	0.3(2)
S2	6c	0.1519(13)	0.0925(11)	0.4982(15)	0.7(3)
S3	2b	1/3	2/3	0.518(3)	0.3(4)
M2 – 0.56(1) Ga + 0.10(2) Fe					
<b><math>Pr_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7</math></b>					
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{130} \times 10^2 (\text{Å}^2)$
Pr	6c	0.3742(2)	0.1453(2)	0.2345(5)	1.04(5)
Ga	2b	1/3	2/3	0.1568(6)	0.65(13)
M3	2a	0	0	0.018(2)	1.7(2)
S1	6c	0.1008(7)	0.5218(8)	0.0074(9)	0.9(3)
S2	6c	0.1470(7)	0.2394(6)	0.2969(9)	0.8(3)
S3	2b	1/3	2/3	0.5167(15)	0.6(3)
M3 – 0.61(8) Ga + 0.09(1) Fe					
<b><math>Tb_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7</math></b>					
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{130} \times 10^2 (\text{Å}^2)$
Tb	6c	0.3779(3)	0.2244(11)	0.2142(11)	1.06(6)
Ga	2b	1/3	2/3	0.1475(15)	0.7(3)
M4	2a	0	0	0.001(3)	1.3(4)
S1	6c	0.491(2)	0.074(2)	0.488(2)	1.4(3)
S2	6c	0.0944(14)	0.2620(13)	0.292(2)	1.0(4)
S3	2b	1/3	2/3	0.513(4)	0.6(5)
M4 – 0.57(2) Ga + 0.10(2) Fe					

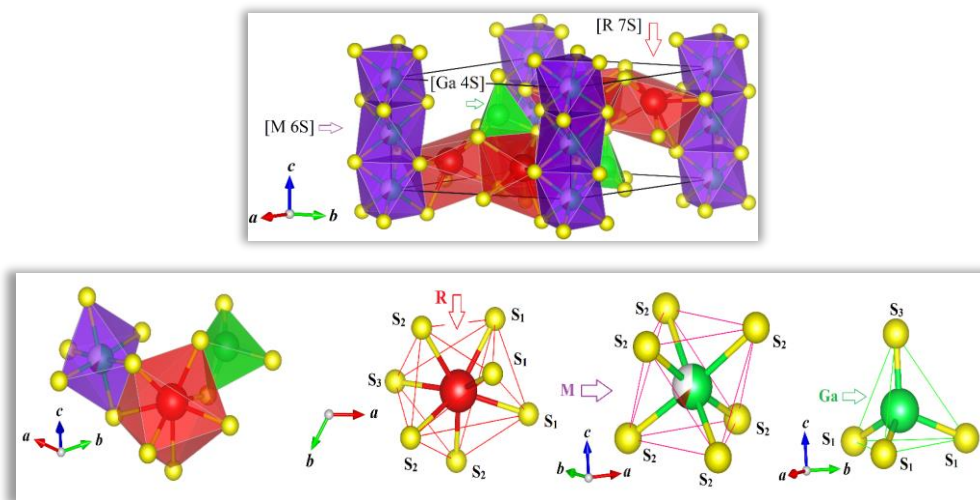


Рис. 2. Елементарна комірка та координаційне оточення поліедрів [R 7S], [M 6S] і [Ga 4S] у структурі  $R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  (R – La, Ce, Pr та Tb).

Таблиця 5.

Параметри поліедрів [La(Ce) 7S], [M 6S] та [Ga 4S] у структурі халькогенідів  $R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  ( $R - La, Ce$ )

Параметри	La <sub>3</sub> Fe <sub>0.1</sub> Ga <sub>1.6</sub> S <sub>7</sub>	Ce <sub>3</sub> Fe <sub>0.1</sub> Ga <sub>1.6</sub> S <sub>7</sub>
		[La(Ce) 3S <sub>1</sub> 3S <sub>2</sub> 1S <sub>3</sub> ]
$\delta(\text{La(Ce)} - \text{S}), \text{Å}$	2.834(19) – 3.040(13)	2.880(19) – 3.012(13)
$\delta(\text{La(Ce)} - \text{S})_{\text{сеп}}, \text{Å}$	2.9491	2.9265
Індекс дисторсії ( $\chi$ )	0.01628	0.01153
$V, \text{Å}^3$	35.5051	34.7442
КЧ / КЧ <sub>еф</sub>	7 / 6.87	7 / 6.95
	[M 6S <sub>2</sub> ]	
$\delta(\text{M} - \text{S}), \text{Å}$	2.486(11) – 2.609(11)	2.566(10) – 2.691(10)
$\delta(\text{M} - \text{S})_{\text{сеп}}, \text{Å}$	2.5475	2.6288
Індекс дисторсії ( $\chi$ )	0.02398	0.02379
$V, \text{Å}^3$	21.9801	24.1801
КЧ / КЧ <sub>еф</sub>	6 / 5.87	6 / 5.87
	[Ga 3S <sub>1</sub> 1S <sub>3</sub> ]	
$\delta(\text{Ga} - \text{S1}), \text{Å}$	2.11(3)	2.22(2)
$\delta(\text{Ga} - \text{S3}), \text{Å}$	2.318(11)	2.326(10)
$\delta(\text{Ga} - \text{S})_{\text{сеп}}, \text{Å}$	2.2663	2.3009
$\angle \text{S1} - \text{Ga} - \text{S3}, (^\circ)$	113.7(4)	113.3(4)
$\angle \text{S1} - \text{Ga} - \text{S1}, (^\circ)$	104.9(5)	105.4(4)
Індекс дисторсії ( $\chi$ )	0.03405	0.01668
$V, \text{Å}^3$	5.9359	6.2173
КЧ / КЧ <sub>еф</sub>	4 / 3.66	4 / 3.94

Таблиця 6.

Параметри поліедрів [Pr(Tb) 7S], [M 6S] та [Ga 4S] у структурі халькогенідів  $R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  ( $R - Pr, Tb$ )

Параметри	Pr <sub>3</sub> Fe <sub>0.1</sub> Ga <sub>1.6</sub> S <sub>7</sub>	Tb <sub>3</sub> Fe <sub>0.1</sub> Ga <sub>1.6</sub> S <sub>7</sub>
		[Pr(Tb) 3S <sub>1</sub> 3S <sub>2</sub> 1S <sub>3</sub> ]
$\delta(\text{Pr(Tb)} - \text{S}), \text{Å}$	2.829(8) – 3.046(6)	2.731(12) – 2.98(3)
$\delta(\text{Pr(Tb)} - \text{S})_{\text{сеп}}, \text{Å}$	2.9068	2.8180
Індекс дисторсії ( $\chi$ )	0.01369	0.03186
$V, \text{Å}^3$	34.2436	31.5331
КЧ / КЧ <sub>еф</sub>	7 / 6.89	7 / 6.68
	[M 6S <sub>2</sub> ]	
$\delta(\text{M} - \text{S}), \text{Å}$	2.478(9) – 2.690(10)	2.56(2) – 2.84(2)
$\delta(\text{M} - \text{S})_{\text{сеп}}, \text{Å}$	2.5840	2.7007
Індекс дисторсії ( $\chi$ )	0.04118	0.05194
$V, \text{Å}^3$	22.8827	26.0173
КЧ / КЧ <sub>еф</sub>	6 / 5.58	6 / 5.32
	[Ga 3S <sub>1</sub> 1S <sub>3</sub> ]	
$\delta(\text{Ga} - \text{S1}), \text{Å}$	2.179(13)	2.23(3)
$\delta(\text{Ga} - \text{S3}), \text{Å}$	2.224(7)	2.426(16)
$\delta(\text{Ga} - \text{S})_{\text{сеп}}, \text{Å}$	2.2126	2.3750
$\angle \text{S1} - \text{Ga} - \text{S3}, (^\circ)$	114.03(17)	113.5(4)
$\angle \text{S1} - \text{Ga} - \text{S1}, (^\circ)$	104.6(2)	105.5(5)
Індекс дисторсії ( $\chi$ )	0.00759	0.03154
$V, \text{Å}^3$	5.5103	6.8358
КЧ / КЧ <sub>еф</sub>	4 / 3.99	4 / 3.72

Із зменшенням величини  $r_{R^{3+}}$  спостерігаються певні закономірності.

У структурі  $La_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  (рис. 3) величина міжатомної віддалі  $\delta(\text{La} - \text{S})_1$  є середнім значенням між довжиною зв'язку  $\delta(\text{La} - \text{S})$ , що розрахована як сума ковалентних радіусів  $\delta(\text{La} - \text{S})_{\text{ков}}$  та іонних радіусів  $\delta(\text{La} - \text{S})_{\text{іон}}$ . [22].

Величини довжин зв'язків  $\delta(\text{La} - \text{S})_2$ ,  $\delta(\text{La} - \text{S})_3$  і  $\delta(\text{La} - \text{S})_4$  є співрозмірними із величиною  $\delta(\text{La} - \text{S})_{\text{іон}}$ .

Величини  $\delta(\text{La} - \text{S})_5$ ,  $\delta(\text{La} - \text{S})_6$  та  $\delta(\text{La} - \text{S})_7$  є більшими за довжину зв'язку  $\delta(\text{La} - \text{S})$ , що розрахована як сума іонних радіусів  $\delta(\text{La} - \text{S})_{\text{іон}}$ . У структурі  $Ce_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  величини довжин зв'язків  $\delta(\text{Ce} - \text{S})_{1-5}$  співрозмірні із величиною  $\delta(\text{Ce} - \text{S})_{\text{іон}}$ . Величини  $\delta(\text{Ce} - \text{S})_6$  і  $\delta(\text{Ce} - \text{S})_7$  є більшими за довжину зв'язку, що розрахована як сума іонних радіусів. У структурі  $Pr_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  спостерігається значне зростання віддалі  $\delta(\text{Pr} - \text{S})_7$  в порівнянні із

$\delta(\text{Pr} - \text{S})_{\text{іон.}}$ . Для  $\text{Tb}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$  експериментально визначені величини довжин зв'язків  $\delta(\text{Tb} - \text{S})_{1-5}$  знаходяться в діапазоні між довжиною зв'язку  $\delta(\text{Tb} - \text{S})$ , що розрахована як сума ковалентних радіусів  $\delta(\text{Tb} - \text{S})_{\text{ков.}}$  та іонних радіусів  $\delta(\text{Tb} - \text{S})_{\text{іон.}}$ . Величини  $\delta(\text{Tb} - \text{S})_6$  і  $\delta(\text{Tb} - \text{S})_7$  є більшими за довжину зв'язку, що розрахована як сума іонних радіусів.

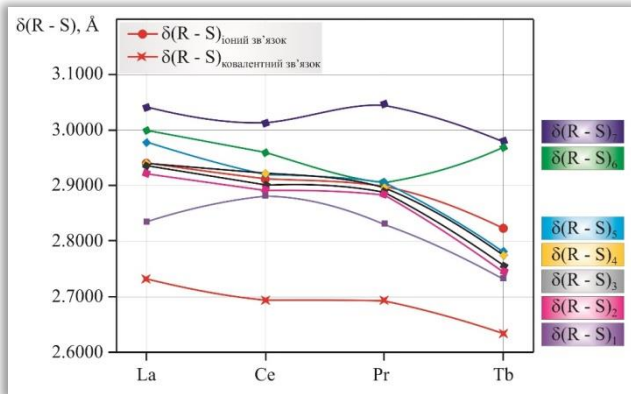


Рис. 3. Міжатомні віддалі та R – S у структурі  $\text{R}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$  (R – La, Ce, Pr та Tb).

Для серії халькогенідів  $\text{R}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$  із зменшенням радіуса іона  $\text{R}^{3+}$  параметр елементарної комірки  $a$  зменшується від 10.1884(6) (для  $\text{La}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ ) до 9.6692(7) Å (для  $\text{Tb}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ ); об'єм елементарної комірки зменшується від 544.0(1) (для  $\text{La}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ ) до 492.3(1) Å<sup>3</sup> (для  $\text{Tb}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ ). Така зміна параметрів елементарної комірки корелює із зменшенням об'ємів тригональних призм [R 7S] від 35.5051 Å<sup>3</sup> (у структурі  $\text{La}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ ) до 31.5331 Å<sup>3</sup> (у структурі  $\text{Tb}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ ).

Елементний склад халькогеніду  $\text{Pr}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$  було додатково оцінено за допомогою EDAX аналізу. Розраховані ат. % елементів Pr: 25.64, Fe: 0.86, Ga: 13.68, S: 59.83; знайдені ат. % Pr: 26.74 ± 4.70, Fe: 1.2 ± 0.17, Ga: 14.12 ± 1.34, S: 57.94 ± 3.12. Результати представлені на рисунку 4. Видно, що результати розрахунку структури та елементний аналіз добре узгоджуються між собою.

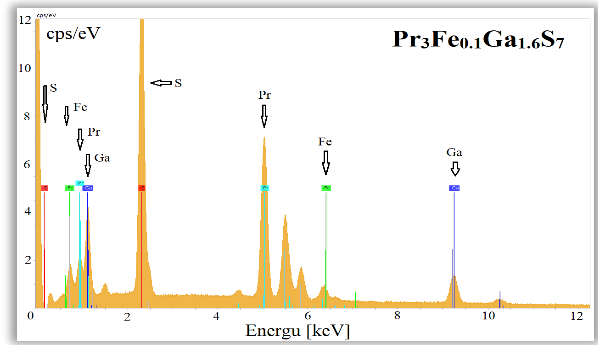


Рис. 4. EDAX спектр халькогеніду  $\text{Pr}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ .

## Висновки

Вперше синтезовано, рентгенівським методом порошку вивчено та проаналізовано кристалічну структуру чотирьох тетрарних халькогенідів  $\text{R}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$  (R – La, Ce, Pr та Tb). На основі аналізу масиву експериментально отриманих результатів встановлено, що ці фази кристалізуються у гексагональній сингонії (СТ  $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ ; ПГ  $P6_3$ ; СП  $hP24$ ) з параметрами елементарної комірки:  $a = 10.1884(6)$  Å,  $c = 6.0515(4)$  Å та  $V = 544.0(1)$  Å<sup>3</sup> (для  $\text{La}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ );  $a = 10.0864(4)$  Å,  $c = 6.0440(3)$  Å та  $V = 532.51(6)$  Å<sup>3</sup> (для  $\text{Ce}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ );  $a = 9.9853(3)$  Å,  $c = 6.0648(2)$  Å та  $V = 523.68(4)$  Å<sup>3</sup> (для  $\text{Pr}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ );  $a = 9.6692(7)$  Å,  $c = 6.0799(5)$  Å та  $V = 492.3(1)$  Å<sup>3</sup> (для  $\text{Tb}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ ).

З огляду на те, що для синтезованих халькогенідів характерною є нецетросиметрична структура, вони можуть бути використані як матеріали для дослідження їх нелінійно-оптичних та інших характеристик.

**Блашко Н.** – старший лаборант кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки;

**Марчук О.** – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки;

**Федорчук А.** – доктор хімічних наук, професор, професор кафедри біологічної і загальної хімії, Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Ґжицького.

- [1] Jean-Claude Bunzli, V.K. Pecharsky, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier Science Publishers B.V., 50, 480 (2016).
- [2] V.A. Starodub, *Ternary and quaternary chalcogenides of group IB elements*, Russ. Chem. Rev. 68, 10 (1999); <https://doi.org/10.1070/RC1999v068n10ABEH000480>.
- [3] B.J. Eggleton, B. Luther-Davies, K. Richardson, *Chalcogenide photonics*. *Nat. Photon.*, 5, 141 (2011); <https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.309>.
- [4] N.A. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press. Second edition, (2010); <https://doi.org/10.1017/CBO9780511781599>.
- [5] T.M. Tritt, *Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications*. Springer Science & Business Media., 105 (2005); <https://doi.org/10.1007/b136496>.
- [6] L. Fu, C.L. Kane, E.J. Mele, *Topological insulators in three dimensions*, *Phys. Rev. Lett.*, 98 (2007); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.106803>.

- [7] Y. Shi, C. Sturm, H. Kleinke, *Chalcogenides as thermoelectric materials*, J. Solid State Chem., 270, 273 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.049>.
- [8] L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, I.P. Ruda, O.V. Marchuk,  $La_2Pb(SiS_4)_2$ , Acta Cryst. C., 66, 3 (2010); <https://doi.org/10.1107/S0108270110000247>.
- [9] N.M. Blashko, O.V. Smitiukh, O.V. Marchuk, The crystal structure of  $La_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  and  $La_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  compounds, Physics and chemistry of solid state, 23(1) (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.96-100>.
- [10] A.K. Iyer, B.W. Rudyk, X. Lin, H. Singh, A.Z. Sharma, C.R. Wiebe, A. Mar, *Noncentrosymmetric rare-earth copper gallium chalcogenides  $RE_3CuGaCh_7$  ( $RE = La - Nd$ ;  $Ch = S, Se$ ): An unexpected combination*. J. Solid State Chem., 229, 150 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.05.016>.
- [11] A.K. Iyer, W. Yin, B.W. Rudyk, X. Lin, T. Nilges, A. Mar, *Metal ion displacements in noncentrosymmetric chalcogenides  $La_3Ga_{1.67}S_7$ ,  $La_3Ag_{0.6}GaCh_7$  ( $Ch = S, Se$ ) and  $La_3MGaSe_7$  ( $M = Zn, Cd$ )*. J. Solid State Chem., 243, 221 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.08.031>.
- [12] Y.F. Shi, Y.K. Chen, M.K. Chen, L.M. Wu, H. Lin, L.J. Zhou, L. Chen, *Strongest second harmonic generation in the polar  $R_3MTQ_7$  family: atomic distribution induced nonlinear optical cooperation*. Chem. Mater., 27, 1876 (2015); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00177>.
- [13] H.J. Zhao, *Syntheses, crystal structures, and NLO properties of the quaternary sulfides  $RE_3Sb_{0.33}SiS_7$  ( $RE = La, Pr$ )*. J. Solid State Chem., 227, 5 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.03.010>.
- [14] B.W. Rudyk, S.S. Stoyko, A.O. Oliynyk, A. Mar, *Rare-earth transition-metal gallium chalcogenides  $RE_3MGaCh_7$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ;  $Ch = S, Se$ )*. J. Solid State Chem., 210, 79, (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.11.003>.
- [15] L. Akselrud, Y. Grin, *WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4)*, J. Appl. Cryst., 47, 803 (2014); <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>.
- [16] K. Momma, F. Izumi, *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*, J. Appl. Cryst., 44, 1272 (2011); <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- [17] A.M. Loireau-Lozach, M. Guittard, J. Flahaut, *Systemes  $L_2S_3 - Ga_2S_3$  ( $L = La, Ce, Dy, Er$  et  $Y$ )*, Mat. Res. Bull. 12, 881, (1977).
- [18] M. Patrie, M. Guittard, *Chimie minerale. Sur les composés du type  $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$* , C. R. Acad. Sci., C, 268, 1136 (1969).
- [19] G.V. Samsonov, Y.B. Paderno, M.I. Murguzov, V.P. Fedorchenko, Z.Sh. Karaev, *Gallochalcogenides of the rare-earth metals*, Soviet powder metallurgy and metal ceramics 6, 75 (1967); <https://doi.org/10.1007/BF00773388>.
- [20] N.M. Blashko, O.V. Marchuk, I.D. Olekseyuk, A.O. Fedorchuk, *Krystalichna struktura spoluky  $Tb_3Ga_{1.67}S_7$* , Naukovyi visnyk Chernivetskoho universytetu. Khimiia., 781 (2016). [in Ukraine].
- [21] M. Guittard, M. Julien-Pouzol, *Les composés hexagonaux de type  $La_3CuSiS_7$* , Bulletin de la Societe Chimique de France, 6, 2207 (1972).
- [22] N. Wiberg, E. Wiberg, A. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter. 102. Auflage, 2003-2004 (2007).

N.M. Blashko<sup>1</sup>, O.V. Marchuk<sup>1</sup>, A.O. Fedorchuk<sup>2</sup>

## The crystal structure of $R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$ chalcogenides ( $R = La, Ce, Pr$ and $Tb$ )

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

<sup>2</sup>Stepan Gzhytskyi National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies of Lviv, Lviv, Ukraine [ft@ua.fm](mailto:ft@ua.fm)

The paper reports the study of the crystal structure of chalcogenides of the composition  $R_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  ( $R = La, Ce, Pr$  and  $Tb$ ) as promising materials predicted to possess interesting nonlinear optical and electrical properties. The 1 g samples of stoichiometric composition were synthesized by co-melting the elements in quartz containers evacuated to a residual pressure of  $10^{-2}$  Pa at the maximum synthesis temperature of 1100 °C. The crystal structure of the chalcogenides  $La_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  (A)  $\{a = 10.1884(6) \text{ \AA}, c = 6.0515(4) \text{ \AA}, R_I = 0.0940, R_P = 0.2503\}$ ,  $Ce_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  (B)  $\{a = 10.0864(4) \text{ \AA}, c = 6.0440(3) \text{ \AA}, R_I = 0.0695, R_P = 0.1935\}$ ,  $Pr_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  (C)  $\{a = 9.9853(3) \text{ \AA}, c = 6.0648(2) \text{ \AA}, R_I = 0.0730, R_P = 0.1777\}$  and  $Tb_3Fe_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  (D)  $\{a = 9.6692(7) \text{ \AA}, c = 6.0799(5) \text{ \AA}, R_I = 0.0909, R_P = 0.2742\}$  was studied by X-ray powder method. It was determined that the structure of the synthesized phases belongs to the hexagonal symmetry ( $La_3CuSiS_7$  structure type; space group  $P6_3$  (No. 173); Pearson symbol  $hP24$ ). The structure of the complex chalcogenides (A), (B), (C) and (D) is based on the  $R_3Ga_{1.67}S_7$  sulfides ( $R = La, Ce, Pr$ , and  $Tb$ ) by substituting gallium atoms in the  $2a$  sites with atoms of statistical mixture  $M1\{0.57(2) Ga + 0.10(2) Fe\}$ ,  $M2\{0.56(1) Ga + 0.10(2) Fe\}$ ,  $M3\{0.61(8) Ga + 0.09(1) Fe\}$  and  $M4\{0.57(2) Ga + 0.10(2) Fe\}$ , respectively. Rare earth atoms are localized in the  $6c$  sites and center sulfur atoms to form trigonal prisms with an additional atom  $[R_3S_1S_2S_3]$ . The trigonal prisms form "blocks"  $3[R_7S]$  where they share edges. Atoms of statistical mixtures  $M1, M2, M3, M4$  are localized in the  $2a$  sites forming  $[M_6S_2]$  octahedra. These octahedra are face-sharing and form columns in the direction of the  $c$  axis. Ga atoms in the  $2b$  sites are surrounded by four sulfur atoms  $[Ga_3S_1S_3]$ .

**Keywords:** crystal structure, rare earth elements, chalcogenides, X-ray powder method, EDAX analysis.