

УДК 546.221.1

Л. Д. Гулай – доктор хімічних наук, завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки;

О. С. Личманюк – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки

Дослідження систем $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--SiS}_2$ та $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--GeS}_2$ при 870 К

Роботу виконано на кафедрі екології та охорони навколишнього середовища ВНУ ім. Лесі Українки

Рентгенівським методом порошку досліджено системи $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--SiS}_2$, $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--GeS}_2$ та побудовано їх ізотермічні перерізи при 870 К. Підтверджено існування тернарних сполук на обмежуючих сторонах при 870 К. У системі $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{--SiS}_2$ встановлено існування нової сполуки $\text{Sm}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$ (структурний тип $\text{Dy}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$, просторова група $P6_3$, $a = 0,99558(4)$ нм, $c = 0,57069(4)$ нм). Підтверджено існування тетрарних сполук $\text{Sm}_3\text{CuSiS}_7$ та $\text{Er}_3\text{CuGeS}_7$ у досліджених системах.

Ключові слова: халькогеніди, сполуки Sm, сполуки Er, сполуки Cu, сполуки Si, сполуки Ge, сполуки S, ізотермічний переріз, кристалічна структура, рентгенівський метод порошку.

Гулай Л. Д., Личманюк О. С. Исследование систем $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--SiS}_2$ и $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--GeS}_2$ при 870 К.

Рентгеновским методом порошка исследованы системы $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--SiS}_2$, $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--GeS}_2$ и построены их изотермические сечения при 870 К. Подтверждено существование тернарных соединений на ограничивающих сторонах при 870 К. В системе $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{--SiS}_2$ определено существование нового соединения $\text{Sm}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$ (структурный тип $\text{Dy}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$, пространственная группа $P6_3$, $a = 0,99558(4)$ нм, $c = 0,57069(4)$ нм). Подтверждено существование тетрарных соединений $\text{Sm}_3\text{CuSiS}_7$ и $\text{Er}_3\text{CuGeS}_7$ в исследуемых системах.

Ключевые слова: халькогениды, соединения Sm, соединения Er, соединения Cu, соединения Si, соединения Ge, соединения S, изотермическое сечение, кристаллическая структура, рентгеновский метод порошка.

Gulay L. D., Lychmanjuk O. S. Investigation of the $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--SiS}_2$ and $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--GeS}_2$ Systems at 870 K. The $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--SiS}_2$ and $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--GeS}_2$ systems at 870 K were investigated using X-ray powder diffraction. Isothermal sections of these systems at 870 K were constructed. The existence of ternary compounds on the bound sides was confirmed. The formation of new $\text{Sm}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$ compound ($\text{Dy}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ structure type, space group $P6_3$, $a = 0,99558(4)$ nm, $c = 0,57069(4)$ nm) was established in the $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{--SiS}_2$ system. The existence of quaternary $\text{Sm}_3\text{CuSiS}_7$ and $\text{Er}_3\text{CuGeS}_7$ compounds was confirmed.

Key words: chalcogenides, Sm compounds, Er compounds, Cu compounds, Si compounds, Ge compounds, S compounds, isothermal section, crystal structure, X-ray powder diffraction.

Постановка наукової проблеми та її значення. Одержання більш складних сполук, таких як тернарні, тетрарні, стало основним напрямом у сучасному матеріалознавстві [1]. Серед багатоконпонентних систем важливе місце належить складним халькогенідам рідкісноземельних металів, які мають різноманітні фізичні властивості. Рідкісноземельні сульфідні матеріали викликають певний інтерес протягом останніх років своїми термічними, електричними й оптичними властивостями. Тому дослідження фазових взаємодій у таких системах, а також синтез і вивчення кристалічних структур нових сполук є важливим кроком пошуку нових матеріалів.

Аналіз останніх досліджень. У літературі існують відомості про існування двох модифікацій сполуки Sm_2S_3 . Кристалічну структуру низькотемпературної модифікації Sm_2S_3 (структурний тип La_2S_3 , просторова група $Pnma$, $a = 0,766$ нм, $b = 0,422$ нм, $c = 1,595$ нм) вивчено в роботі [2]. Високотемпературна модифікація кристалізується в кубічній сингонії (структурний тип Th_3P_4 , просторова група $I\bar{4}3d$, $a = 0,8429$ нм) [3].

Сполука Er_2S_3 кристалізується в моноклінній сингонії (структурний тип Ho_2S_3 , просторова група $P2_1/m$, $a = 1,74417$ нм, $b = 0,39822$ нм, $c = 1,01013$ нм, $\beta = 98,688^\circ$) [4].

У літературі є відомості про існування декількох фаз зі складом, близьким до Cu_2S . Кристалічну структуру $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ (структурний тип $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$, просторова група $P2_1/n$, $a = 2,6897$ нм, $b = 1,5745$ нм,

$c = 1,3565$ нм, $b = 90,13^\circ$) досліджено в роботі [5]. Низькотемпературний халькоцит Cu_2S (власний структурний тип, просторова група $P2_1/c$, $a = 1,5246$ нм, $b = 1,1884$ нм, $c = 1,3494$ нм, $b = 116,35^\circ$) також досліджено в роботі [5]. Високотемпературний халькоцит Cu_2S (власний структурний тип, просторова група $P6_3/mmc$, $a = 0,389$ нм, $c = 0,688$ нм) досліджено в роботі [6]. Кубічна елементарна комірка виявлена для високотемпературного $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (структурний тип Cu_2Se , просторова група $Fm\bar{3}m$, $a = 0,5564$ нм) [7]. Кристалічну структуру сполуки Cu_7S_4 (структурний тип Cu_7S_4 , просторова група $Pnma$, $a = 0,789$ нм, $b = 0,784$ нм, $c = 1,101$ нм) досліджено в роботі [8].

Сполука SiS_2 кристалізується в ромбічній сингонії (просторова група $Ibam$) з параметрами комірки: $a = 0,9545$ нм, $b = 0,5564$ нм, $c = 0,5552$ нм [9].

Відомо дві модифікації GeS_2 . Кристалічну структуру низькотемпературної модифікації (структурний тип GeS_2 , просторова група Pc , $a = 0,6875$ нм, $b = 2,255$ нм, $c = 0,6809$ нм, $b = 120,45^\circ$) досліджено в роботі [10]. Високотемпературна модифікація кристалізується також у моноклінній сингонії (структурний тип GeS_2 , просторова група $P2_1/c$, $a = 0,6720$ нм, $b = 1,6101$ нм, $c = 1,1436$ нм, $b = 90,88^\circ$) [11].

У системі $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$ утворюються сполуки SmCuS_2 (структурний тип LaCuS_2 , просторова група $P2_1/c$, $a = 0,64724$ нм, $b = 0,71085$ нм, $c = 0,67809$ нм, $b = 98,403^\circ$) [12] та $\text{Sm}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$ (структурний тип $\text{Er}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$, просторова група $P\bar{3}$, $a = 0,393$ нм, $c = 0,647$ нм) [13].

У системі $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-SiS}_2$ існують сполуки $\text{Sm}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$ та $\text{Sm}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$. Кристалічну структуру сполуки $\text{Sm}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$ (структурний тип $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, просторова група $R3c$, $a = 0,975$ нм, $c = 0,570$ нм) досліджено в роботі [1]. Кристалічну структуру сполуки $\text{Sm}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$ (структурний тип $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$, просторова група $P\bar{1}$, $a = 0,88300$ нм, $b = 0,9779$ нм, $c = 1,4047$ нм, $a = 82,126^\circ$, $b = 87,338^\circ$, $g = 89,018^\circ$) вивчено в роботі [14].

Сполука Cu_8SiS_6 кристалізується в ромбічній сингонії (структурний тип $b\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$, просторова група $Pmn2_1$) із параметрами комірки $a = 0,69928$ нм, $b = 0,69000$ нм, $c = 0,97723$ нм [15]. Сполуку Cu_2SiS_3 (структурний тип Cu_2SnS_3 , просторова група Cc , $a = 0,6332$ нм, $b = 1,1230$ нм, $c = 0,6273$ нм, $b = 107,49^\circ$) досліджено в роботі [16].

Система $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$ на предмет існування сполук детально вивчалась у роботі [17]. Сполука ErCuS_2 кристалізується в структурному типі YCuS_2 (просторова група $P2_12_12_1$) з параметрами комірки: $a = 0,62565$ нм, $b = 1,32973$ нм, $c = 0,39474$ нм. У системі існує твердий розчин $\text{Er}_{(2+x)/3}\text{Cu}_{2-x}\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 0,58$, $a = 0,38825\text{-}0,38929$ нм, $c = 0,63044\text{-}0,62260$ нм) зі структурою типу $\text{Er}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$ (просторова група $P\bar{3}$) [17]. У цій системі виявлено існування сполуки складу ErCu_5S_4 [18]. Вона кристалізується в гексагональній сингонії з параметрами комірки: $a = 1,163$ нм, $c = 0,644$ нм.

Літературних відомостей про існування сполук у системі $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ не виявлено.

У системі $\text{Cu}_2\text{S-GeS}_2$ утворюються сполуки Cu_8GeS_6 (структурний тип $b'\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$, просторова група $Pmn2_1$, $a = 0,70445$ нм, $b = 0,69661$ нм, $c = 0,98699$ нм) [19], Cu_4GeS_4 (структурний тип Cu_4GeS_4 , просторова група $P2_1/c$, $a = 0,9790$ нм, $b = 1,3205$ нм, $c = 0,9942$ нм, $b = 100,90^\circ$) [20], Cu_2GeS_3 (структурний тип Cu_2SnS_3 , просторова група Cc , $a = 0,6449$ нм, $b = 1,1319$ нм, $c = 0,6428$ нм, $b = 108,37^\circ$) [21].

Кристалічну структуру тетрарної сполуки $\text{Sm}_3\text{CuSiS}_7$ (структурний тип $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$, просторова група $P6_3$, $a = 0,9854$ нм, $c = 0,5656$ нм) досліджено в роботі [22].

Кристалічну структуру тетрарної сполуки $\text{Er}_3\text{CuGeS}_7$ (структурний тип $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$, просторова група $P6_3$, $a = 0,9854$ нм, $c = 0,5656$ нм) вивчено в роботі [23].

Метою та завданням дослідження є проведення фазового аналізу систем $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-GeS}_2$ при 870 К, побудова відповідних ізотермічних перерізів, дослідження кристалічної структури нової сполуки $\text{Sm}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$.

Матеріали та методи. Для дослідження систем $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-SiS}_2$ та $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-GeS}_2$ при 870 К синтезовано 39 та 30 зразків відповідно. Розраховані кількості компонентів були запаяні у вакуумовані кварцові ампули. Синтез проводився в печі шахтного типу. Ампули з наважками елементів нагрівали до максимальної температури 1420 К зі швидкістю 30 К/год і витримували 3 год. Далі їх охолоджували зі швидкістю 10 К/год до температури 870 К і проводили відпал протягом 240 год. Після відпалу ампули загартовували в холодній воді.

Дослідження систем $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-SiS}_2$ та $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-GeS}_2$ при 870 К проводилося рентгенівським методом порошку з використанням дифрактометра DRON-4-13 (CuK_α -випромінювання). Дифрактограми зразків отримували в інтервалі $10^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$ з кроком зйомки $0,05^\circ$, час відліку в точці 1 с.

Для дослідження кристалічної структури сполуки $\text{Sm}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$ одержано масив експериментальних інтенсивностей зразка відповідного складу. Зйомка відбувалася на дифрактометрі DRON-4-13 (CuK_α -випромінювання, інтервал зйомки $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, час відліку в точці 20 с).

Усі обчислення, пов'язані з розшифруванням і уточненням кристалічної структури сполуки $\text{Sm}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$, проводилися з використанням комплексу програм CSD [24].

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження

Система $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$. У системі $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$ підтверджено існування сполуки SmCuS_2 (структурний тип LaCuS_2 , просторова група $P2_1/c$). Утворення сполуки складу $\text{Sm}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$ не виявлено.

Система $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-SiS}_2$. Кристалічна структура сполуки $\text{Sm}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$. У системі $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-SiS}_2$ підтверджено існування сполук $\text{Sm}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$, $\text{Sm}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$ та виявлено існування нової сполуки складу $\text{Sm}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$.

Визначення кристалічної структури $\text{Sm}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$ проводилося рентгенівським методом порошку. Дифрактограма сполуки проіндексована в гексагональній сингонії з параметрами комірок, наведеними в табл. 1. Склад зразків, інтенсивності рефлексів і обраховані параметри комірки доводять, що сполука $\text{Sm}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$ є ізоструктурною з $\text{Dy}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (просторова група $P6_3$) [1].

Таблиця 1

Результати структурних досліджень сполуки $\text{Sm}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$

Емпірична формула	$\text{Sm}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$
Формульна маса	710,73
Просторова група	$P6_3$ (№ 173)
Параметри комірки (нм)	$a = 0,99558(4)$, $c = 0,57069(4)$
Об'єм комірки (нм ³)	0,48988(7)
Кількість формульних одиниць	2
Обрахована густина (г/см ³)	4,816
Метод обрахунку	Повнопрофільний
R_p , R_F	0,0968 0,1953
Вісь текстури та параметр	[1 1 0] та 0,79(3)

Результати визначення кристалічної структури сполуки наведено в табл. 1, а координати атомів і температурні фактори – в табл. 2.

Таблиця 2

Координати атомів та температурні фактори для сполуки $\text{Sm}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	Заповнення	$V_{\text{iso}} \cdot 10^2$, нм ²
Sm	6c	0,2289(2)	0,3567(2)	0,774(1)	1,00	0,5
Si1	2a	0	0	0,91(1)	0,25	0,5
Si2	2b	1/3	2/3	0,333*	1,00	0,5
S1	2b	1/3	2/3	0,978(3)	1,00	0,5
S2	6c	0,9147(8)	0,1623(8)	0,760(3)	1,00	0,5
S3	6c	0,4278(9)	0,901(1)	0,506(2)	1,00	0,5

* зафіксоване.

Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів Sm (а), Si1 (б), Si2 (в), S1 (г), S2 (д) та S3 (е) у структурі сполуки $\text{Sm}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$ зображено на рис. 1. Атоми Sm оточені атомами S, які формують деформовані тригональні призми. Атоми Si1 розміщені практично в центрах октаєдрів. Для атомів Si2, S1 та S3 існує тетраєдрична координація. П'ять атомів оточують кожний атом S2.

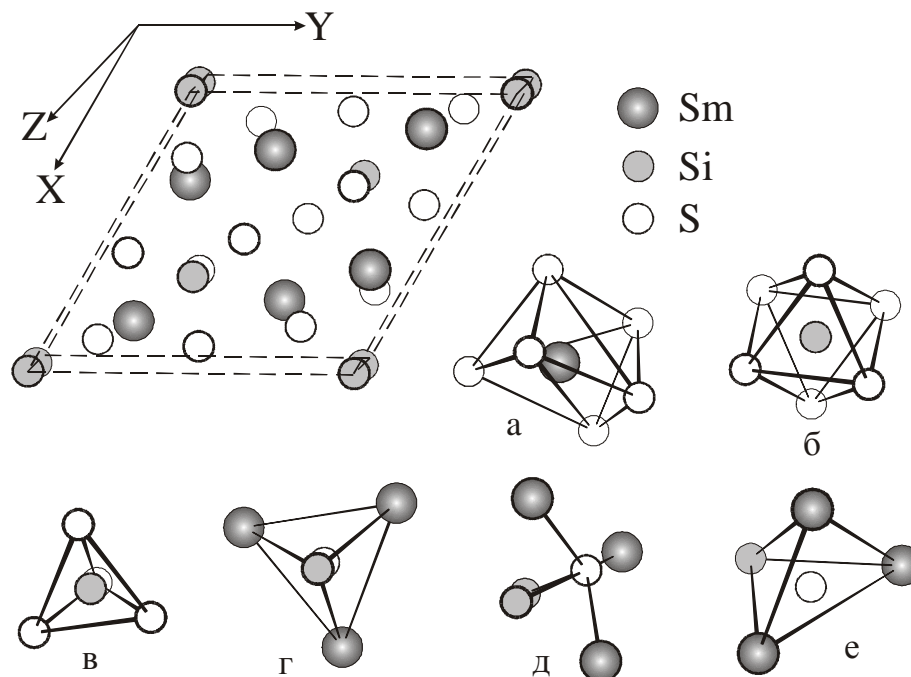


Рис. 1. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $Sm_3Si_{1,25}S_7$

Розраховані міжатомні відстані d та координаційні числа (К. Ч.) атомів у структурі сполуки $Sm_3Si_{1,25}S_7$ наведено в табл. 3. Міжатомні відстані узгоджуються із сумами відповідних радіусів іонів [25].

Таблиця 3

Міжатомні відстані (d , нм) та координаційні числа (К. Ч.) атомів у структурі сполуки $Sm_3Si_{1,25}S_7$

АТОМ		d , нм	К. Ч.
Sm	-1S2	0,2735(9)	6
	-1S2	0,2802(8)	
	-1S2	0,293(2)	
	-1S3	0,276(1)	
	-1S1	0,2956(7)	
	-1S3	0,299(1)	
Si1	-3S2	0,234(3)	6
	-3S2	0,293(5)	
Si2	-1S1	0,2027	4
	-3S3	0,2261	
S1	-1Si2	0,2027	4
	-3Sm	0,2956(7)	
S2	-1Si1	0,234(3)	5
	-1Si1	0,293(5)	
	-1Sm	0,2735(9)	
	-1Sm	0,2802(8)	
S3	-1Sm	0,293(2)	4
	-1Si2	0,2261	
	-1Sm	0,276(1)	
	-1Sm	0,299(1)	
		0,301(1)	

Система Cu_2S-SiS_2 . У системі Cu_2S-SiS_2 підтверджено існування сполук Cu_8SiS_6 (структурний тип β' - Ag_8GeSe_6 , просторова група $Pmn2_1$) та Cu_2SiS_3 (структурний тип Cu_2SnS_3 , просторова група Cc).

Система $Er_2S_3-Cu_2S$. У системі $Er_2S_3-Cu_2S$ існують сполуки $ErCuS_2$ (структурний тип $YCuS_2$, просторова група $P2_12_12_1$), $ErCu_5S_4$ (кристалізується в гексагональній сингонії) та твердий розчин $Er_{(2+x)/3}Cu_{2-x}S_2$ ($0 \leq x \leq 0,58$) зі структурою типу $Er_{2/3}Cu_2S_2$ (просторова група $P\bar{3}$).

Система $Er_2S_3-GeS_2$. У системі $Er_2S_3-GeS_2$ існування сполук не виявлено.

Система Cu_2S-GeS_2 . У системі Cu_2S-GeS_2 підтверджено утворення сполук Cu_8GeS_6 (структурний тип $\beta'-Ag_8GeSe_6$, просторова група $Pmn2_1$), Cu_4GeS_4 (структурний тип Cu_4GeS_4 , просторова група $P2_1/c$) та Cu_2GeS_3 (структурний тип Cu_2SnS_3 , просторова група Cc).

Дослідження системи $Sm_2S_3-Cu_2S-SiS_2$. Результати фазового аналізу одержаних зразків системи $Sm_2S_3-Cu_2S-SiS_2$ при 870 К зображено на рис. 2. У системі утворюється тетрарна сполука Sm_3CuSiS_7 (структурний тип La_3CuSiS_7 , просторова група $P6_3$), кристалічна структура якої досліджена в роботі [22].

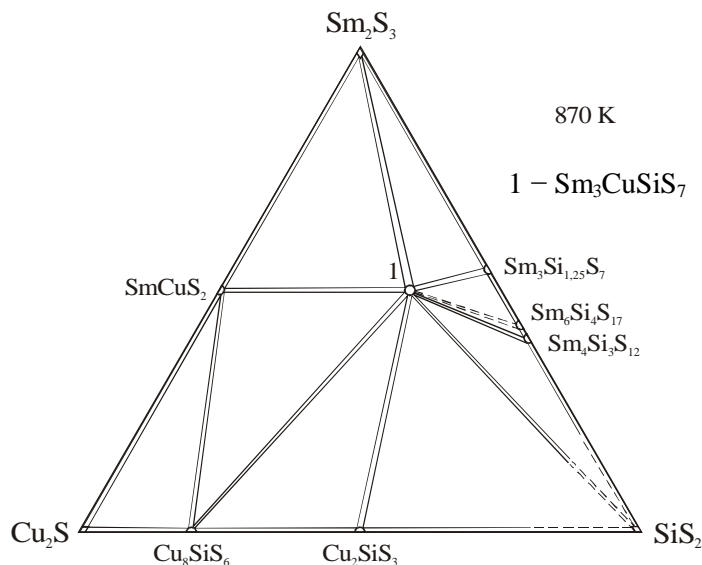


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Sm_2S_3-Cu_2S-SiS_2$ при 870 К

Дослідження системи $Er_2S_3-Cu_2S-GeS_2$. За результатами фазового аналізу зразків системи $Er_2S_3-Cu_2S-GeS_2$ побудовано ізотермічний переріз при 870 К (рис. 3). У системі існує тетрарна сполука Er_3CuGeS_7 (структурний тип La_3CuSiS_7 , просторова група $P6_3$), кристалічна структура якої вивчена в роботі [23].

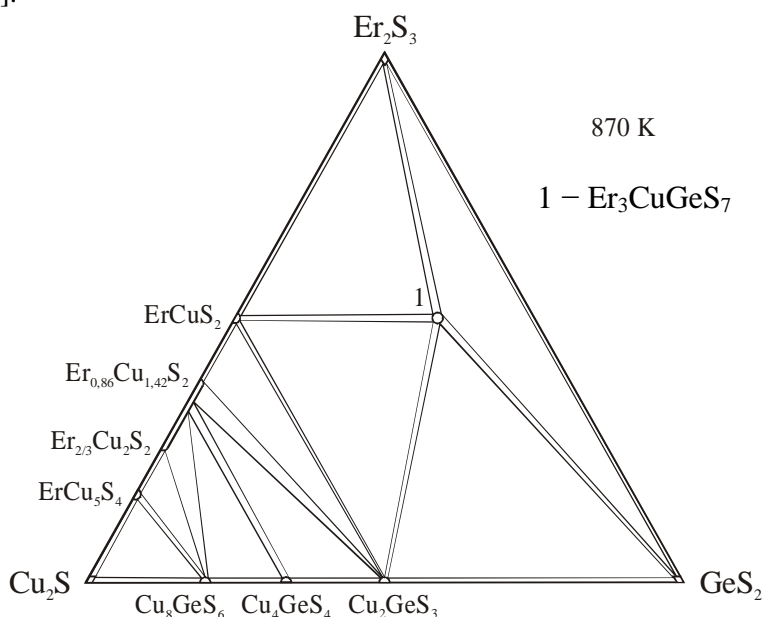


Рис. 3. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Er_2S_3-Cu_2S-GeS_2$ при 870 К

Висновки і перспективи подальших досліджень. У результаті досліджень побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-SiS}_2$ та $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-GeS}_2$ при 870 К. У цих системах підтверджено існування двох тетраарних сполук складу $\text{Sm}_3\text{CuSiS}_7$ та $\text{Er}_3\text{CuGeS}_7$. У роботі досліджено також кристалічну структуру нової сполуки $\text{Sm}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$, яка утворюється в системі $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-SiS}_2$.

Квазіпотрійні системи $\text{R}_2\text{X}_3\text{-Cu}_2\text{X-ZX}_2$ (R – PЗМ; Z – Si, Ge; X – S, Se) на предмет існування тетраарних сполук досліджено повністю. У системах утворюються сполуки складу R_3CuZS_7 (R – Y, La – Nd, Sm, Gd – Er; Z – Si, Ge) та R_3CuZSe_7 (R – Y, La – Nd, Sm, Gd – Ho; Z – Si, Ge), кристалічна структура яких є визначеною. Тому для цих систем надалі роботу слід спрямувати на вивчення фізичних властивостей указаних сполук, зокрема оптичних та магнітних.

Квазіподвійні системи $\text{R}_2\text{X}_3\text{-ZX}_2$ (R – PЗМ; Z – Si, Ge; X – S, Se) вивчено нами на предмет існування окремих тетраарних сполук. Кристалічні структури повністю визначено лише для деяких сполук. Тому в цих системах насамперед варто дослідити існування або підтвердити відомі з літературних джерел відомості про існування сполук. Наступним етапом буде детальне вивчення кристалічної структури сполук, які утворюються у вказаних квазіподвійних системах.

Література

1. Eliseev A. A. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Phase equilibrium and crystal chemistry in rare earth ternary systems with chalcogenide elements / A. A. Eliseev, G. M. Kuzmichyeva // Elsevier Science Publishers B. V. – 1990. – Vol. 13. Ch. 89. – P. 191–281.
2. Lissner F. Ueber Sulfide und Oxidsulfide des Samariums / F. Lissner, T. Schleid // Z. Naturforsch. – 1992. – B. 47. – P. 1614–1620.
3. Определение кристаллических структур $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ и $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$. Соотношение структур Th_3P_4 и циркона / Н. В. Подберезская, Н. В. Кожемяк, Л. Г. Голубева и др. // Журн. структ. химии. – 1979. – Т. 20. – С. 1092–1095.
4. Schleid T. Einkristalle von A-Nd₂S₃, U-Ho₂S₃, D-Er₂S₃ und E-Lu₂S₃ durch Oxidation reduzierter Chloride der Lanthanide mit Schwefel / T. Schleid, F. Lissner // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1992. – Vol. 615. – P. 19–26.
5. Evans H. T. The crystal structures of low chalcocite and djurleite / H. T. Evans // Z. Kristallogr. – 1979. – Vol. 150. – P. 299–320.
6. Buerger M. J. Distributon of the atoms in high chalcocite, Cu₂S / M. J. Buerger, B. J. Wuensch // Science. – 1963. – Vol. 141. – P. 276–277.
7. Yamamoto K. X-Ray Study of the Average Structures of Cu₂Se and Cu_{1,8}S in the Room Temperature and the High Temperature Phases / K. Yamamoto, S. Kashida // J. Solid State Chem. – 1991. – Vol. 93. – P. 202–211.
8. Koto K. The crystal structure of Anilite / K. Koto, N. Morimoto // Acta Cryst. – 1970. – Vol. B26. – P. 915–924.
9. Peters J. Silicon disulphide and silicon diselenide : a reinvestigation / J. Peters, B. Krebs // Acta Cryst. – 1982. – Vol. B38. – P. 1270.
10. Dittmar G. Die Kristallstruktur von L.T.-GeS₂ / G. Dittmar, H. Schäfer // Acta Cryst. – 1976. – Vol. 32. – P. 1188.
11. Dittmar G. Die Kristallstruktur von H.T.-GeS₂ / G. Dittmar, H. Schäfer // Acta Cryst. – 1975. – Vol. 31. – P. 2060.
12. Strobel S. Münzmetall-Lanthanid-Chalkogenide : I. Kupfer(I)-Lanthanid(III)-Sulfide der Zusammensetzung CuMS₂ (M = La – Nd, Sm, Gd, Tb) im monoklinen A-Typ / S. Strobel, P. Lauxmann, Th. Schleid // Z. Naturforsch. – 2005. – Vol. 60b. – P. 917–923.
13. Андреев О. В. Фазовые равновесия в системе Cu-Sm-S / О. В. Андреев // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34. – С. 1603–1609.
14. The crystal structure of the R₆Si₄S₁₇ (R = Pr, Nd and Sm) compounds / L. D. Gulay, M. Daszkiewicz, O. S. Lychmanyuk, A. Pietraszko // J. Alloys Comp. – 2008. – Vol. 453. – P. 197–202.
15. Levalois M. Structure du Sulfure de Cuivre et de Silicium Cu₈Si₆ / M. Levalois, G. Allais // Acta Cryst. – 1981. – Vol. 37. – P. 1816.
16. Synthesis, structure, and electronic properties of Cu₂SiQ₃ (Q = S, Se) / X.-A. Chen, H. Wada, A. Sato, H. Nozaki // J. Alloys Comp. – 1999. – Vol. 290. – P. 91.
17. Investigation of the R₂S₃-Cu₂S-PbS (R = Y, Dy, Ho and Er) systems / L. D. Gulay, V. Ya. Shemet, I. D. Olekseyuk et al // J. Alloys Comp. – 2007. – Vol. 431. – P. 77–84.
18. Тройные соединения типа A₅^{IV}B^{III}C₄^{VI} / П. Г. Рустамов, О. М. Алиев, Г. Г. Гусейнов и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т. 12. – С. 1192–1195.
19. Multiple-twinned crystal of the room-temperature phase of Cu₈GeS₆ / M. Onoda, X.-A. Chen, K. Kato et al // Acta Cryst. – 1999. – B 55. – P. 721.

20. Preparation, electrical properties, crystal structure, and electronic structure of Cu_4GeS_4 / X-A. Chen, M. Onoda, H. Wada et al // *J. Solid State Chem.* – 1999. – Vol. 145. – P. 204.
21. Synthesis and single-crystal structural study of Cu_2GeS_3 / L. M. De Chalbaud, G. Diaz de Delgado, J. M. Delgado et al // *Mater. Res. Bull.* – 1997. – Vol. 32. – P. 1371.
22. Crystal structures of the compounds R_3CuSiS_7 (R = Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy and Er) and $\text{R}_3\text{CuSiSe}_7$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb and Dy) / L. D. Gulay, O. S. Lychmanyuk, I. D. Olekseyuk et al // *J. Alloys Comp.* – 2007. – Vol. 431. – P. 185–190.
23. The crystal structures of R_3CuGeS_7 (R = Ce – Nd, Sm, Gd – Dy and Er) / L. D. Gulay, O. S. Lychmanyuk, M. Wołczyr et al // *J. Alloys Comp.* – 2006. – Vol. 425. – P. 159–163.
24. Collected Abstr. 12th Eur. Crystallographic Meet. / L. G. Aksel'rud, Yu. N. Grin', P. Yu. Zavalij et al // *Izv. Acad. Nauk SSSR.* – 1989. – Vol. 3. – P. 155.
25. Wiberg N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* / Wiberg N. – Berlin : Walter de Gruyter, 1995. – P. 1838–1841.

Статтю подано до редколегії
24.12.2009 р.