

**Міністерство освіти і науки України  
Східноєвропейський національний університет  
імені Лесі Українки**

**О. В. Марчук  
О. В. Смітюх  
І. Д. Олексеюк**

**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)**

*Монографія*

**Луцьк  
Вежа-Друк  
2019**

УДК 544.[022.52+344.015.3]:546.[28+81+64/66]'22/23  
М 30

Рекомендовано вченою радою  
Східноєвропейського національного університету  
імені Лесі Українки  
(протокол № 13 від 26 вересня 2019 року)

Рецензенти:

**Барчій І. Є.** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету;

**Федосов С. А.** – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки

**Марчук О. В.**

М 30 Квaziпотрійні халькогенідні системи  $R_2X_3 - R'_2X_3 - PbX (D^{IV}X_2)$  ( $R - Y, Er; R' - La, Pr; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$ ) : монографія / О. В. Марчук, О. В. Смітюх, І. Д. Олексеюк – Вежа-Друк, 2019. – 124 с.

ISBN 978-966-940-265-3

У монографії охарактеризовано фазові рівноваги в системах  $R_2X_3 - R'_2X_3 - PbX (D^{IV}X_2)$  ( $R - Y, Er; R' - La, Pr; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$ ) та описано кристалічну структуру тернарних та тетрарних фаз.

Рекомендовано студентам, аспірантам, викладачам та науковцям хімічних спеціальностей.

© Смітюх О. В., Марчук О. В., Олексеюк І. Д. 2019

ISBN 978-966-940-265-3 © Маліневська І. П. (обкладинка), 2019

<b>ЗМІСТ</b>		<b>ст.</b>
<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ .....</b>		<b>5</b>
<b>ПЕРЕДМОВА .....</b>		<b>6</b>
<b>РОЗДІЛ 1. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА .....</b>		<b>8</b>
<b>1.1. Загальні відомості про структуру речовини .....</b>		<b>8</b>
<b>1.2. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз ..</b>		<b>8</b>
<b>1.3. Рентгенівський метод монокристалу .....</b>		<b>12</b>
<b>РОЗДІЛ 2. КРИСТАЛОГРАФІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БІНАРНИХ ТА ТЕРНАРНИХ СПОЛУК .....</b>		<b>15</b>
<b>2.1. Кристалографічні характеристики бінарних       сполук .....</b>		<b>15</b>
<b>2.2. Кристалографічні характеристики тернарних       сполук .....</b>		<b>21</b>
<b>РОЗДІЛ 3. СИСТЕМИ <math>R_2X_3 - R'_2X_3 - Ge(Si)X_2</math> (<math>R - Y,</math> <math>Tb, Dy, Ho, Er; R' - La, Pr; X - S, Se</math>) .....</b>		<b>31</b>
<b>3.1. Ізотермічні перерізи .....</b>		<b>31</b>
<b>3.1.1. Системи <math>R_2S_3 - R'_2S_3 - PbS</math> .....</b>		<b>31</b>
<b>3.1.2. Системи <math>R_2Se_3 - R'_2Se_3 - PbSe</math> .....</b>		<b>35</b>
<b>3.1.3. Системи <math>R_2S_3 - R'_2S_3 - SiS_2</math> .....</b>		<b>39</b>
<b>3.1.4. Системи <math>R_2Se_3 - R'_2Se_3 - SiSe_2</math> .....</b>		<b>42</b>
<b>3.1.5. Системи <math>R_2S_3 - R'_2S_3 - GeS_2</math> .....</b>		<b>47</b>
<b>3.1.6. Системи <math>R_2Se_3 - R'_2Se_3 - GeSe_2</math> .....</b>		<b>52</b>
<b>3.1.7. Системи <math>R_2S_3 - R'_2S_3 - SnS_2</math> .....</b>		<b>56</b>
<b>3.2. Тверді розчини <math>La_{4-4x}R_{4x}Ge_3S_{12}</math> (<math>R - Tb, Dy, Y, Ho,</math>       <math>Er</math>) .....</b>		<b>61</b>
<b>РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРНІ ТИПИ, В ЯКИХ КРИСТАЛІЗУЮТЬСЯ ТЕТРАРНІ ФАЗИ В СИСТЕМАХ <math>R_2X_3 - R'_2X_3 - Ge(Si)X_2</math> (<math>R - Y, Tb, Dy,</math> <math>Ho, Er; R' - La, Pr; X - S, Se</math>) .....</b>		<b>64</b>
<b>4.1. Структурний тип <math>Dy_3Ge_{1,25}S_7</math> .....</b>		<b>64</b>
<b>4.2. Структурний тип <math>La_4Ge_3S_{12}</math> .....</b>		<b>66</b>
<b>РОЗДІЛ 5. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕТРАРНИХ ФАЗ .....</b>		<b>69</b>

<b>5.1.</b>	Тетрарні фази систем $R_2X_3 - R'_2X_3 - PbX$ і $R_2X_3 - R'_2X_3 - D^{IV}X_2$ ( $R, R' - Y, La, Ce, Pr, Tb, Dy, Ho, Er; D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$ ) .....	69
<b>5.1.1.</b>	Кристалічна структура $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ .....	69
<b>5.1.2.</b>	Кристалічна структура $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ .....	72
<b>5.1.3.</b>	Кристалічна структура $Dy_{1,5}La_{1,5}Si_{1,66}Se_7$ .....	75
<b>5.1.4.</b>	Кристалічна структура $Er_{1,5}La_{1,5}Si_{1,67}Se_7$ .....	78
<b>5.1.5.</b>	Кристалічна структура $Er_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,67}Se_7$ .....	81
<b>5.1.6.</b>	Особливості кристалічної структури тетрарних фаз $R_{1,5}R'_{1,5}Si_xSe_7$ ( $R - Y, Er, Dy; R' - La, Pr$ ) .....	84
<b>5.2.</b>	Тетрарні фази систем $Er_2S_3 - La(Ce, Pr)_2S_3 - GeS_2$ .....	88
<b>5.2.1.</b>	Кристалічна структура $Er_{2,34}La_{0,66}Ge_{1,28}S_7$ .....	88
<b>5.2.2.</b>	Кристалічна структура $Er_{2,34}Ce_{0,66}Ge_{1,28}S_7$ .....	90
<b>5.2.3.</b>	Кристалічна структура $Er_{2,34}Pr_{0,66}Ge_{1,28}S_7$ .....	93
<b>5.2.4.</b>	Особливості кристалічної структури тетрарних фаз $Er_{2,34}La(Ce, Pr)_{0,66}Ge_{1,28}S$ .....	96
<b>5.3.</b>	Тетрарні фази систем $La_2S_3 - Y(Tb, Dy, Ho, Er)_2S_3 - GeS_2$ .....	99
<b>5.3.1.</b>	Кристалічна структура $Y_2La_2Ge_3S_{12}$ .....	99
<b>5.3.2.</b>	Кристалічна структура $La_{2,02}Tb_{1,98}Ge_3S_{12}$ .....	102
<b>5.3.3.</b>	Кристалічна структура $La_{2,64}Dy_{1,36}Ge_3S_{12}$ .....	105
<b>5.3.4.</b>	Кристалічна структура $La_{2,25}Ho_{1,75}Ge_3S_{12}$ .....	107
<b>5.3.5.</b>	Кристалічна структура $La_{2,16}Er_{1,84}Ge_3S_{12}$ .....	109
<b>5.3.6.</b>	Особливості кристалічної структури тетрарних фаз $La_xR_yGe_3S_{12}$ ( $R - Y, Tb, Dy, Ho, Er$ ) .....	111
	<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>114</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

Літ.	–	літературні джерела;
ПГ	–	просторова група;
ПСТ	–	правильна система точок;
РСА	–	рентгеноструктурний аналіз;
РФА	–	рентгенофазовий аналіз;
Рис.	–	рисунок;
РЗМ	–	рідкісноземельний метал;
СТ	–	структурний тип;
Табл.	–	таблиця;
$x/a, y/b, z/c$	–	координати атомів у частках ребра елементарної комірки;
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	–	параметри елементарної комірки;
G	–	коефіцієнт заповнення правильної системи точок.

## ПЕРЕДМОВА

Халькогенідні системи є одним із об'єктів дослідження сучасних матеріалознавців. Вони являють собою досить широке поле для пошуку нових перспективних матеріалів. Адже, на сьогодні розвиток науки та техніки досяг такої межі, коли класичні матеріали не спроможні повноцінно задовольнити потреби і виклики сучасної електроніки та електротехніки. Тому ускладнення досліджуваних систем розширює можливість отримання багатокомпонентних фаз із якісно-новими властивостями. Звичайно, що найперше розглядаються тернарні та тетрарні халькогенідні системи.

Протягом останніх десяти років дослідникам вдалося отримати і застосувати халькогенідні матеріали на основі рідкісноземельних металів (РЗМ). Присутність РЗМ в складі багатокомпонентних фаз викликає значне покращення магнітних та електричних властивостей матеріалу.

Напівпровідникові властивості халькогенідних матеріалів обумовлюють їх використання в інтерференційній оптиці в спектральному діапазоні, який відповідає енергіям менших значень ширини забороненої зони.

Аналіз проведених досліджень та літературних даних про характер утворення тернарних РЗМ-вмісних сполук у системах  $R - Si(Ge, Sn, Pb) - S(Se)$  дозволяє констатувати певні закономірності: найбільша кількість сполук з різними кристалічними структурами утворюється за участю Силіцію та Германію; на кристалічну структуру сполук в ряду  $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn \rightarrow Pb$  суттєво впливає природа компонентів та радіус атомів РЗМ. Сполуки  $R_3Si(Ge)_{1,25}S_7$  та  $R_4Ge_3S_{12}$  є стабільними, коли  $0,90 \leq r_{РЗМ} \leq 1,04$  нм, тому в структурних типах  $R_3Si_{1,25}S_7$  та  $R_4Ge_3S_{12}$  нові сполуки можна отримувати шляхом заповнення деяких ПСТ

атомами різних рідкісноземельних металів (двома-, трьома- і більше).

Представлена монографія присвячена опису фазових рівноваг у квазіпотрійних системах  $R_2X_3 - R'_2X_3 - PbX$  ( $D^{IV}X_2$ ) ( $R - Y, Er$ ;  $R' - La, Pr$ ;  $D^{IV} - Si, Ge, Sn$ ;  $X - S, Se$ ) за температури 770 К та кристалічної структури бінарних, тернарних та тетрарних сполук.

У першому розділі подано методики проведення рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізу та вивчення кристалічної структури речовини рентгенівським методом монокристалу.

Другий розділ містить інформацію про кристалічну структуру бінарних сполук  $PbX, SiX_2, GeX_2, SnX_2, Y_2X_3, Er_2X_3, La_2X_3$  і  $Pr_2X_3$  ( $X - S, Se$ ), що є вихідними компонентами квазіпотрійних систем  $R_2X_3 - R'_2X_3 - PbX$  і  $R_2X_3 - R'_2X_3 - D^{IV}X_2$  ( $R - Y, Er$ ;  $R' - La, Pr$ ).

У третьому розділі представлено результати дослідження фазових рівноваг квазіпотрійних систем  $R_2X_3 - R'_2X_3 - PbX$  ( $D^{IV}X_2$ ) за температури 770 К.

Четвертий розділ присвячено опису кристалічної структури структурних типів  $Du_3Ge_{1,25}S_7$  та  $La_4Ge_3S_{12}$ .

У п'ятому розділі описано кристалічну структуру тетрарних фаз, що утворюються у системах  $R_2X_3 - R'_2X_3 - PbX$  ( $D^{IV}X_2$ ).

# РОЗДІЛ 1

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА

### 1.1. Загальні відомості про структуру речовини

Увесь навколишній світ побудований всього лише з трьох видів частинок: електронів, протонів і нейтронів, і можна лише дивуватися тому різноманіттю речовин, які з них виникають. Залежно від складу, температури і тиску речовина може перебувати в газоподібному, рідкому або твердому стані. В твердому стані речовина може мати аморфну або кристалічну структуру.

Основними параметрами кристалічної структури є тип кристалічної ґратки (сингонія), просторова група, число формульних одиниць, лінійні розміри та кути елементарної ґратки, координати атомів (заповненість правильних систем точок), координаційні числа та координаційні многогранники для усіх атомів.

Для ідентифікації та розшифрування кристалічної структури найчастіше використовують методи рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізу або рентгенівський метод монокристалу.

### 1.2. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз

Відкриття в 1912 році німецькими фізиками Максом фон Лауе, Вільямом Фридріхом і Паулем Кніппінгом дифракції рентгенівських променів привело до розробки одного з найдосконаліших прямих методів опису кристалічної структури – рентгеноструктурного аналізу. Завданням останнього є ідентифікація кристалічної речовини, тобто отримання експериментальних даних, за якими можна побудувати просторову модель кристалічної речовини: визначити сингонію та параметри елементарного паралелепіпеда, тип решітки Браве, точкову



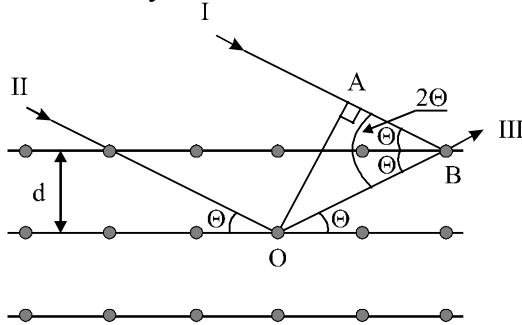
та просторовою групу, число формульних одиниць в елементарному паралелепіпеді, координати атомів.

Проходження рентгенівського випромінювання через речовину супроводжується взаємодією рентгенівських променів з речовиною. Відомо три типи взаємодії: розсіювання рентгенівського випромінювання (зі зміною і без зміни довжини хвилі), фотоелектричний ефект і утворення електронно-позитронних пар. Речовина, яка піддається дії рентгенівського випромінювання, випускає вторинне випромінювання, довжина хвилі якого або дорівнює довжині падаючих променів, або незначно відрізняється. При розсіянні без довжини хвилі змінне електромагнітне поле, яке створюється пучком рентгенівських променів, викликає коливання електронів опромінюваної речовини, і вони стають джерелами когерентного випромінювання. Внаслідок когерентності промені, які розсіюються різними атомами, можуть інтерферувати. Відстані між атомними площинами в кристалах співрозмірні з довжинами хвиль рентгенівських променів. Відомо, що кристал є дифракційною решіткою для рентгенівського випромінювання. При попаданні рентгенівських променів на кристалічну решітку спостерігається явище їх дифракції.

Дифракція рентгенівських променів – розсіювання рентгенівських променів кристалічними об'єктами, при якому у певних напрямках з'являються дифраговані пучки, як результат інтерференції вторинного рентгенівського випромінювання, що виникає при взаємодії первинного випромінювання з електронними оболонками атомів (рис. 1.1).

Рентгенівський фазовий аналіз базується на тому, що кожна фаза має свою кристалічну решітку з певними параметрами і, отже, характеризується індивідуальним набором міжплощинних відстаней  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$ , ...

Відповідно до закону Вульфа-Брегга (1.1) на дифрактограмі кожній системі площин ( $hkl$ ) з певною міжплощинною відстанню  $d$  відповідає дифракційний максимум з певним кутом  $\Theta$ .



**Рис. 1.1.** Схема утворення вторинного рентгенівського випромінювання на кристалічній решітці досліджуваного зразка: I і II – первинні промені; III – інтерференційний промінь  $\Theta$  – кут Вульфа-Бреггів;  $d$  – міжплощинна відстань.

$$\frac{d_i}{n} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \Theta_i}, \quad (1.1)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання, в якому проведено зйомку;  $\Theta_i$  – кут  $i$ -го максимуму на дифрактограмі.

Для ідентифікації фази, присутньої у зразку, необхідно за значеннями кутів дифракційних максимумів визначити значення міжплощинних відстаней  $d_i/n$ .

Отриманий набір експериментальних значень  $d/n$  порівнюють з табличними (довідковими) значеннями  $d/n$  передбачуваних фаз. Порівняння починають з найбільш інтенсивних максимумів. Якщо експериментальні значення  $d/n$  збігаються зі значеннями  $d/n$ , наведеними в довіднику, для чотирьох найбільш інтенсивних

максимумів передбачуваної фази, то її присутність у досліджуваному зразку можна вважати доведеною.

Якщо досліджується порошкова проба, що складається з однієї фази, то в межах похибки експерименту (0,002 нм) з табличними значеннями  $d/n$  мають збігатися значення  $d/n$  усіх максимумів дифрактограми. Крім того, мають збігатися експериментальні і довідкові значення відносної інтенсивності ( $I$ ) порівнюваних максимумів з однаковими індексами ( $hkl$ ). При дослідженні монолітних зразків можливі відхилення  $I(\text{експ.})$  від  $I(\text{таб.})$  через наявність текстури (переважної орієнтації кристалічних решіток зерен матеріалу) та інших факторів.

На дифрактограмах твердих розчинів, на відмінність від чистих елементів, усі максимуми зміщуються у напрямку більших або менших кутів  $\Theta$ . Напрямок зсуву обумовлюється не тільки типом твердого розчину, але і співвідношенням розмірів атомів матриці і розчиненої речовини у твердих розчинах заміщення. Тому всі експериментальні значення  $d/n$  твердих розчинів також будуть відрізнятися на деяку постійну величину від табличних, бо в довідниках наведені значення  $d/n$  для чистих речовин. Якщо в досліджуваному зразку присутні кілька фаз, то дифрактограма є результатом накладення дифракційних картин від кожної фази. Причому інтенсивність максимумів кожної фази залежить від її об'ємної частки (у випадку порошкових зразків). У разі дослідження монолітних зразків на інтенсивність дифракційних максимумів можуть впливати додатково текстура, анізотропія субструктури та інші фактори.

Чутливість фазового аналізу, тобто мінімальна кількість фази, яку можна визначити в багатофазних композиціях залежить від ряду факторів:

1. Від співвідношення коефіцієнтів поглинання фази,

що досліджується, і всієї суміші.

2. Від симетрії решітки досліджуваної фази: чим вища симетрія, тим при меншому вмісті фаза може бути виявленою.

3. Від відбивної здатності атомних площин: чим вища відбивна здатність, тим вища чутливість.

4. Від наявності напружень і дефектів кристалічної будови: чутливість методу помітно знижується при наявності в досліджуваному зразку залишкових мікронапружень.

5. Від величини кристалітів: чутливість методу знижується у випадку малих розмірів кристалітів (менш ніж 0,01 мкм).

Чутливість фазового аналізу може бути підвищена шляхом зменшення загального фону на дифрактограмі в результаті застосування монохроматорів, підбором рентгенівської трубки й ретельним приготуванням зразка. При зйомці багатофазових систем бажано використовувати більш м'яке випромінювання, що дозволяє збільшити кутову відстань між максимумами на дифрактограмі. Чутливість методу складає близько 5 % [1].

### **1.3. Рентгенівський метод монокристалу**

У методі монокристалу для дослідження відбирається з маси зразка за допомогою мікроскопу монокристал необхідного розміру, який наклеюють на скляну нитку, що закріплена на гоніометричній головці.

Дифрактометричне вивчення монокристалів можна виконувати на автоматичному монокристалічному дифрактометрі КМ-4, що обладнаний камерою ССD (МоК $\alpha$ -випромінювання, графітовий монохроматор). Отриманий набір експериментальних даних записується на жорсткий диск у вигляді окремого файлу.

Поглинання рентгенівських променів у кристалі

враховується емпірично за допомогою алгоритмів, запропонованих в програмі SHELXL-2014 [2].

Під час дослідження кристалічної структури методом монокристалу на першому етапі вивчаються монокристали з метою встановлення якості кристалу, дифракційного класу та періодів кристалічної ґратки. Дифракційний клас та можливі просторові групи визначаються в результаті аналізу систематичних погасань відбить. На другому етапі з допомогою методу Патерсона отримується модель кристалічної структури, яка уточнюється за допомогою повноматричного методу найменших квадратів з використанням програми SHELX-2014. На основі аналізу функції Патерсона локалізуються атоми важких елементів (РЗМ). Після кількох циклів розрахунку електронної густини на основі різницевого синтезу Фур'є локалізуються атоми легших елементів. Координати та теплові параметри всіх атомів в анізотропному наближенні уточнюються методом найменших квадратів. Критеріями достовірності моделі структури служать відсутність додаткових максимумів на різницевих синтезах Фур'є та значення факторів розбіжності  $R$ :

$$R1 = \frac{\sum |F_{\text{сносм.}}| - |F_{\text{розр.}}|}{\sum |F_{\text{сносм.}}|}, \quad (1.2)$$

$$wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_{\text{сносм.}}^2 - F_{\text{розр.}}^2)^2]}{\sum [w(F_{\text{сносм.}}^2)^2]} \right\}^{1/2}, \quad (1.3)$$

$$Goof = S = \left\{ \frac{\sum [w(F_{\text{сносм.}}^2 - F_{\text{розр.}}^2)^2]}{n - p} \right\}^{1/2}, \quad (1.4)$$

де  $F_{\text{спост.}}$  та  $F_{\text{розра.}}$  – спостережувані та розраховані структурні фактори;  $w$  – ваговий коефіцієнт;  $n$  – число відбить;  $p$  – кількість уточнюваних параметрів.

Модель структури вважається задовільною за значення фактора розбіжності менше 0,08 (для  $I > 2\sigma(I)$ ) і задовільних теплових поправках. Склад статистичних сумішей та дефектних положень зафіксується як близький до обрахованого з метою збереження електронейтральності формули.

## РОЗДІЛ 2

### КРИСТАЛОГРАФІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БІНАРНИХ ТА ТЕРНАРНИХ СПОЛУК

#### 2.1. Кристалографічні характеристики бінарних сполук

У таблицях 2.1. – 2.16. зібрано інформацію про кристалічну структуру бінарних сполук  $PbX$ ,  $SiX_2$ ,  $GeX_2$ ,  $SnX_2$ ,  $Y_2X_3$ ,  $Er_2X_3$ ,  $La_2X_3$  і  $Pr_2X_3$  ( $X - S, Se$ ), що є вихідними компонентами квазіпотрійних систем  $R_2X_3 - R'_2X_3 - PbX$  і  $R_2X_3 - R'_2X_3 - D^{IV}X_2$  ( $R - Y, Er; R' - La, Pr$ ).

**Таблиця 2.1.**

Структурні дані для сполуки  $PbS$  [3]

Параметри ґратки		$a = 0,5940$ нм;			
ПГ		$Fm\bar{3}m$			
Сингонія		кубічна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Pb	4(a)	0	0	0	1,0
S	4(b)	1/2	1/2	1/2	1,0

**Таблиця 2.2.**

Структурні дані для сполуки  $PbSe$  [3]

Параметри ґратки		$a = 0,6130$ нм;			
ПГ		$Fm\bar{3}m$			
Сингонія		кубічна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Pb	4(a)	0	0	0	1,0
S	4(b)	1/2	1/2	1/2	1,0

**Таблиця 2.3.**

Структурні дані для сполуки  $SiS_2$  [4]

Параметри ґратки		$a = 0,9545$ нм; $b = 0,5564$ нм; $c = 0,5552$ нм.			
ПГ		$Ibam$			
Сингонія		ромбічна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G

Si	4( <i>a</i> )	0	0	0,25	1,0
S	8( <i>j</i> )	0,1182	0,2088	0	1,0

**Таблиця 2.4.**

Структурні дані для сполуки SiSe<sub>2</sub> [4]

Параметри ґратки		$a = 0,9669$ нм; $b = 0,5998$ нм; $c = 0,5851$ нм.			
ПГ		$Ibam$			
Сингонія		ромбічна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Si	4( <i>a</i> )	0	0	0,25	1,0
Se	8( <i>j</i> )	0,1234	0,2116	0	1,0

**Таблиця 2.5.**

Структурні дані для сполуки GeSe<sub>2</sub> [5]

Параметри ґратки		$a = 0,6720$ нм; $b = 1,6101$ нм; $\beta = 90,88^\circ$ ; $c = 1,1436$ нм.			
ПГ		$P2_1 / c$			
Сингонія		моноклінна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Ge	4( <i>e</i> )	0,3430	0,1531	0,2213	1,0
Ge	4( <i>e</i> )	0,1714	0,1514	0,7798	1,0
Ge	4( <i>e</i> )	0,8396	0,0026	0,7057	1,0
Ge	4( <i>e</i> )	0,6734	0,3073	0,2777	1,0
S	4( <i>e</i> )	0,6687	0,1773	0,2141	1,0
S	4( <i>e</i> )	0,2790	0,0370	0,1226	1,0
S	4( <i>e</i> )	0,2292	0,1126	0,3933	1,0
S	4( <i>e</i> )	0,1726	0,2564	0,1369	1,0
S	4( <i>e</i> )	0,4272	0,3319	0,4000	1,0
S	4( <i>e</i> )	0,9211	0,3316	0,4020	1,0
S	4( <i>e</i> )	0,6767	0,3909	0,1236	1,0
S	4( <i>e</i> )	0,1661	0,4745	0,2011	1,0

**Таблиця 2.6.**

Структурні дані для сполуки GeSe<sub>2</sub> [6]

Параметри ґратки	$a = 0,7016$ нм; $b = 1,6796$ нм; $\beta = 90,88^\circ$ ; $c = 1,1831$ нм.
------------------	---



ПГ		$P2_1 / c$			
Сингонія		моноклінна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Ge	4(e)	0,3442	0,1537	0,2209	1,0
Ge	4(e)	0,1717	0,1494	0,7773	1,0
Ge	4(e)	0,8414	0,0008	0,7017	1,0
Ge	4(e)	0,6752	0,3090	0,2734	1,0
Se	4(e)	0,6757	0,1770	0,2095	1,0
Se	4(e)	0,2778	0,0357	0,1191	1,0
Se	4(e)	0,2305	0,1156	0,4002	1,0
Se	4(e)	0,1647	0,2559	0,1326	1,0
Se	4(e)	0,4278	0,3302	0,4028	1,0
Se	4(e)	0,9199	0,3373	0,4048	1,0
Se	4(e)	0,6751	0,3926	0,1145	1,0
Se	4(e)	0,1738	0,4779	0,1939	1,0

**Таблиця 2.7.**

Структурні дані для сполуки  $\text{SnS}_2$  [7]

Параметри ґратки		$a = b = 0,3643$ нм; $c = 0,5894$ нм.			
ПГ		$P\bar{3}m1$			
Сингонія		тригональна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Sn	1(a)	0	0	0	1,0
S	2(d)	1/3	2/3	0,250	1,0

**Таблиця 2.8.**

Структурні дані для сполуки  $\text{SnSe}_2$  [8]

Параметри ґратки		$a = b = 0,3811$ нм; $c = 0,6136$ нм.			
ПГ		$P\bar{3}m1$			
Сингонія		тригональна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Sn	1(a)	0	0	0	1,0
Se	2(d)	1/3	2/3	0,249	1,0

Таблиця 2.9.

Структурні дані для сполуки  $Y_2S_3$  [9]

Параметри ґратки		$a = 1,75234$ нм; $b = 0,40107$ нм; $\beta = 98,60^\circ$ ; $c = 1,01736$ нм.			
ПГ		$P2_1 / m$			
Сингонія		моноклінна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Y	2(e)	0,0203	1/4	0,1889	1,0
Y	2(e)	0,4301	1/4	0,1250	1,0
Y	2(e)	0,7810	1/4	0,8289	1,0
Y	2(e)	0,7202	1/4	0,1869	1,0
S	2(e)	0,3980	1/4	0,4868	1,0
S	2(e)	0,1153	1/4	0,5493	1,0
S	2(e)	0,5757	1/4	0,0514	1,0
S	2(e)	0,8731	1/4	0,2674	1,0
S	2(e)	0,9667	1/4	0,6153	1,0
S	2(e)	0,2817	1/4	0,6371	1,0
S	2(e)	0,2680	1/4	0,0077	1,0
S	2(e)	0,6302	1/4	0,7109	1,0
S	2(e)	0,9242	1/4	0,9505	1,0
S	2(e)	0,1845	1/4	0,3206	1,0
S	2(e)	0,5317	1/4	0,3663	1,0

Таблиця 2.10.

Структурні дані для сполуки  $Y_2Se_3$  [10]

Параметри ґратки		$a = 8,170$ нм; $b = 1,1455$ нм; $c = 2,4380$ нм.			
ПГ		$Fddd$			
Сингонія		ромбічна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Y	16(g)	0,125	0,125	0,0439	1,0
Y	16(g)	0,125	0,125	0,0408	1,0
Se	32(h)	0,125	0,125	0,3761	1,0
Se	32(h)	0,3697	0,125	0,125	1,0

Таблиця 2.11.

Структурні дані для сполуки  $\text{Er}_2\text{S}_3$  [11]

Параметри ґратки		$a = 1,0072$ нм; $b = 0,3976$ нм; $\beta = 98,66^\circ$ ; $c = 1,7389$ нм.			
ПГ		$P2_1 / m$			
Сингонія		моноклінна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Er	2(e)	0,8130	1/4	0,2796	1,0
Er	2(e)	0,1705	1/4	0,2188	1,0
Er	2(e)	0,5132	1/4	0,6014	1,0
Er	2(e)	0,8110	1/4	0,9794	1,0
S	2(e)	0,4508	1/4	0,8849	1,0
S	2(e)	0,8755	1/4	0,5700	1,0
S	2(e)	0,0481	1/4	0,0762	1,0
S	2(e)	0,9474	1/4	0,4244	1,0
S	2(e)	0,6795	1/4	0,8171	1,0
S	2(e)	0,7321	1/4	0,1269	1,0
S	2(e)	0,3630	1/4	0,7176	1,0
S	2(e)	0,6331	1/4	0,4685	1,0
S	2(e)	0,9925	1/4	0,7323	1,0
S	2(e)	0,2892	1/4	0,3688	1,0
S	2(e)	0,3847	1/4	0,0335	1,0

Таблиця 2.12.

Структурні дані для сполуки  $\text{Er}_2\text{Se}_3$  [12]

Параметри ґратки		$a = 0,8085$ нм; $b = 1,1346$ нм; $c = 2,4140$ нм.			
ПГ		$Fddd$			
Сингонія		ромбічна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Er	16(g)	0	0	0,9160	1,0
Er	16(g)	0	0	0,2527	1,0
Se	16(f)	0	0,2442	0	1,0
Se	32(h)	0,2480	0,5068	0,5813	1,0

**Таблиця 2.13.**Структурні дані для сполуки  $\text{La}_2\text{S}_3$  [13]

Параметри ґратки		$a = 0,7660$ нм; $b = 0,4220$ нм; $c = 1,5950$ нм.			
ПГ		$R\bar{3}m$			
Сингонія		ромбічна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
La	4(c)	0,7650	1/4	0,9450	1,0
La	4(c)	0,1460	1/4	0,2040	1,0
S	4(c)	0,0090	1/4	0,3910	1,0
S	4(c)	0,1440	1/4	0,7790	1,0
S	4(c)	0,9710	1/4	0,5660	1,0

**Таблиця 2.14.**Структурні дані для сполуки  $\text{La}_2\text{Se}_3$  [13]

Параметри ґратки		$a = 0,7493$ нм; $b = 0,4055$ нм; $c = 1,5616$ нм.			
ПГ		$R\bar{3}m$			
Сингонія		ромбічна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
La	12(a)	0,3750	0	1/4	0,904
Se	16(c)	0,5739	0,5739	0,5739	1,0

**Таблиця 2.15.**Структурні дані для сполуки  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  [14]

Параметри ґратки		$a = 0,89117$ нм.			
ПГ		$I\bar{4}3d$			
Сингонія		кубічна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Pr	4(c)	0,1415	1/4	0,2046	1,0
Pr	4(c)	0,2642	1/4	0,9560	1,0
S	4(c)	0,0084	1/4	0,3909	1,0
S	4(c)	0,3723	1/4	0,5672	1,0
S	4(c)	0,1472	1/4	0,7804	1,0

**Таблиця 2.16.**Структурні дані для сполуки  $\text{Pr}_2\text{Se}_3$  [15]

Параметри ґратки		$a = 0,89117$ нм.			
ПГ		$I\bar{4}3d$			

Сингонія		кубічна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Pr	12(a)	0,3750	0	1/4	0,9
Se	16(c)	0,3234	0,3234	0,3234	1,0

## 2.2. Кристалографічні характеристики тернарних сполук

У таблицях 2.17. – 2.38. зібрано інформацію про кристалічну структуру тернарних сполук, що утворюються у системах  $Y_2X_3 - PbX$ ,  $Er_2X_3 - PbX$ ,  $La_2X_3 - PbX$ ,  $Pr_2X_3 - PbX$ ,  $Y_2X_3 - SiX_2$ ,  $Er_2X_3 - SiX_2$ ,  $La_2X_3 - SiX_2$ ,  $Pr_2X_3 - SiX_2$ ,  $Y_2X_3 - GeX_2$ ,  $Er_2X_3 - GeX_2$ ,  $La_2X_3 - GeX_2$ ,  $Pr_2X_3 - GeX_2$ ,  $Y_2X_3 - SnX_2$ ,  $Er_2X_3 - SnX_2$ ,  $La_2X_3 - SnX_2$  і  $Pr_2X_3 - SnX_2$  ( $X - S, Se$ ). Ці системи є обмежуючими сторонами квазіпотрійних систем  $R_2X_3 - R'_2X_3 - PbX$  і  $R_2X_3 - R'_2X_3 - D^{IV}X_2$  ( $R - Y, Er; R' - La, Pr$ ).

**Таблиця 2.17.**

Структурні дані для сполуки  $Y_2PbS_4$  [16]

Параметри ґратки		$a = 0,7930$ нм; $b = 2,8698$ м; $c = 1,20511$ нм.			
ПГ		$Cmc2_1$			
Сингонія		ромбічна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Y	8(b)	0,2490	0,0762	0,2670	1,0
Y	4(a)	0	0,0694	0,9111	1,0
Y	4(a)	0	0,5713	0,9336	1,0
Y	8(b)	0,2570	0,1796	0,7864	1,0
Y	4(a)	0	0,6738	0,4359	1,0
Y	4(a)	0	0,1772	0,4261	1,0
Pb	4(a)	0	0,0477	0,5596	1,0
Pb	4(a)	0	0,5375	0,6271	1,0
Pb	8(b)	0,2351	0,2062	0,1323	1,0
Pb	8(b)	0,2480	0,2093	0,0918	1,0
S	8(b)	0,2490	0,0374	0,0608	1,0
S	4(a)	0	0,6426	0,2270	1,0
S	4(a)	0	0,1649	0,9380	1,0

S	4(a)	0	0,6630	0,9520	1,0
S	8(b)	0,2520	0,0870	0,7589	1,0
S	4(a)	0	0,0187	0,3370	1,0
S	4(a)	0	0,5163	0,3110	1,0
S	8(b)	0,2610	0,2365	0,3720	1,0
S	4(a)	0	0,1338	0,2290	1,0
S	8(b)	0,2310	0,1161	0,4776	1,0
S	4(a)	0	0,7056	0,6580	1,0
S	4(a)	0	0,2162	0,6450	1,0

**Таблиця 2.18.**

Структурні дані для сполуки  $Y_6Pb_2Se_{11}$  [17]

Параметри ґратки		$a = 0,4062$ нм; $b = 1,3467$ нм; $c = 3,7624$ нм.			
ПГ		$Cmct$			
Сингонія		ромбічна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Y	8(f)	0	0,0257	0,6333	1,0
Y	8(f)	0	0,2462	0,1814	1,0
Y	4(a)	0	0	0	1,0
Y	8(f)	0	0,2761	0,5571	0,5
Pb	8(f)	0	0,2761	0,5571	0,5
Pb	4(c)	0	0,5148	0,2500	1,0
Se	8(f)	0	0,0810	0,0690	1,0
Se	8(f)	0	0,1203	0,7007	1,0
Se	8(f)	0	0,3394	0,1123	1,0
Se	8(f)	0	0,3575	0,0152	1,0
Se	8(f)	0	0,6047	0,1622	1,0
Se	4(c)	0	0,1629	0,2500	1,0

**Таблиця 2.19.**

Структурні дані для сполуки  $Er_2PbS_4$  [16]

Параметри ґратки		$a = 0,7863$ нм; $b = 2,8525$ нм; $c = 1,1995$ нм.			
ПГ		$Cm2_1$			
Сингонія		ромбічна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Er	8(b)	0,2494	0,0758	0,2693	1,0
Er	4(a)	0	0,0694	0,9122	1,0
Er	4(a)	0	0,5701	0,9217	1,0

Er	8(b)	0,2503	0,1801	0,7869	1,0
Er	4(a)	0	0,6741	0,4369	1,0
Er	4(a)	0	0,1752	0,4343	1,0
Pb	4(a)	0	0,0463	0,5653	1,0
Pb	4(a)	0	0,5380	0,6213	1,0
Pb	8(b)	1/4	0,2068	0,1260	1,0
Pb	8(b)	1/4	0,2079	0,0949	1,0
S	8(b)	1/4	0,0392	0,0593	1,0
S	4(a)	0	0,6396	0,2273	1,0
S	4(a)	0	0,1640	0,9384	1,0
S	4(a)	0	0,6650	0,9406	1,0
S	8(b)	0,2523	0,0881	0,7655	1,0
S	4(a)	0	0,0191	0,3389	1,0
S	4(a)	0	0,5151	0,3137	1,0
S	8(b)	0,2520	0,2332	0,3776	1,0
S	4(a)	0	0,1391	0,2224	1,0
S	8(b)	0,2483	0,1118	0,4793	1,0
S	4(a)	0	0,7077	0,6471	1,0
S	4(a)	0	0,2080	0,6486	1,0

**Таблиця 2.20.**

Структурні дані для сполуки  $\text{Er}_2\text{PbSe}_4$  [18]

Параметри ґратки		$a = 1,2541$ нм; $b = 0,4081$ нм; $c = 1,4865$ нм.			
ПГ		$R\bar{3}m$			
Сингонія		ромбічна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Er	4(c)	0,4381	1/4	0,3905	1,0
Er	4(c)	0,4160	1/4	0,9041	1,0
Pb	4(c)	0,7904	1/4	0,3369	0,5
Pb	4(c)	0,7312	1/4	0,3213	0,5
Se	4(c)	0,2061	1/4	0,8316	1,0
Se	4(c)	0,1286	1/4	0,5305	1,0
Se	4(c)	0,5259	1/4	0,2150	1,0
Se	4(c)	0,4099	1/4	0,5766	1,0

**Таблиця 2.21.**Структурні дані для сполуки  $\text{La}_2\text{PbS}_4$  [19]

Параметри ґратки		$a = 0,8767$ нм.			
ПГ		$I\bar{4}3d$			
Сингонія		кубічна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
La	12(a)	0,3750	0	1/4	0,667
Pb	12(a)	0,3750	0	1/4	0,333
S	16(c)	0,5830	0,5830	0,5830	1,0

**Таблиця 2.22.**Структурні дані для сполуки  $\text{La}_2\text{PbSe}_4$  [19]

Параметри ґратки		$a = 0,9106$ нм.			
ПГ		$I\bar{4}3d$			
Сингонія		кубічна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
La	12(a)	0,3750	0	1/4	0,667

**Таблиця 2.23.**Структурні дані для сполуки  $\text{Pr}_2\text{PbS}_4$  [19]

Параметри ґратки		$a = 0,8675$ нм.			
ПГ		$I\bar{4}3d$			
Сингонія		кубічна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Pr	12(a)	0,3750	0	1/4	0,667
Pb	12(a)	0,3750	0	1/4	0,333
Se	16(c)	0,5830	0,5830	0,5830	1,0

**Таблиця 2.24.**Структурні дані для сполуки  $\text{Pr}_2\text{PbSe}_4$  [19]

Параметри ґратки		$a = 0,89916$ нм.			
ПГ		$I\bar{4}3d$			
Сингонія		кубічна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Pr	12(a)	0,3750	0	1/4	0,667
Pb	12(a)	0,3750	0	1/4	0,333



Se	16(c)	0,5830	0,5830	0,5830	1,0
----	-------	--------	--------	--------	-----

**Таблиця 2.25.**

Структурні дані для сполуки  $Y_3Si_{1,25}S_7$  [20]

Параметри ґратки		$a = b = 0,9750$ нм; $c = 0,5700$ нм.			
ПГ		$P6_3$			
Сингонія		гексагональна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Y	6(c)	0,1320	0,3590	0,2500	1,0
Si	2(a)	0	0	0,9990	0,25
Si	2(b)	1/3	2/3	0,6560	1,0
S	6(c)	0,0970	0,2470	0,7850	1,0
S	6(c)	0,4220	0,5350	0,5350	1,0
S	2(b)	1/3	2/3	0,0140	1,0

**Таблиця 2.26.**

Структурні дані для сполуки  $Y_3Ge_{1,25}S_7$  [21]

Параметри ґратки		$a = b = 0,9730$ нм; $c = 0,5826$ нм.			
ПГ		$P6_3$			
Сингонія		гексагональна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Y	6(c)	0,2184	0,3580	0,7572	1,0
Ge	2(a)	0	0	0,9433	0,25
Ge	2(b)	1/3	2/3	0,3333	1,0
S	6(c)	0,8991	0,1514	0,7091	1,0
S	6(c)	0,4263	0,9042	0,4928	1,0
S	2(b)	1/3	2/3	0,9583	1,0

**Таблиця 2.27.**

Структурні дані для сполуки  $La_2SiS_5$  [22]

Параметри ґратки		$a = 0,76208$ нм; $b = 1,26407$ нм; $\beta = 101,559^\circ$ ; $c = 0,78998$ нм.			
ПГ		$P2_1 / c$			
Сингонія		моноклінна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
La	4(e)	0,7405	0,0953	0,0456	1,0

La	4(e)	0,6649	0,6652	0,1336	1,0
Si	4(e)	0,8303	0,3835	0,0962	1,0
S	4(e)	1,0231	0,2740	0,0506	1,0
S	4(e)	0,9213	0,5003	0,2816	1,0
S	4(e)	0,3608	0,1210	0,0020	1,0
S	4(e)	0,6756	0,4703	-0,1116	1,0
S	4(e)	0,6283	0,2981	0,1954	1,0

**Таблиця 2.28.**

Структурні дані для сполуки  $\text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_7$  [23]

Параметри ґратки		$a = 0,94333$ нм; $\alpha = 81,906^\circ$ ; $b = 1,04482$ нм; $\beta = 87,475^\circ$ ; $c = 1,49866$ нм; $\gamma = 89,499^\circ$ .			
ПГ		$P\bar{1}$			
Сингонія		триклінна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
La	4(i)	0,9515	0,2386	0,0015	1,0
La	4(i)	0,3962	0,1154	0,1864	1,0
La	4(i)	0,4887	0,7361	0,5336	1,0
La	4(i)	0,1349	0,4397	0,3229	1,0
La	4(i)	0,5862	0,5808	0,1642	1,0
La	4(i)	0,1675	0,0877	0,6579	1,0
Si	4(i)	0,2502	0,4415	0,0793	1,0
Si	4(i)	0,2224	0,4451	0,6080	1,0
Si	4(i)	0,2498	0,9941	0,4155	1,0
Si	4(i)	0,7322	0,9410	0,0992	1,0
Se	4(i)	0,1781	0,0157	0,0461	1,0
Se	4(i)	0,3179	0,5223	0,4678	1,0
Se	4(i)	0,8436	0,5003	0,0584	1,0
Se	4(i)	0,4373	0,3581	0,2808	1,0
Se	4(i)	0,4638	0,3495	0,0487	1,0
Se	4(i)	0,3943	0,2975	0,6585	1,0
Se	4(i)	0,1963	0,1911	0,4578	1,0
Se	4(i)	0,1179	0,2835	0,1654	1,0
Se	4(i)	0,7502	0,1212	0,1704	1,0
Se	4(i)	0,1272	0,2199	0,8308	1,0
Se	4(i)	0,4900	0,0048	0,3791	1,0
Se	4(i)	0,5069	0,8739	0,1130	1,0
Se	4(i)	0,1926	0,8579	0,5418	1,0

Se	4( <i>i</i> )	0,2452	0,6240	0,1496	1,0
Se	4( <i>i</i> )	0,8135	0,4113	0,2941	1,0
Se	4( <i>i</i> )	0,1472	0,9578	0,2884	1,0
Se	4( <i>i</i> )	0,0121	0,3454	0,5981	1,0

**Таблиця 2.29.**

Структурні дані для сполуки  $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$  [24]

Параметри ґратки		$a = b = 1,0297$ нм; $c = 0,5812$ нм.			
ПГ		$P6_3$			
Сингонія		гексагональна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
La	6( <i>c</i> )	0,3570	0,1269	0,2350	1,0
Ge	2( <i>a</i> )	0	0	1,0000	0,25
Ge	2( <i>b</i> )	1/3	2/3	0,1530	1,0
S	6( <i>c</i> )	0,1570	0,2429	0,2510	1,0
S	6( <i>c</i> )	0,1071	0,5216	0,0060	1,0
S	2( <i>b</i> )	1/3	2/3	0,5270	1,0

**Таблиця 2.30.**

Структурні дані для сполуки  $\text{La}_2\text{GeS}_5$  [25]

Параметри ґратки		$a = 0,7887$ нм; $b = 1,2720$ нм; $\beta = 101,4^\circ$ ; $c = 0,7675$ нм.			
ПГ		$P2_1 / c$			
Сингонія		моноклінна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
La	4( <i>e</i> )	0,0419	0,2395	0,0935	1,0
La	4( <i>e</i> )	0,3649	0,8401	0,1667	1,0
Ge	4( <i>e</i> )	0,5912	0,3380	0,1165	1,0
S	4( <i>e</i> )	0,3815	0,1706	0,0259	1,0
S	4( <i>e</i> )	0,5004	0,8613	0,3790	1,0
S	4( <i>e</i> )	0,2163	0,5784	0,0061	1,0
S	4( <i>e</i> )	0,6977	0,1287	0,2051	1,0
S	4( <i>e</i> )	0,5474	0,5349	0,2326	1,0

**Таблиця 2.31.**Структурні дані для сполуки  $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  [26]

Параметри ґратки		$a = b = 1,9400$ нм; $c = 0,8100$ нм.			
ПГ		$R3c$			
Сингонія		тригональна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
La	$6(a)$	0	0	1,0000	1,0
La	$18(b)$	0,0030	0,2307	0,2028	1,0
Ge	$18(b)$	0,2000	0,1875	0,1523	1,0
S	$18(b)$	0,1549	0,3789	0,1618	1,0
S	$18(b)$	0,1246	0,0643	0,2511	1,0
S	$18(b)$	0,1145	0,2005	0,9974	1,0
S	$18(b)$	0,3960	0,0593	0,1817	1,0

**Таблиця 2.32.**Структурні дані для сполуки  $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$  [27]

Параметри ґратки		$a = b = 1,0670$ нм; $c = 0,6100$ нм.			
ПГ		$P6_3$			
Сингонія		гексагональна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
La	$6(c)$	0,1230	0,3570	0,2500	1,0
Ge	$2(a)$	0	0	0,2780	0,625
Ge	$2(b)$	1/3	2/3	0,6640	0,625
Se	$6(c)$	0,0850	0,2500	0,7610	1,0
Se	$6(c)$	0,4100	0,5260	0,5230	1,0
Se	$2(b)$	1/3	2/3	0,0240	1,0

**Таблиця 2.33.**Структурні дані для сполуки  $\text{La}_3\text{Sn}_{1,25}\text{S}_7$  [24]

Параметри ґратки		$a = b = 1,0277$ нм; $c = 0,6003$ нм.			
ПГ		$P6_3$			
Сингонія		гексагональна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
La	$6(c)$	0,3573	0,2222	0,2220	1,0
Sn	$2(a)$	0	0	1,0000	0,25
Sn	$2(b)$	1/3	2/3	0,6640	1,0
Se	$6(c)$	0,0945	0,2457	0,2487	1,0

Se	6(c)	0,5161	0,0903	0,4845	1,0
Se	2(b)	1/3	2/3	0,5373	1,0

**Таблиця 2.34.**

Структурні дані для сполуки  $\text{La}_2\text{SnS}_5$  [28]

Параметри ґратки		$a = 0,1122$ нм; $b = 0,7915$ нм; $c = 0,3960$ нм.			
ПГ		$Pbam$			
Сингонія		ромбічна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
La	4(h)	0,3311	0,0743	1/2	1,0
Sn	2(a)	0	0	0	1,0
S	2(c)	0	1/2	0	1,0
S	4(g)	0,2984	0,3571	0	1,0
S	4(h)	0,0694	0,1869	1/2	1,0

**Таблиця 2.35.**

Структурні дані для сполуки  $\text{Pr}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$  [29]

Параметри ґратки		$a = b = 1,9110$ нм; $c = 0,7930$ нм.			
ПГ		$R3c$			
Сингонія		тригональна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Si	18(b)	0,2010	0,1860	0,1530	1,0
Pr	6(a)	0	0	1,0000	1,0
Pr	18(b)	0,0020	0,2310	0,2030	1,0
S	18(b)	0,1540	0,3810	0,1650	1,0
S	18(b)	0,1260	0,0670	0,2470	1,0
S	18(b)	0,1180	0,2020	0,0060	1,0
S	18(b)	0,3980	0,0660	0,1770	1,0

**Таблиця 2.36.**

Структурні дані для сполуки  $\text{Pr}_3\text{Si}_{1,25}\text{Se}_7$  [30]

Параметри ґратки		$a = b = 1,05268$ нм; $c = 0,60396$ нм.			
ПГ		$P6_3$			
Сингонія		гексагональна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Pr	6(c)	0,2296	0,3565	0,7390	1,0
Si	2(a)	0	0	0,9900	0,25

Si	2( <i>b</i> )	1/3	2/3	0,3330	1,0
Se	6( <i>c</i> )	0,9081	0,1558	0,7280	1,0
Se	6( <i>c</i> )	0,4188	0,8975	0,4800	1,0
Se	2( <i>b</i> )	1/3	2/3	0,9510	1,0

**Таблиця 2.37.**

Структурні дані для сполуки Pr<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>S<sub>12</sub> [31]

Параметри ґратки		$a = b = 1,92856$ нм; $c = 0,79805$ нм.			
ПГ		$R\bar{3}c$			
Сингонія		тригональна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Pr	6( <i>a</i> )	0	0	1,0000	1,0
Pr	18( <i>b</i> )	0,0038	0,2316	0,2033	1,0
Ge	18( <i>b</i> )	0,1991	0,1862	0,1553	1,0
S	18( <i>b</i> )	0,1536	0,3788	0,1601	1,0
S	18( <i>b</i> )	0,1228	0,0643	0,2452	1,0
S	18( <i>b</i> )	0,1177	0,2032	0,9923	1,0
S	18( <i>b</i> )	0,3954	0,0592	0,1843	1,0

**Таблиця 2.38.**

Структурні дані для сполуки Pr<sub>3</sub>Ge<sub>1,25</sub>Se<sub>7</sub> [32]

Параметри ґратки		$a = b = 1,0590$ нм; $c = 0,6060$ нм.			
ПГ		$P6_3$			
Сингонія		гексагональна			
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Pr	6( <i>c</i> )	0,1340	0,3650	0,2500	1,0
Ge	2( <i>a</i> )	0	0	0,0160	0,5
Ge	2( <i>b</i> )	1/3	2/3	0,6640	1,0
Se	6( <i>c</i> )	0,0900	0,2460	0,7680	1,0
Se	6( <i>c</i> )	0,4180	0,5210	0,5230	1,0
Se	2( <i>b</i> )	1/3	2/3	0,0370	1,0

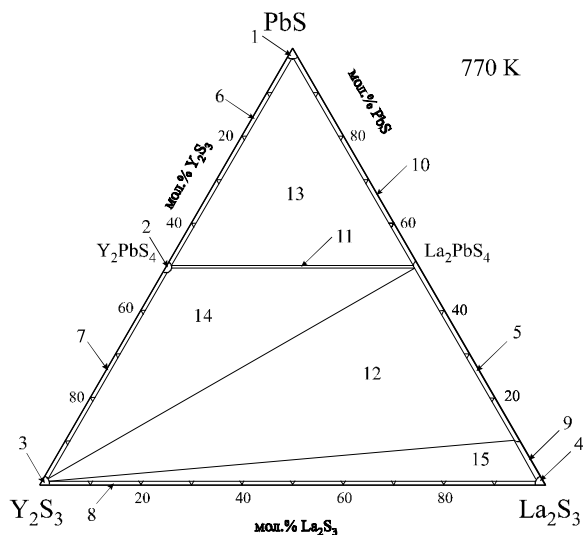
**РОЗДІЛ 3**  
**Системи  $R_2X_3 - R'_2X_3 - Ge(Si)X_2$**   
**( $R - Y, Tb, Dy, Ho, Er$ ;  $R' - La, Pr$ ;  $X - S, Se$ )**

**3.1. Ізотермічні перерізи**

**3.1.1. Системи  $R_2S_3 - R'_2S_3 - PbS$  [33 - 36]**

Фазові рівноваги в квазіпотрійних системах  $R_2S_3 - R'_2S_3 - PbS$  ( $R - La, Pr$ ;  $R' - Y, Er$ ) за температури 770 К представлено на рисунках 3.1-3.4.

Фазові поля досліджених систем зазначені у таблицях 3.1.-3.4.



**Рис. 3.1.** Ізотермічний переріз системи  $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$  за температури 770 К.





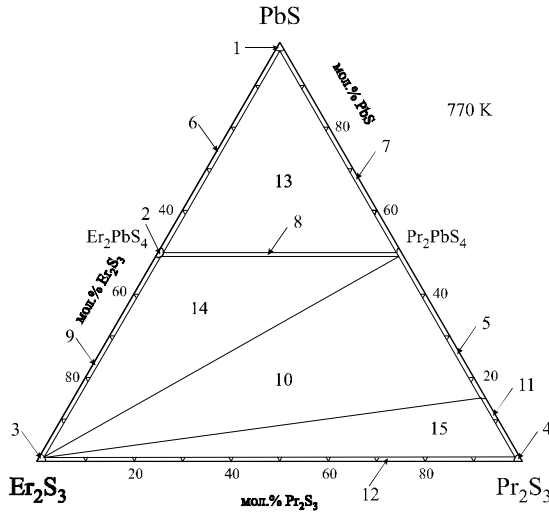


Рис. 3.4. Ізотермічний переріз системи  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{PbS}$  за температури 770 К.

Таблиця 3.1.

Фазові поля системи  $\text{Y}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{PbS}$  за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$\text{PbS}$
2	$\text{Y}_2\text{PbS}_4$
3	$\text{Y}_2\text{S}_3$
4	$\text{La}_2\text{S}_3$
5	$\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ( $x = 0 \div 0,86$ )
6	$\text{PbS} + \text{Y}_2\text{PbS}_4$
7	$\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{Y}_2\text{PbS}_4$
8	$\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{S}_3$
9	$\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_{2,57}\text{Pb}_{0,14}\text{S}_4$
10	$\text{PbS} + \text{La}_2\text{PbS}_4$
11	$\text{Y}_2\text{PbS}_4 + \text{La}_2\text{PbS}_4$
12	$\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ( $x = 0 \div 0,86$ )
13	$\text{PbS} + \text{Y}_2\text{PbS}_4 + \text{La}_2\text{PbS}_4$
14	$\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{Y}_2\text{PbS}_4 + \text{La}_2\text{PbS}_4$
15	$\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_{2,57}\text{Pb}_{0,14}\text{S}_4$

**Таблиця 3.2.**

Фазові поля системи  $Y_2S_3 - Pr_2S_3 - PbS$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	PbS
2	$Y_2PbS_4$
3	$Y_{3,5+x}Pr_{1-x}S_{6,8}$ ( $x = 0 \div 1$ )
4	$Pr_2S_3$
5	$Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ( $x = 0 \div 0,78$ )
6	PbS + $Y_2PbS_4$
7	PbS + $Pr_2PbS_4$
8	$Y_2PbS_4$ + $Pr_2PbS_4$
9	$Y_2S_3$ + $Y_2PbS_4$
10	$Y_{3,5+x}Pr_{1-x}S_{6,8}$ ( $x = 0 \div 1$ ) + $Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ( $x = 0 \div 0,78$ )
11	$Pr_2S_3$ + $Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ( $x = 0,78$ )
12	$Y_{3,5+x}Pr_{1-x}S_{6,8}$ ( $x = 0$ ) + $Pr_2S_3$
13	PbS + $Y_2PbS_4$ + $Pr_2PbS_4$
14	$Y_2S_3$ + $Y_2PbS_4$ + $Pr_2PbS_4$
15	$Y_{4+x}Pr_{1-x}S_{7,5}$ ( $x = 0$ ) + $Pr_2S_3$ + $Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ( $x = 0,78$ )

**Таблиця 3.3.**

Фазові поля системи  $Er_2S_3 - La_2S_3 - PbS$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	PbS
2	$\alpha$
3	$Er_{3+x}La_{1-x}S_6$ ( $x = 0 \div 1$ )
4	$La_2S_3$
5	$La_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ( $x = 0 \div 0,86$ )
6	PbS + $\alpha$
7	PbS + $La_2PbS_4$
8	$\alpha$ + $La_2PbS_4$
9	$Er_2S_3$ + $\alpha$
10	$Er_{3+x}La_{1-x}S_6$ ( $x = 0 \div 1$ ) + $La_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ( $x = 0 \div 0,86$ )
11	$La_2S_3$ + $La_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ( $x = 0,86$ )
12	$Er_{3+x}La_{1-x}S_6$ ( $x = 0$ ) + $La_2S_3$

№ п/п поля	Фазові поля
13	$PbS + \alpha + La_2PbS_4$
14	$Er_2S_3 + \alpha + La_2PbS_4$
15	$Er_{3+x}La_{1-x}S_6(x=0) + La_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4(x=0,86) + La_2S_3$

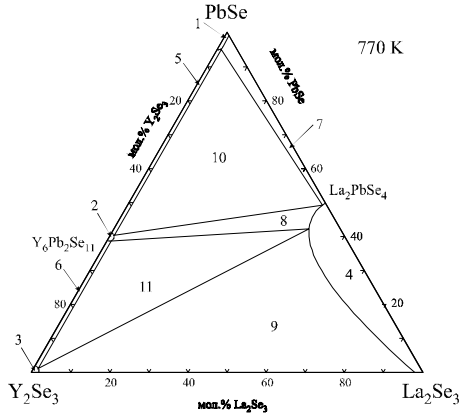
**Таблиця 3.4.**

Фазові поля системи  $Er_2S_3 - Pr_2S_3 - PbS$   
за температури 770 К

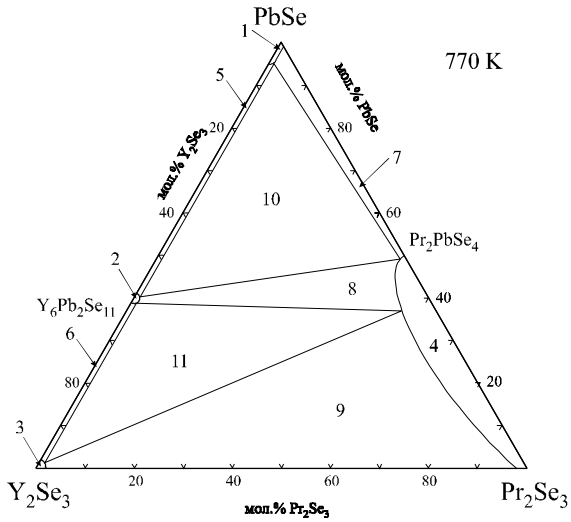
№ п/п поля	Фазові поля
1	$PbS$
2	$Er_2PbS_4$
3	$Er_{3,5+x}Pr_{1-x}S_{6,8}(x=0\div 1)$
4	$Pr_2S_3$
5	$Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4(x=0\div 0,78)$
6	$PbS + Er_2PbS_4$
7	$PbS + Pr_2PbS_4$
8	$Er_2PbS_4 + Pr_2PbS_4$
9	$Er_2S_3 + Er_2PbS_4$
10	$Er_{3,5+x}Pr_{1-x}S_{6,8}(x=0\div 1) + Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4(x=0\div 0,78)$
11	$Pr_2S_3 + Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4(x=0,78)$
12	$Er_{3,5+x}Pr_{1-x}S_{6,8}(x=0) + Pr_2S_3$
13	$PbS + Er_2PbS_4 + Pr_2PbS_4$
14	$Er_2S_3 + Er_2PbS_4 + Pr_2PbS_4$
15	$Er_{4+x}Pr_{1-x}S_{7,5}(x=0) + Pr_2S_3 + Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4(x=0,78)$

### 3.1.2. Системи $R_2Se_3 - R'_2Se_3 - PbSe$ [37], [38]

Фазові рівноваги в квазіпотрійних системах  $R_2Se_3 - R'_2Se_3 - PbSe$  ( $R - La, Pr; R' - Y, Er$ ) за температури 770 К представлено на рисунках 3.5-3.8. Фазові поля досліджених систем зазначені у таблицях 3.5.-3.8.



**Рис. 3.5.** Ізотермічний переріз системи  $Y_2Se_3 - La_2Se_3 - PbSe$  за температури 770 К.



**Рис. 3.6.** Ізотермічний переріз системи  $Y_2Se_3 - Pr_2Se_3 - PbSe$  за температури 770 К.



**Таблиця 3.5.**

Фазові поля системи  $Y_2Se_3 - La_2Se_3 - PbSe$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	PbSe
2	$Y_6Pb_2Se_{11}$
3	$Y_2Se_3$
4	$\alpha$
5	$PbSe + Y_6Pb_2Se_{11}$
6	$Y_2Se_3 + Y_6Pb_2Se_{11}$
7	$\alpha + PbSe$
8	$Y_6Pb_2Se_{11} + \alpha$ ,
9	$Y_2Se_3 + \alpha$
10	$PbSe + Y_6Pb_2Se_{11} + \alpha$
11	$Y_2Se_3 + Y_6Pb_2Se_{11} + \alpha$

**Таблиця 3.6.**

Фазові поля системи  $Y_2Se_3 - Pr_2Se_3 - PbSe$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	PbSe
2	$Y_6Pb_2Se_{11}$
3	$Y_2Se_3$
4	$\alpha$
5	$PbSe + Y_6Pb_2Se_{11}$
6	$Y_2Se_3 + Y_6Pb_2Se_{11}$
7	$\alpha + PbSe$
8	$Y_6Pb_2Se_{11} + \alpha$
9	$Y_2Se_3 + \alpha$
10	$PbSe + Y_6Pb_2Se_{11} + \alpha$
11	$Y_2Se_3 + Y_6Pb_2Se_{11} + \alpha$

**Таблиця 3.7.**

Фазові поля системи  $\text{Er}_2\text{Se}_3 - \text{La}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe}$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$\text{PbSe}$
2	$\text{Er}_2\text{PbSe}_4$
3	$\text{Er}_2\text{Se}_3$
4	$\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ( $x = 0 \div 1$ )
5	$\text{PbSe} + \text{Er}_2\text{PbSe}_4$
6	$\text{Er}_2\text{Se}_3 + \text{Er}_2\text{PbSe}_4$
7	$\text{PbSe} + \text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ( $x = 1$ )
8	$\text{Er}_2\text{PbSe}_4 + \text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ( $x = 1$ )
9	$\text{Er}_2\text{Se}_3 + \text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ( $x = 0 \div 1$ )
10	$\text{PbSe} + \text{Er}_2\text{PbSe}_4 + \text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ( $x = 1$ )
11	$\text{Er}_2\text{Se}_3 + \text{Er}_2\text{PbSe}_4 + \text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ( $x = 1$ )

**Таблиця 3.8.**

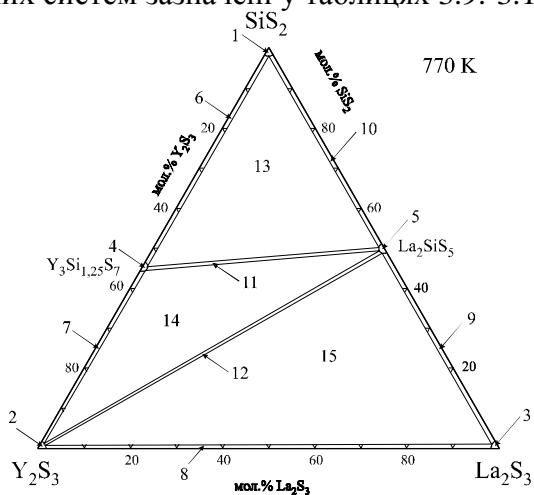
Фазові поля системи  $\text{Er}_2\text{Se}_3 - \text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe}$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$\text{PbSe}$
2	$\text{Er}_2\text{PbSe}_4$
3	$\text{Er}_2\text{Se}_3$
4	$\alpha$
5	$\text{PbSe} + \text{Er}_2\text{PbSe}_4$
6	$\text{Er}_2\text{Se}_3 + \text{Er}_2\text{PbSe}_4$
7	$\text{PbSe} + \text{Pr}_2\text{PbSe}_4$
8	$\text{Er}_2\text{PbSe}_4 + \alpha$
9	$\text{Er}_2\text{Se}_3 + \alpha$
10	$\text{PbSe} + \text{Er}_2\text{PbSe}_4 + \alpha$
11	$\text{Er}_2\text{Se}_3 + \text{Er}_2\text{PbSe}_4 + \alpha$

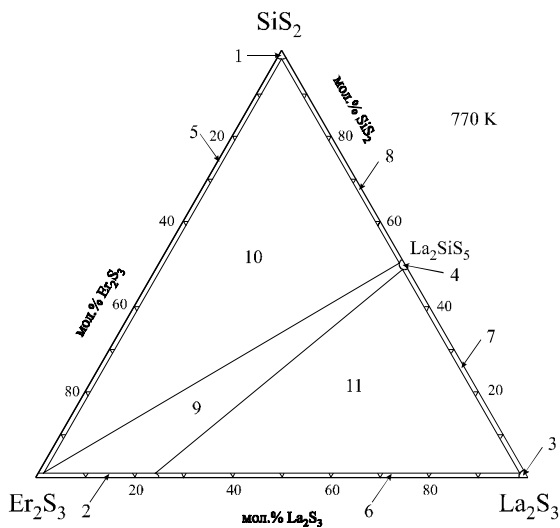
### 3.1.3. Системи $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{R}'_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$ [39], [40]

Фазові рівноваги в квазіпотрійних системах  $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{R}'_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$  ( $\text{R} - \text{La}, \text{Pr}$ ;  $\text{R}' - \text{Y}, \text{Er}$ ) за температури 770 К представлено на рисунках 3.9-3.11. Фазові поля

досліджених систем зазначені у таблицях 3.9.-3.11.

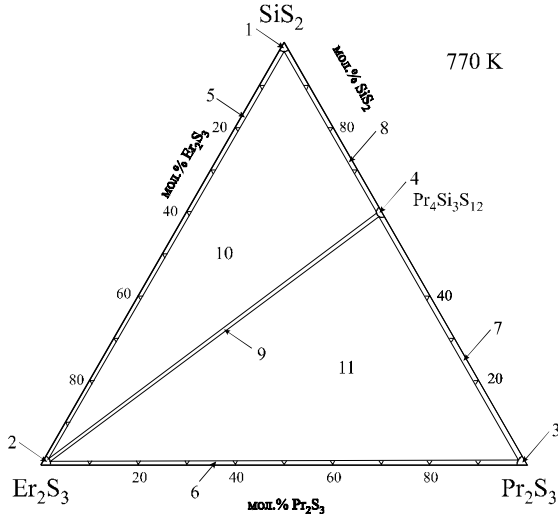


**Рис. 3.9.** Ізотермічний переріз системи  $Y_2S_3 - La_2S_3 - SiS_2$  за температури 770 К.



**Рис. 3.10.** Ізотермічний переріз системи  $Er_2S_3 - La_2S_3 - SiS_2$  за температури 770 К.





**Рис. 3.11.** Ізотермічний переріз системи  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$  за температури 770 К.

**Таблиця 3.9.**

Фазові поля системи  $\text{Y}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$\text{SiS}_2$
2	$\text{Y}_2\text{S}_3$
3	$\text{La}_2\text{S}_3$
4	$\text{Y}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$
5	$\text{La}_2\text{Si}_5$
6	$\text{SiS}_2 + \text{Y}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$
7	$\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{Y}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$
8	$\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{S}_3$
9	$\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{Si}_5$
10	$\text{SiS}_2 + \text{La}_2\text{Si}_5$
11	$\text{Y}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7 + \text{La}_2\text{Si}_5$
12	$\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{Si}_5$
13	$\text{SiS}_2 + \text{Y}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7 + \text{La}_2\text{Si}_5$
14	$\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{Y}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7 + \text{La}_2\text{Si}_5$
15	$\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{Si}_5$

**Таблиця 3.10.**

Фазові поля системи  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$\text{SiS}_2$
2	$\text{Er}_{3,5+x}\text{La}_{1-x}\text{S}_{6,8}$ ( $x = 0 \div 1$ )
3	$\text{La}_2\text{S}_3$
4	$\text{La}_2\text{SiS}_5$
5	$\text{SiS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3$
6	$\text{Er}_{3,5+x}\text{La}_{1-x}\text{S}_{6,8}$ ( $x = 1$ ) + $\text{La}_2\text{S}_3$
7	$\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SiS}_5$
8	$\text{SiS}_2 + \text{La}_2\text{SiS}_5$
9	$\text{Er}_{3,5+x}\text{La}_{1-x}\text{S}_{6,8}$ ( $x = 0 \div 1$ ) + $\text{La}_2\text{SiS}_5$
10	$\text{SiS}_2 + \text{Er}_{3,5+x}\text{La}_{1-x}\text{S}_{6,8}$ ( $x = 1$ ) + $\text{La}_2\text{SiS}_5$
11	$\text{Er}_{3,5+x}\text{La}_{1-x}\text{S}_{6,8}$ ( $x = 0$ ) + $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SiS}_5$

**Таблиця 3.11.**

Фазові поля системи  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$\text{SiS}_2$
2	$\text{Er}_2\text{S}_3$
3	$\text{Pr}_2\text{S}_3$
4	$\text{Pr}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$
5	$\text{SiS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3$
6	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{S}_3$
7	$\text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$
8	$\text{SiS}_2 + \text{Pr}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$
9	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$
10	$\text{SiS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$
11	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$

### 3.1.4. Системи $\text{R}_2\text{Se}_3 - \text{R}'_2\text{Se}_3 - \text{SiSe}_2$ [37], [41]

Фазові рівноваги в квазіпотрійних системах  $\text{R}_2\text{Se}_3 - \text{R}'_2\text{Se}_3 - \text{SiSe}_2$  ( $\text{R} - \text{La}, \text{Pr}$ ;  $\text{R}' - \text{Y}, \text{Er}$ ) за температури 770 К представлено на рисунках 3.12-3.15. Фазові поля

досліджених систем зазначені у таблицях 3.12-3.15.

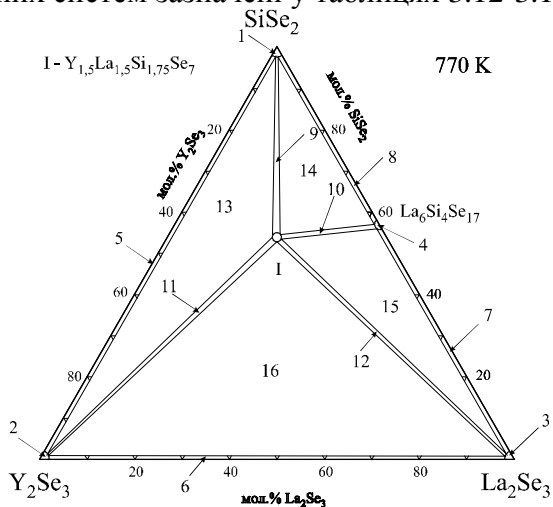


Рис. 3.12. Ізотермічний переріз системи  $Y_2Se_3 - La_2Se_3 - SiSe_2$  за температури 770 К.

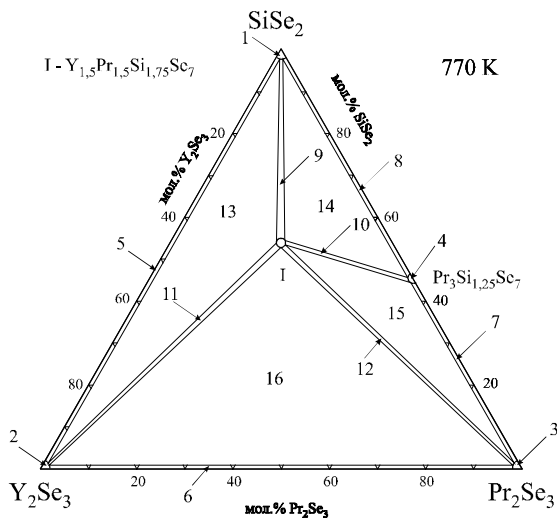


Рис. 3.13. Ізотермічний переріз системи  $Y_2Se_3 - Pr_2Se_3 - SiSe_2$  за температури 770 К.

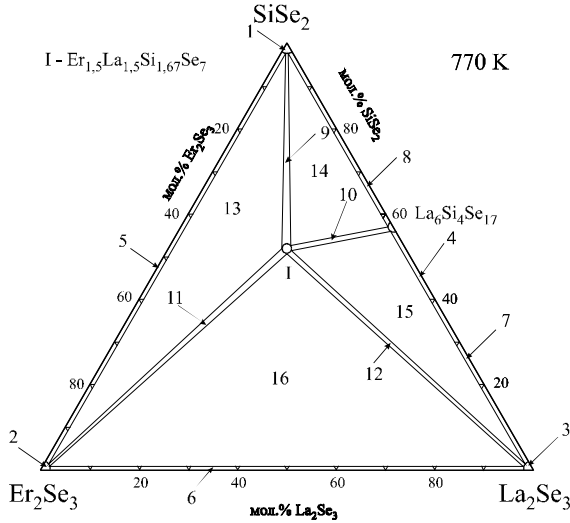


Рис. 3.14. Ізотермічний переріз системи  $\text{Er}_2\text{Se}_3 - \text{La}_2\text{Se}_3 - \text{SiSe}_2$  за температури 770 К.

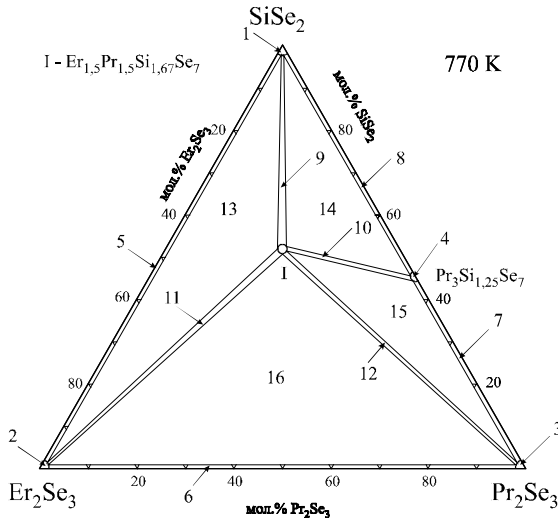


Рис. 3.15. Ізотермічний переріз системи  $\text{Er}_2\text{Se}_3 - \text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{SiSe}_2$  за температури 770 К.

**Таблиця 3.12.**

Фазові поля системи  $Y_2Se_3 - La_2Se_3 - SiSe_2$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$SiSe_2$
2	$Y_2Se_3$
3	$La_2Se_3$
4	$La_6Si_4Se_{17}$
5	$Y_2Se_3 + SiSe_2$
6	$Y_2Se_3 + La_2Se_3$
7	$La_2Se_3 + La_6Si_4Se_{17}$
8	$SiSe_2 + La_6Si_4Se_{17}$
9	$SiSe_2 + Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$
10	$La_6Si_4Se_{17} + Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$
11	$Y_2Se_3 + Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$
12	$La_2Se_3 + Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$
13	$Y_2Se_3 + SiSe_2 + Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$
14	$SiSe_2 + La_6Si_4Se_{17} + Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$
15	$La_2Se_3 + La_6Si_4Se_{17} + Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$
16	$Y_2Se_3 + La_2Se_3 + Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$

**Таблиця 3.13.**

Фазові поля системи  $Y_2Se_3 - Pr_2Se_3 - SiSe_2$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$SiSe_2$
2	$Y_2Se_3$
3	$Pr_2Se_3$
4	$Pr_3Si_{1,25}Se_7$
5	$Y_2Se_3 + SiSe_2$
6	$Y_2Se_3 + Pr_2Se_3$
7	$Pr_2Se_3 + Pr_3Si_{1,25}Se_7$
8	$SiSe_2 + Pr_3Si_{1,25}Se_7$
9	$SiSe_2 + Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$
10	$Pr_3Si_{1,25}Se_7 + Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$
11	$Y_2Se_3 + Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$
12	$Pr_2Se_3 + Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$

№ п/п поля	Фазові поля
13	$Y_2Se_3 + SiSe_2 + Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$
14	$SiSe_2 + Pr_3Si_{1,25}Se_7 + Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$
15	$Pr_2Se_3 + Pr_3Si_{1,25}Se_7 + Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$
16	$Y_2Se_3 + Pr_2Se_3 + Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$

**Таблиця 3.14.**

Фазові поля системи  $Er_2Se_3 - La_2Se_3 - SiSe_2$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$SiSe_2$
2	$Er_2Se_3$
3	$La_2Se_3$
4	$La_6Si_4Se_{17}$
5	$Er_2Se_3 + SiSe_2$
6	$Er_2Se_3 + La_2Se_3$
7	$La_2Se_3 + La_6Si_4Se_{17}$
8	$SiSe_2 + La_6Si_4Se_{17}$
9	$SiSe_2 + Er_{1,5}La_{1,5}Si_{1,67}Se_7$
10	$La_6Si_4Se_{17} + Er_{1,5}La_{1,5}Si_{1,67}Se_7$
11	$Er_2Se_3 + Er_{1,5}La_{1,5}Si_{1,67}Se_7$
12	$La_2Se_3 + Er_{1,5}La_{1,5}Si_{1,67}Se_7$
13	$Er_2Se_3 + SiSe_2 + Er_{1,5}La_{1,5}Si_{1,67}Se_7$
14	$SiSe_2 + La_6Si_4Se_{17} + Er_{1,5}La_{1,5}Si_{1,67}Se_7$
15	$La_2Se_3 + La_6Si_4Se_{17} + Er_{1,5}La_{1,5}Si_{1,67}Se_7$
16	$Er_2Se_3 + La_2Se_3 + Er_{1,5}La_{1,5}Si_{1,67}Se_7$

**Таблиця 3.15.**

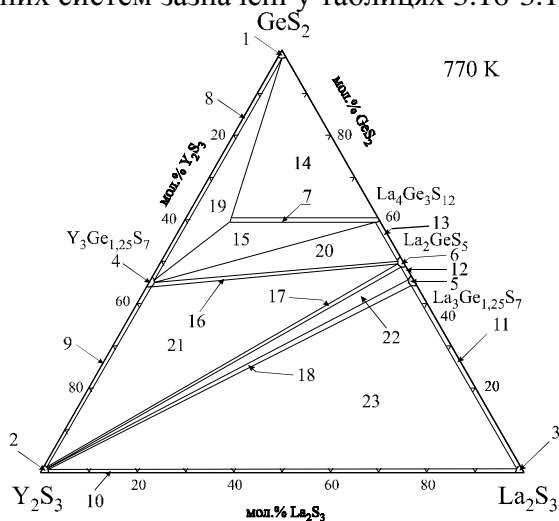
Фазові поля системи  $Er_2Se_3 - Pr_2Se_3 - SiSe_2$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$SiSe_2$
2	$Er_2Se_3$
3	$Pr_2Se_3$
4	$Pr_3Si_{1,25}Se_7$

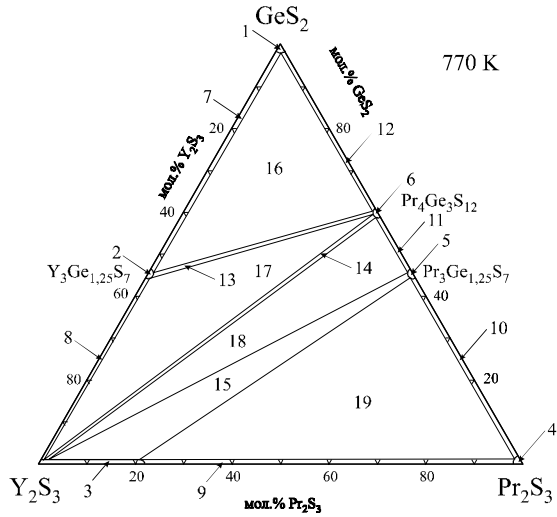
№ п/п поля	Фазові поля
5	$\text{Er}_2\text{Se}_3 + \text{SiSe}_2$
6	$\text{Er}_2\text{Se}_3 + \text{Pr}_2\text{Se}_3$
7	$\text{Pr}_2\text{Se}_3 + \text{Pr}_3\text{Si}_{1,25}\text{Se}_7$
8	$\text{SiSe}_2 + \text{Pr}_3\text{Si}_{1,25}\text{Se}_7$
9	$\text{SiSe}_2 + \text{Er}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$
10	$\text{Pr}_3\text{Si}_{1,25}\text{Se}_7 + \text{Er}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$
11	$\text{Er}_2\text{Se}_3 + \text{Er}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$
12	$\text{Pr}_2\text{Se}_3 + \text{Er}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$
13	$\text{Er}_2\text{Se}_3 + \text{SiSe}_2 + \text{Er}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$
14	$\text{SiSe}_2 + \text{Pr}_3\text{Si}_{1,25}\text{Se}_7 + \text{Er}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$
15	$\text{Pr}_2\text{Se}_3 + \text{Pr}_3\text{Si}_{1,25}\text{Se}_7 + \text{Er}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$
16	$\text{Er}_2\text{Se}_3 + \text{Pr}_2\text{Se}_3 + \text{Er}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$

### 3.1.5. Системи $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{R}'_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [42], [43]

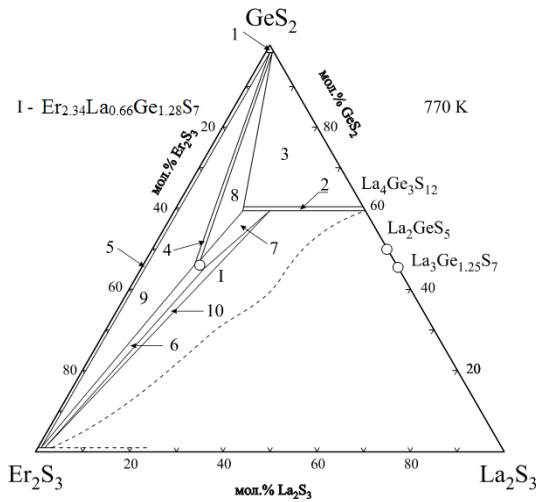
Фазові рівноваги в квазіпотрійних системах  $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{R}'_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  ( $\text{R} - \text{La}, \text{Pr}$ ;  $\text{R}' - \text{Y}, \text{Er}$ ) за температури 770 К представлено на рисунках 3.16-3.19. Фазові поля досліджених систем зазначені у таблицях 3.16-3.19.



**Рис. 3.16.** Ізотермічний переріз системи  $\text{Y}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  за температури 770 К.

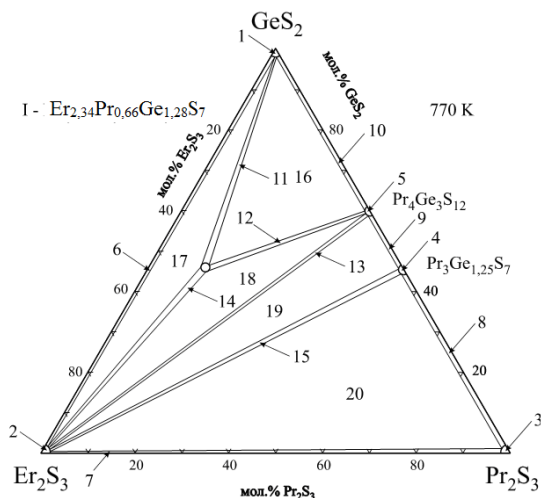


**Рис. 3.17.** Ізотермічний переріз системи  $Y_2S_3 - Pr_2S_3 - GeS_2$  за температури 770 К.



**Рис. 3.18.** Ізотермічний переріз системи  $Er_2S_3 - La_2S_3 - GeS_2$  за температури 770 К.





**Рис. 3.19.** Ізотермічний переріз системи  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  за температури 770 К.

**Таблиця 3.16.**

Фазові поля системи  $\text{Y}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$\text{GeS}_2$
2	$\text{Y}_2\text{S}_3$
3	$\text{La}_2\text{S}_3$
4	$\text{Y}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$
5	$\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$
6	$\text{La}_2\text{GeS}_5$
7	$\text{Y}_{4x}\text{La}_{4-4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ( $x = 0 \div 0,75$ )
8	$\text{GeS}_2 + \text{Y}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$
9	$\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{Y}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$
10	$\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{S}_3$
11	$\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$
12	$\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7 + \text{La}_2\text{GeS}_5$
13	$\text{La}_2\text{GeS}_5 + \text{Y}_{4x}\text{La}_{4-4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ( $x = 0$ )
14	$\text{GeS}_2 + \text{Y}_{4x}\text{La}_{4-4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ( $x = 0 \div 0,75$ )
15	$\text{Y}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7 + \text{Y}_{4x}\text{La}_{4-4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ( $x = 0 \div 0,75$ )

№ п/п поля	Фазові поля
16	$Y_3Ge_{1,25}S_7 + La_2GeS_5$
17	$Y_2S_3 + La_2GeS_5$
18	$Y_2S_3 + La_3Ge_{1,25}S_7$
19	$GeS_2 + Y_3Ge_{1,25}S_7 + Y_{4x}La_{4-4x}Ge_3S_{12} (x = 0,75)$
20	$Y_3Ge_{1,25}S_7 + La_2GeS_5 + Y_{4x}La_{4-4x}Ge_3S_{12} (x = 0)$
21	$Y_2S_3 + Y_3Ge_{1,25}S_7 + La_2GeS_5$

**Таблиця 3.17.**

Фазові поля системи  $Y_2S_3 - Pr_2S_3 - GeS_2$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$GeS_2$
2	$Y_3Ge_{1,25}S_7$
3	$Y_{3,5+x}Pr_{1-x}S_{6,8} (x = 0 \div 1)$
4	$Pr_2S_3$
5	$Pr_3Ge_{1,25}S_7$
6	$Pr_4Ge_3S_{12}$
7	$GeS_2 + Y_3Ge_{1,25}S_7$
8	$Y_2S_3 + Y_3Ge_{1,25}S_7$
9	$Y_{3,5+x}Pr_{1-x}S_{6,8} (x = 0) + Pr_2S_3$
10	$Pr_2S_3 + Pr_3Ge_{1,25}S_7$
11	$Pr_3Ge_{1,25}S_7 + Pr_4Ge_3S_{12}$
12	$GeS_2 + Pr_4Ge_3S_{12}$
13	$Y_3Ge_{1,25}S_7 + Pr_4Ge_3S_{12}$
14	$Y_2S_3 + Pr_4Ge_3S_{12}$
15	$Y_{3,5+x}Pr_{1-x}S_{6,8} (x = 0 \div 1) + Pr_3Ge_{1,25}S_7$
16	$GeS_2 + Y_3Ge_{1,25}S_7 + Pr_4Ge_3S_{12}$
17	$Y_2S_3 + Y_3Ge_{1,25}S_7 + Pr_4Ge_3S_{12}$
18	$Y_2S_3 + Pr_3Ge_{1,25}S_7 + Pr_4Ge_3S_{12}$
19	$Y_{3,5+x}Pr_{1-x}S_{6,8} (x = 0) + Pr_2S_3 + Pr_3Ge_{1,25}S_7$

Таблиця 3.18.

Фазові поля системи  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$\text{GeS}_2$
2	$\text{La}_{4-4x}\text{Er}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ( $x = 0 \div 0,63$ )
3	$\text{GeS}_2 + \text{La}_{4-4x}\text{Er}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ( $x = 0 \div 0,63$ )
4	$\text{GeS}_2 + \text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$
5	$\text{GeS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3$
6	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$
7	$\text{La}_{4-4x}\text{Er}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ( $x = 0,5 \div 0,63$ ) + $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$
8	$\text{GeS}_2 + \text{La}_{4-4x}\text{Er}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ( $x = 0,63$ ) + $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$
9	$\text{GeS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$
10	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{La}_{4-4x}\text{Er}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ( $x = 0,5$ ) + $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

Таблиця 3.19.

Фазові поля системи  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$\text{GeS}_2$
2	$\text{Er}_2\text{S}_3$
3	$\text{Pr}_2\text{S}_3$
4	$\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$
5	$\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$
6	$\text{GeS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3$
7	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{S}_3$
8	$\text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$
9	$\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7 + \text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$
10	$\text{GeS}_2 + \text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$
11	$\text{GeS}_2 + \text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$
12	$\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12} + \text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$
13	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$
14	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$
15	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$
16	$\text{GeS}_2 + \text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12} + \text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$
17	$\text{GeS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$
18	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12} + \text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

№ п/п поля	Фазові поля
19	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7 + \text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$
20	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$

### 3.1.6. Системи $\text{R}_2\text{Se}_3 - \text{R}'_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ [44]

Фазові рівноваги в квазіпотрійних системах  $\text{R}_2\text{Se}_3 - \text{R}'_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$  ( $\text{R} - \text{La}, \text{Pr}$ ;  $\text{R}' - \text{Y}, \text{Er}$ ) за температури 770 К представлено на рисунках 3.20-3.23. Фазові поля досліджених систем зазначені у таблицях 3.20-3.23.

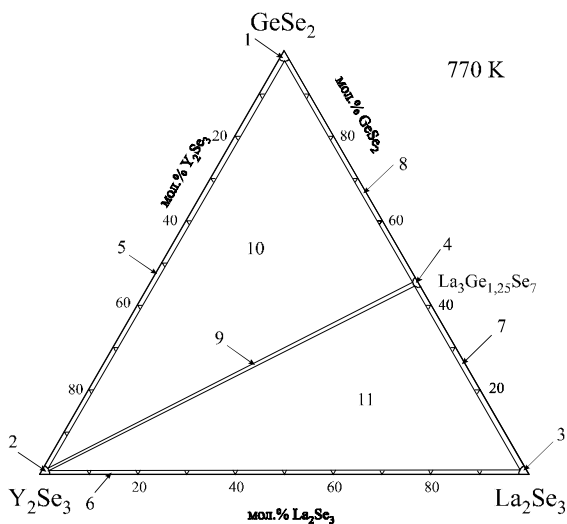
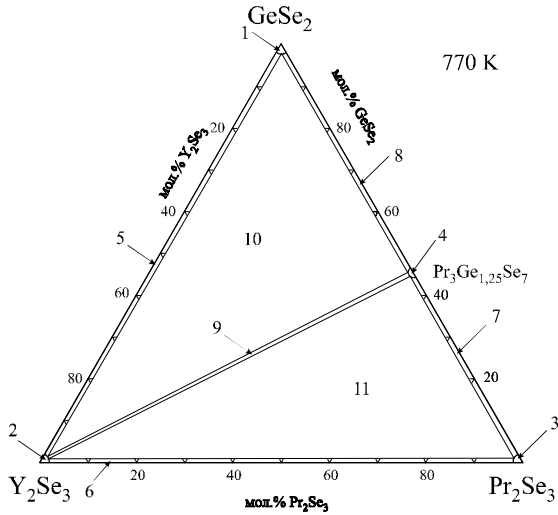
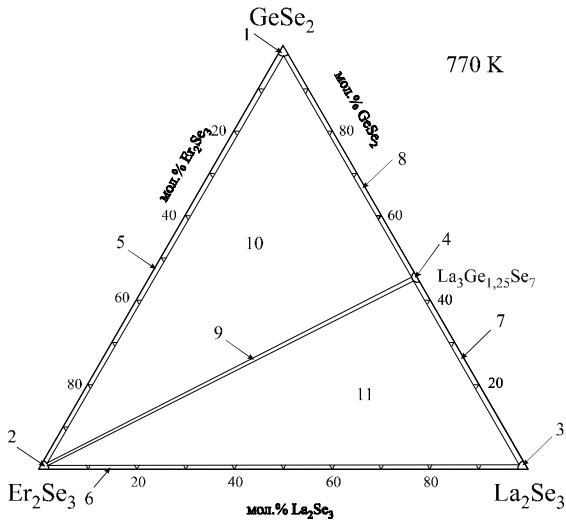


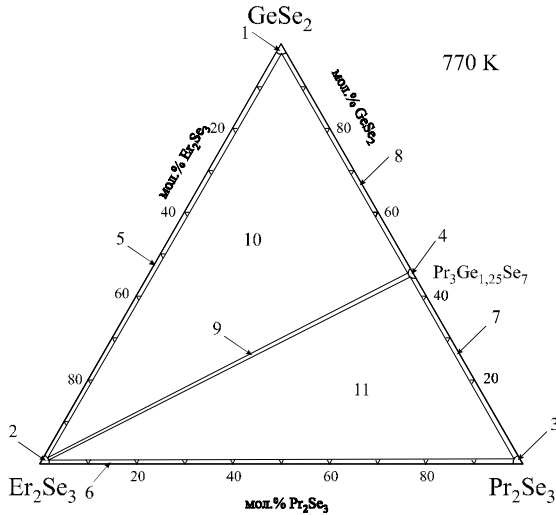
Рис. 3.20. Ізотермічний переріз системи  $\text{Y}_2\text{Se}_3 - \text{La}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$  за температури 770 К.



**Рис. 3.21.** Ізотермічний переріз системи  $Y_2Se_3 - Pr_2Se_3 - GeSe_2$  за температури 770 К.



**Рис. 3.22.** Ізотермічний переріз системи  $Er_2Se_3 - La_2Se_3 - GeSe_2$  за температури 770 К.



**Рис. 3.23.** Изотермичний переріз системи  $\text{Er}_2\text{Se}_3 - \text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$  за температури 770 К.

**Таблиця 3.20.**  
Фазові поля системи  $\text{Y}_2\text{Se}_3 - \text{La}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$\text{GeSe}_2$
2	$\text{Y}_2\text{Se}_3$
3	$\text{La}_2\text{Se}_3$
4	$\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$
5	$\text{Y}_2\text{Se}_3 + \text{GeSe}_2$
6	$\text{Y}_2\text{Se}_3 + \text{La}_2\text{Se}_3$
7	$\text{La}_2\text{Se}_3 + \text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$
8	$\text{GeSe}_2 + \text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$
9	$\text{Y}_2\text{Se}_3 + \text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$
10	$\text{Y}_2\text{Se}_3 + \text{GeSe}_2 + \text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$
11	$\text{Y}_2\text{Se}_3 + \text{La}_2\text{Se}_3 + \text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$

**Таблиця 3.21.**

Фазові поля системи  $Y_2Se_3 - Pr_2Se_3 - GeSe_2$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$GeSe_2$
2	$Y_2Se_3$
3	$Pr_2Se_3$
4	$Pr_3Ge_{1,25}Se_7$
5	$Y_2Se_3 + GeSe_2$
6	$Y_2Se_3 + Pr_2Se_3$
7	$Pr_2Se_3 + Pr_3Ge_{1,25}Se_7$
8	$GeSe_2 + Pr_3Ge_{1,25}Se_7$
9	$Y_2Se_3 + Pr_3Ge_{1,25}Se_7$
10	$Y_2Se_3 + GeSe_2 + Pr_3Ge_{1,25}Se_7$
11	$Y_2Se_3 + Pr_2Se_3 + Pr_3Ge_{1,25}Se_7$

**Таблиця 3.22.**

Фазові поля системи  $Er_2Se_3 - La_2Se_3 - GeSe_2$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$GeSe_2$
2	$Er_2Se_3$
3	$La_2Se_3$
4	$La_3Ge_{1,25}Se_7$
5	$Er_2Se_3 + GeSe_2$
6	$Er_2Se_3 + La_2Se_3$
7	$La_2Se_3 + La_3Ge_{1,25}Se_7$
8	$GeSe_2 + La_3Ge_{1,25}Se_7$
9	$Er_2Se_3 + La_3Ge_{1,25}Se_7$
10	$Er_2Se_3 + GeSe_2 + La_3Ge_{1,25}Se_7$
11	$Er_2Se_3 + La_2Se_3 + La_3Ge_{1,25}Se_7$

**Таблиця 3.23.**

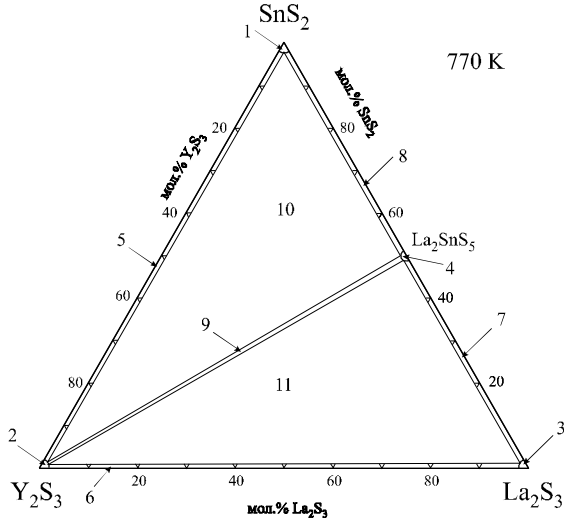
Фазові поля системи  $\text{Er}_2\text{Se}_3 - \text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$\text{GeSe}_2$
2	$\text{Er}_2\text{Se}_3$
3	$\text{Pr}_2\text{Se}_3$
4	$\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$
5	$\text{Er}_2\text{Se}_3 + \text{GeSe}_2$
6	$\text{Er}_2\text{Se}_3 + \text{Pr}_2\text{Se}_3$
7	$\text{Pr}_2\text{Se}_3 + \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$
8	$\text{GeSe}_2 + \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$
9	$\text{Er}_2\text{Se}_3 + \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$
10	$\text{Er}_2\text{Se}_3 + \text{GeSe}_2 + \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$
11	$\text{Er}_2\text{Se}_3 + \text{Pr}_2\text{Se}_3 + \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$

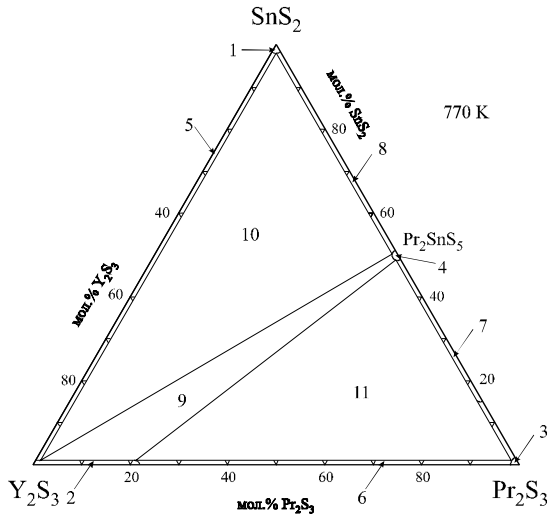
### 3.1.7. Системи $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{R}'_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ [45 - 47]

Фазові рівноваги в квазіпотрійних системах  $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{R}'_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  ( $\text{R} - \text{La, Pr}$ ;  $\text{R}' - \text{Y, Er}$ ) за температури 770 К представлено на рисунках 3.24-3.27. Фазові поля досліджених систем зазначені у таблицях 3.24-3.27.

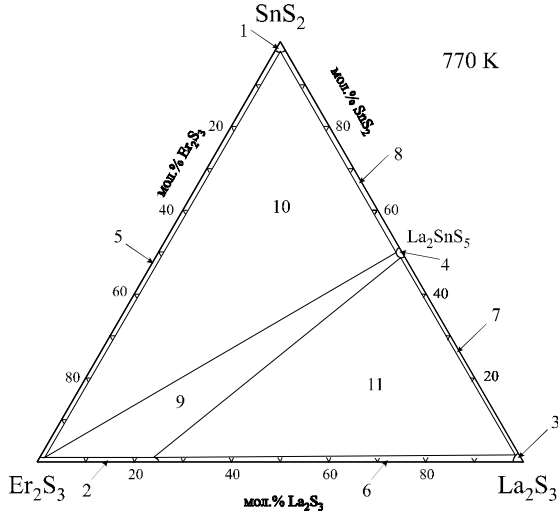




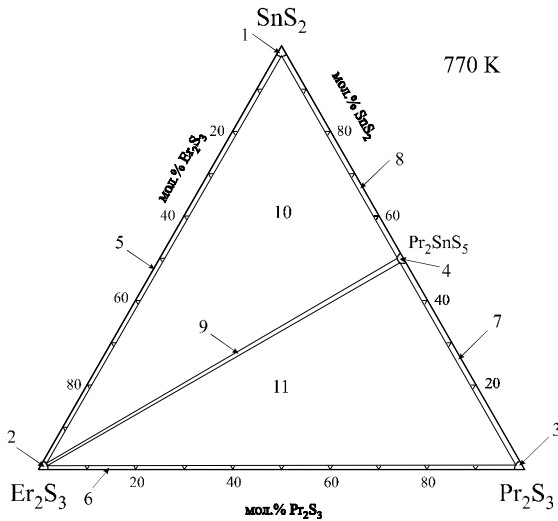
**Рис. 3.24.** Ізотермічний переріз системи  $Y_2S_3 - La_2S_3 - SnS_2$  за температури 770 К.



**Рис. 3.25.** Ізотермічний переріз системи  $Y_2S_3 - Pr_2S_3 - SnS_2$  за температури 770 К.



**Рис. 3.26.** Ізотермічний переріз системи  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  за температури 770 К.



**Рис. 3.27.** Ізотермічний переріз системи  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  за температури 770 К.

**Таблиця 3.24.**

Фазові поля системи  $Y_2S_3 - La_2S_3 - SnS_2$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$SnS_2$
2	$Y_2S_3$
3	$La_2S_3$
4	$La_2SnS_5$
5	$SnS_2 + Y_2S_3$
6	$Y_2S_3 + La_2S_3$
7	$La_2S_3 + La_2SnS_5$
8	$SnS_2 + La_2SnS_5$
9	$Y_2S_3 + La_2SnS_5$
10	$SnS_2 + Y_2S_3 + La_2SnS_5$
11	$Y_2S_3 + La_2S_3 + La_2SnS_5$

**Таблиця 3.25.**

Фазові поля системи  $Y_2S_3 - Pr_2S_3 - SnS_2$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$SnS_2$
2	$Y_{3,5+x}Pr_{1-x}S_{6,8} (x = 0 \div 1)$
3	$Pr_2S_3$
4	$Pr_2SnS_5$
5	$SnS_2 + Y_2S_3$
6	$Y_{3,5+x}Pr_{1-x}S_{6,8} (x = 0) + Pr_2S_3$
7	$Pr_2S_3 + Pr_2SnS_5$
8	$SnS_2 + Pr_2SnS_5$
9	$Y_{3,5+x}Pr_{1-x}S_{6,8} (x = 0 \div 1) + Pr_2SnS_5$
10	$SnS_2 + Y_2S_3 + Pr_2SnS_5$
11	$Y_{3,5+x}Pr_{1-x}S_{6,8} (x = 0) + Pr_2S_3 + Pr_2SnS_5$

**Таблиця 3.26.**

Фазові поля системи  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$\text{SnS}_2$
2	$\text{Er}_{3+x}\text{La}_{1-x}\text{S}_6(x = 0 \div 1)$
3	$\text{La}_2\text{S}_3$
4	$\text{La}_2\text{SnS}_5$
5	$\text{SnS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3$
6	$\text{Er}_{3+x}\text{La}_{1-x}\text{S}_6(x = 0) + \text{La}_2\text{S}_3$
7	$\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SnS}_5$
8	$\text{SnS}_2 + \text{La}_2\text{SnS}_5$
9	$\text{Er}_{3+x}\text{La}_{1-x}\text{S}_6(x = 0 \div 1) + \text{La}_2\text{SnS}_5$
10	$\text{SnS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SnS}_5$
11	$\text{Er}_{3+x}\text{La}_{1-x}\text{S}_6(x = 0) + \text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SnS}_5$

**Таблиця 3.27.**

Фазові поля системи  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$   
за температури 770 К

№ п/п поля	Фазові поля
1	$\text{SnS}_2$
2	$\text{Er}_2\text{S}_3$
3	$\text{Pr}_2\text{S}_3$
4	$\text{Pr}_2\text{SnS}_5$
5	$\text{SnS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3$
6	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{S}_3$
7	$\text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$
8	$\text{SnS}_2 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$
9	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$
10	$\text{SnS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$
11	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_2\text{SnS}_5$

### 3.2. Тверді розчини $\text{La}_{4-4x}\text{R}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (R – Tb, Dy, Y, Ho, Er) [43], [48], [49]

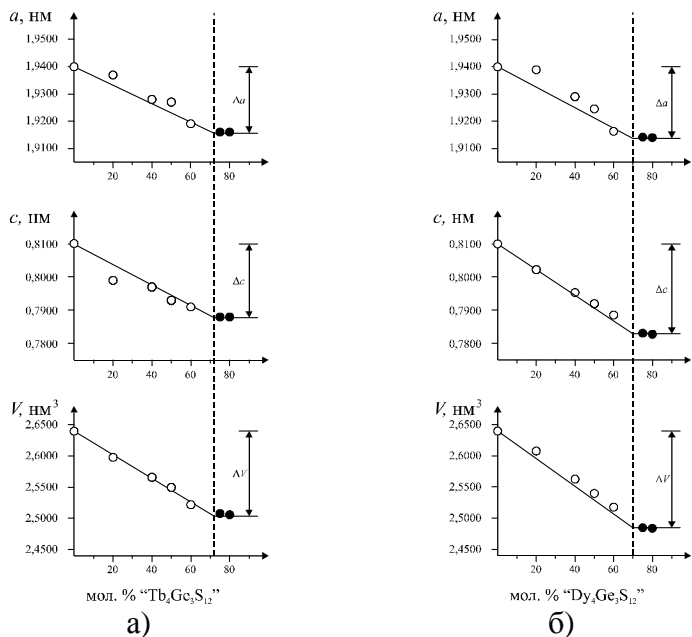
Квазіпотрійні системи  $\text{Tb}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ ,  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ ,  $\text{Ho}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  і  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  за температури 770 К характеризуються утворенням твердих розчинів значної протяжності  $\text{La}_{4-4x}\text{R}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  (рис. 3.28) та (рис. 3.29) на основі тернарної фази  $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  (ПГ R3c (№ 161), власний структурний тип). Ці розчини формуються шляхом ізовалентного заміщення атомів La атомами Tb, Dy, Y, Ho і Er відповідно.

Протяжність твердого розчину  $\text{Tb}_{4x}\text{La}_{4-4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  сягає 72 мол. % “ $\text{Tb}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ”,  $\text{Dy}_{4x}\text{La}_{4-4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12} - 70$  мол. % “ $\text{Dy}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ”,  $\text{Y}_{4x}\text{La}_{4-4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12} - 75$  мол. % “ $\text{Y}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ”,  $\text{Ho}_{4x}\text{La}_{4-4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12} - 60$  мол. % “ $\text{Ho}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ” і  $\text{Er}_{4x}\text{La}_{4-4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12} 62$  мол. % “ $\text{Er}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ”. У таблиці 3.28 представлено зміну параметрів елементарних комірок в межах досліджених твердих розчинів. Найбільша зміна спостерігається для розчину  $\text{Dy}_x\text{La}_{4-4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  ( $x = 0 \div 0,70$ ): параметр  $a$  зменшується від 1,9400 нм до 1,9137 нм, параметр  $c$  зменшується від 0,8100 нм до 0,7829 нм, об’єм елементарної комірки  $V$  зменшується від 2,6400 нм<sup>3</sup> до 2,4847 нм<sup>3</sup>.

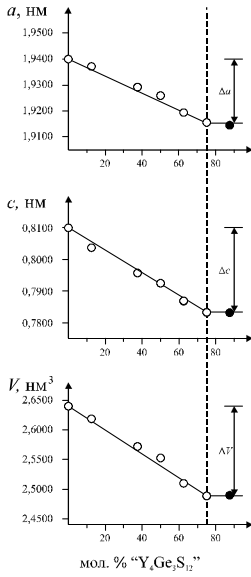
**Таблиця 3.28.**

Зміна параметрів елементарних комірок  
в межах твердих розчинів  $\text{La}_{4-4x}\text{R}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

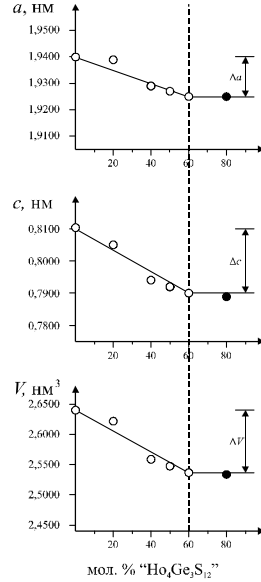
Склад(и) фаз	$a$ , нм	$\Delta a$ , нм	$c$ , нм	$\Delta c$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup>	$\Delta V$ , нм <sup>3</sup>
$\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$	1,9400	–	0,8100	–	2,6400	–
$\text{Er}_{4x}\text{La}_{4-4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$	1,9203	0,0197	0,7858	0,0242	2,5117	0,1283
$\text{Ho}_{4x}\text{La}_{4-4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$	1,9149	0,0251	0,7900	0,0200	2,5366	0,1034
$\text{Y}_{4x}\text{La}_{4-4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$	1,9152	0,0248	0,7834	0,0266	2,4886	0,1514
$\text{Dy}_x\text{La}_{4-4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$	1,9137	0,0263	0,7829	0,0271	2,4847	0,1553
$\text{Tb}_x\text{La}_{4-4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$	1,9157	0,0243	0,7878	0,0222	2,5035	0,1365



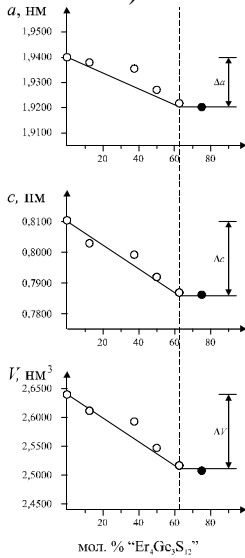
**Рис. 3.28.** Зміна параметрів комірки  $a$ ,  $c$  і  $V$  в межах твердих розчинів  $\text{La}_{4-4x}\text{Tb}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  (а) і  $\text{La}_{4-4x}\text{Dy}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  (б).



а)



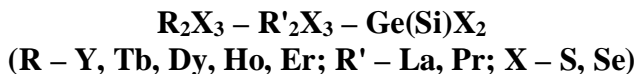
б)



в)

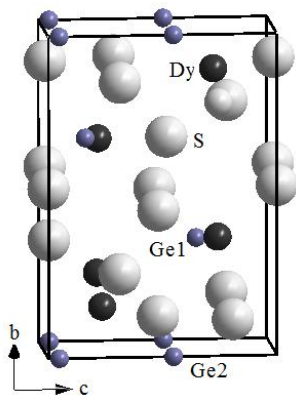
**Рис. 3.29.** Зміна параметрів  
 комірки  $a$ ,  $c$  і  $V$  в межах  
 твердих розчинів  
 $\text{La}_{4-4x}\text{Y}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  (а),  
 $\text{La}_{4-4x}\text{Ho}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  (б),  
 $\text{La}_{4-4x}\text{Er}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  (в).

**РОЗДІЛ 4**  
**СТРУКТУРНІ ТИПИ, В ЯКИХ КРИСТАЛІЗУЮТЬСЯ**  
**ТЕТРАРНІ ФАЗИ В СИСТЕМАХ**



**4.1. Структурний тип  $Dy_3Ge_{1,25}S_7$**

Сполука  $Dy_3Ge_{1,25}S_7$  утворюється у квазібінарній системі  $Dy_2S_3 - GeS_2$  при співвідношенні вихідних компонентів 11 : 9 [25]. Ця сполука кристалізується в гексагональній сингонії. Елементарна комірка та основні характеристики кристалічної структури представлені на рис. 4.1.



Просторова група  $P6_3$  (№173)

$a = 0,937$  (нм)

$c = 0,582$  (нм)

Число формульних одиниць ( $Z$ ) = 2

Об'єм комірки =  $0,47718$  (нм<sup>3</sup>)

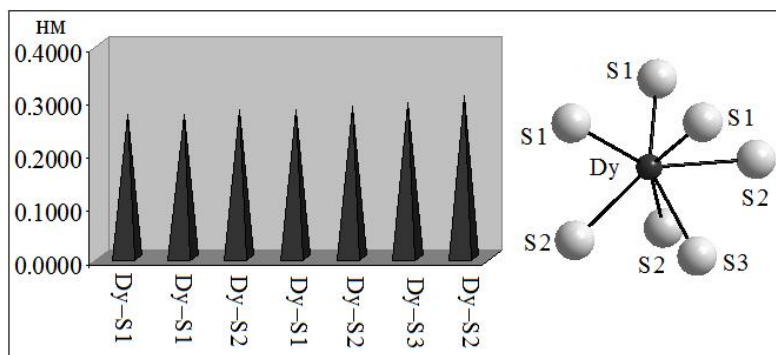
Кількість атомів у комірці = 23,5

Обрахована густина =  $4,29$  (г/см<sup>3</sup>)

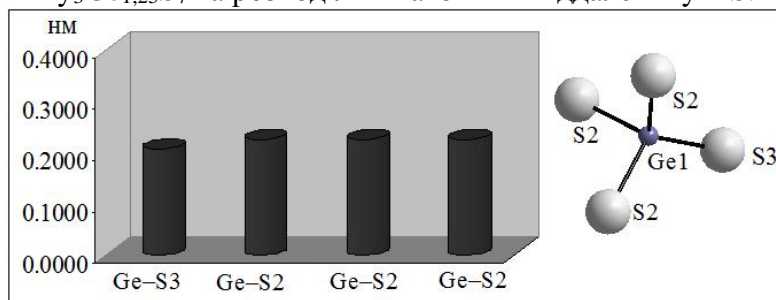
**Рис. 4.1.** Елементарна комірка та основні характеристики кристалічної структури  $Dy_3Ge_{1,25}S_7$ .

У кристалічній структурі  $Dy_3Ge_{1,25}S_7$  атоми Dy сконцентровані в тригональних призмах  $[DyS_1S_3S_2S_3S_1]$  (рис. 4.2.) з одним додатковим атомом, Ge1 – у тетрадрах  $[Ge1S_2S_3S_1]$  (рис. 4.3.), а Ge2 – в октадрах  $[Ge2S_1S_6]$  (рис. 4.4.). Координати атомів для сполуки  $Dy_3Si_{1,25}S_7$  (СТ власний) подано в таблиці 4.1.

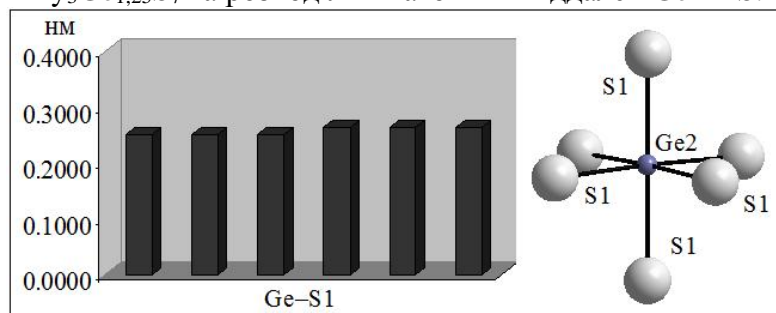




**Рис. 4.3.** Координаційне оточення атомів Dy в структурі  $Dy_3Ge_{1,25}S_7$  та розподіл міжатомних віддалей Dy – S.



**Рис. 4.4.** Координаційне оточення атомів Ge1 у структурі  $Dy_3Ge_{1,25}S_7$  та розподіл міжатомних віддалей Ge1 – S.



**Рис. 4.5.** Координаційне оточення атомів Ge2 у структурі  $Dy_3Ge_{1,25}S_7$  та розподіл міжатомних віддалей Ge2 – S.

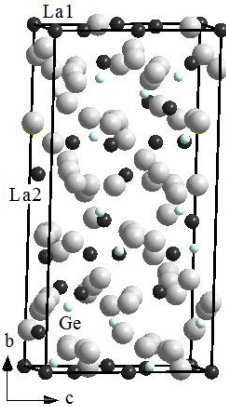
**Таблиця 4.1.**

Координати атомів для сполуки  $Dy_3Ge_{1,25}S_7$

АТОМ	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
Dy	6(c)	0,359	0,14	0,25	1,0
Ge1	2(b)	1/3	2/3	0,175	1,0
Ge2	2(a)	0	0	0,047	0,25
S1	6(c)	0,251	0,1	0,818	1,0
S2	6(c)	0,523	0,427	0,504	1,0
S3	2(b)	1/3	2/3	0,531	1,0

#### 4.2. Структурний тип $La_4Ge_3S_{12}$

Сполука  $La_4Ge_3S_{12}$  утворюється у квазібінарній системі  $La_2S_3 - GeS_2$  при співвідношенні вихідних компонентів 2 : 3 [50].  $La_4Ge_3S_{12}$  кристалізується в тригональній сингонії. Елементарна комірка та основні характеристики кристалічної структури представлені на рис. 4.6.



Просторова група  $R\bar{3}c$  (№ 161)

$a = 1,940$  (нм)

$c = 0,810$  (нм)

Число формульних одиниць ( $Z$ ) = 6

Об'єм комірки =  $2,6401$  (нм<sup>3</sup>)

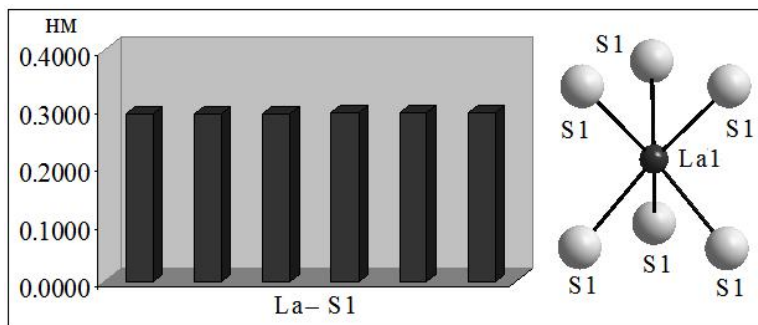
Кількість атомів у комірці = 114,0

Обрахована густина =  $4,29$  (г/см<sup>3</sup>)

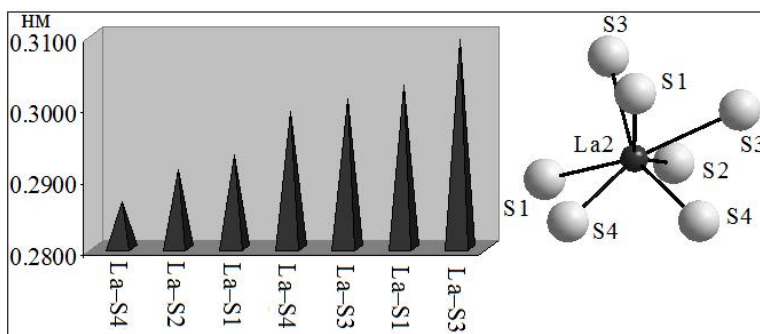
**Рис. 4.6.** Елементарна комірка та основні характеристики кристалічної структури  $La_4Ge_3S_{12}$ .

У структурі  $La_4Ge_3S_{12}$  ПСТ 6(a) заселена атомами La1, ПСТ 18(b) – атомами La2. Координаційне оточення атомів: La1 – тригональна призма  $[La1S1_6]$  (рис. 4.7.); La2 – тригональна призма з одним додатковим атомом

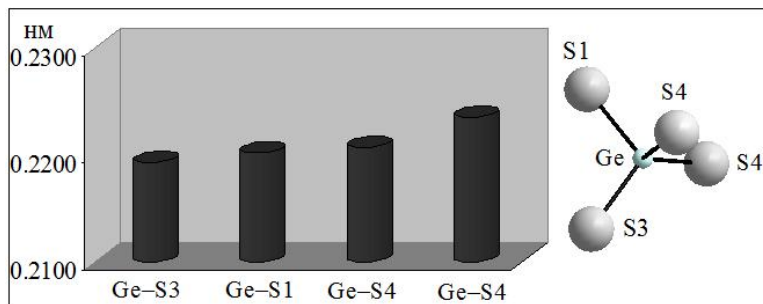
Сульфур [La2S12S22S31S42] (рис. 4.8.), Ge – тетраedr [GeS11S21S42] (рис. 4.9.). Координати атомів для сполуки La4Ge3S12 (СТ власний) подано в таблиці 4.2.



**Рис. 4.7.** Координаційне оточення атомів La1 у структурі La4Ge3S12 та розподіл міжатомних віддалей La1 – S.



**Рис. 4.8.** Координаційне оточення атомів La2 у структурі La4Ge3S12 та розподіл міжатомних віддалей La2 – S.



**Рис. 4.9.** Координаційне оточення атомів Ge у структурі  $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  та розподіл міжатомних віддалей Ge – S.

**Таблиця 4.2.**

Координати атомів для сполуки  $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
La1	6(a)	0	0	0	1,0
La2	18(b)	0,0030	0,2307	0,2028	1,0
Ge	18(b)	0,2000	0,1875	0,1523	1,0
S1	18(b)	0,1549	0,3789	0,1618	1,0
S2	18(b)	0,1246	0,0643	0,2511	1,0
S3	18(b)	0,1145	0,2005	0,9974	1,0
S4	18(b)	0,3960	0,0593	0,1817	1,0

## РОЗДІЛ 5

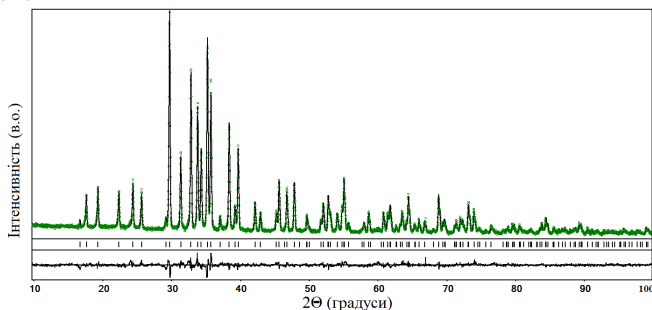
### Кристалічна структура тетрарних фаз

#### 5.1. Тетрарні фази систем $R_2X_3 - R'_2X_3 - PbX$ і $R_2X_3 - R'_2X_3 - D^{IV}X_2$ ( $R, R' - Y, La, Ce, Pr, Tb, Dy, Ho, Er$ ; $D^{IV} - Si, Ge, Sn$ ; $X - S, Se$ )

##### 5.1.1. Кристалічна структура $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$

У квазіпотрійній системі  $Y_2Se_3 - La_2Se_3 - SiSe_2$  при відпалі зразків за температури 770 К і їх гартуванні та отримуванні рентгенограм з наступним вивчення кристалічної структури методом РСА (таблиця 5.1), встановлено існування нової тетрарної фази  $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$  [51].

Експериментальна та розрахована дифрактограми і різницєва між ними для  $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$  наведені на рис. 5.1.



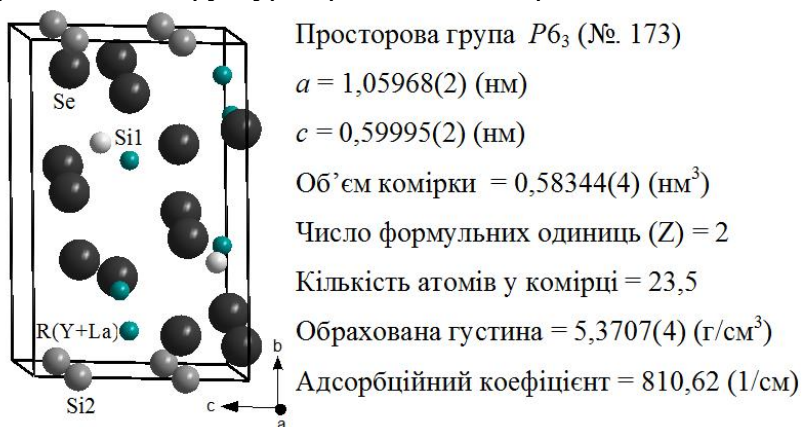
**Рис. 5.1.** Експериментальний (верхня шкала), розрахований (середня шкала) та різницєвий (нижня шкала) профілі тетрарної фази  $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ .

**Таблиця 5.1.**  
Основні характеристики дифрактометричного дослідження фази  $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$

Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Число атомних позицій	6

Кількість вільних параметрів	19
$2\theta$ і $\sin T/l$ (max)	100,02 0,497
$R_I$	0,0414
$R_P$	0,1126
Фактор шкали	0,30328(1)
Вісь текстури та параметри	[3 2 0] 0,49

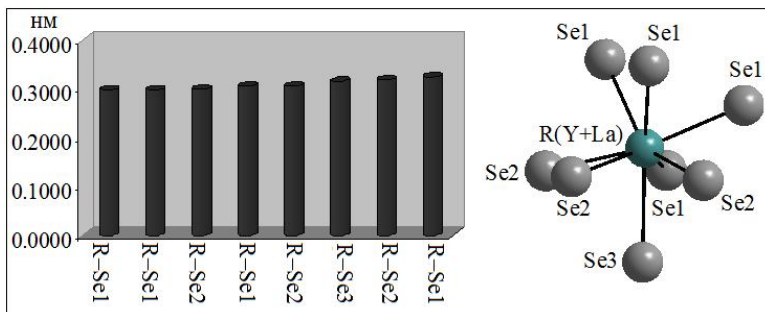
Тетрарна фаза кристалізується в гексагональній сингонії. Елементарна комірка та основні характеристики кристалічної структури представлені на рис. 5.2.



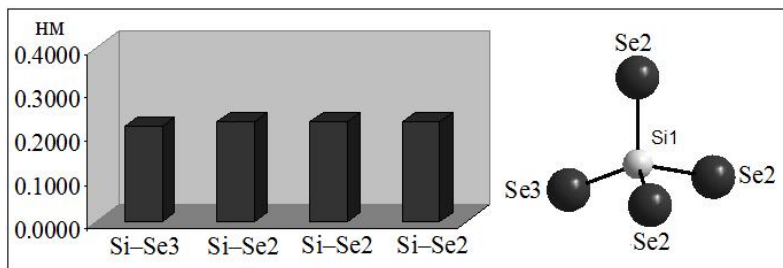
**Рис. 5.2.** Елементарна комірка та основні характеристики кристалічної структури  $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ .

У структурі дослідженої тетрарної фази атоми статистичної суміші  $R = (Y + La)$ , займаючи положення атомів  $Pr$  сполуки  $Pr_3Si_{1,25}Se_7$ , сконцентровані в тригональних призмах  $[RSe_{14}Se_2Se_3]$  (рис. 5.3.) з двома додатковими атомами,  $Si(IV)$  – у тетрадрах  $[Si(IV)Se_2Se_3]$  (рис. 5.4.), а  $Si(II)$  – в октадрах  $[Si(II)Se_2]$  (рис. 5.5.).

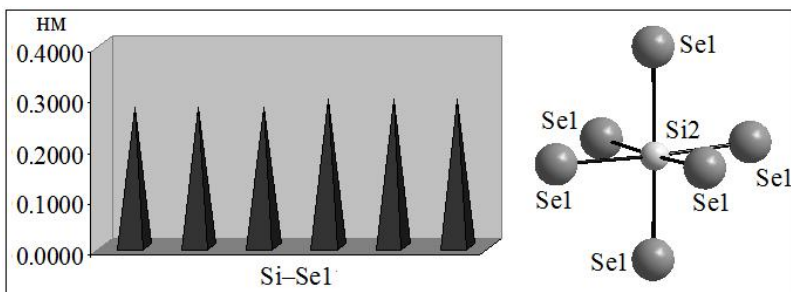
Координати атомів для тетрарної фази  $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$  подано в таблиці 5.2.



**Рис. 5.3.** Координаційне оточення суміші атомів R у структурі  $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$  та розподіл міжатомних віддалей R – Se.



**Рис. 5.4.** Координаційне оточення атомів Si(IV) у структурі  $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$  та розподіл міжатомних віддалей Si – Se.



**Рис. 5.5.** Координаційне оточення атомів Si(II) у структурі  $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$  та розподіл міжатомних віддалей Si – Se.

**Таблиця 5.2.**

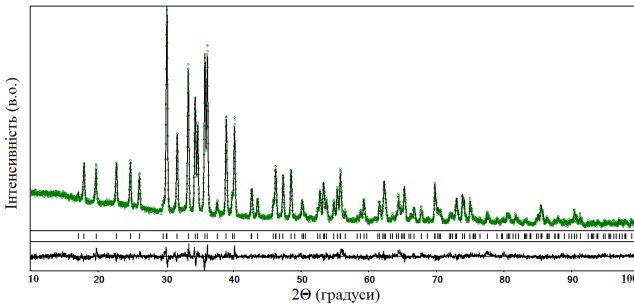
Координати атомів для тетравної фази  $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
R*	6(c)	0,1296	0,3591	0,0357	0,5Y + 0,5La
Si1	2(b)	1/3	2/3	0,6182	0,75
Si2	2(a)	0	0	-0,2040	1,0
Se1	6(c)	0,2573	0,1645	0,0193	1,0
Se2	6(c)	0,5215	0,1080	0,2714	1,0
Se3	2(b)	1/3	2/3	0,2525	1,0

### 5.1.2. Кристалічна структура $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$

Кристалічна структура тетравної фази  $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$  [52] вивчена рентгенівським методом порошку.

Експериментальна та розрахована дифрактограми і різницєва між ними для  $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$  наведені на рис. 5.6.



**Рис. 5.6.** Експериментальний (верхня шкала), розрахований (середня шкала) та різницєвий (нижня шкала) профілі тетравної фази  $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ .

**Таблиця 5.3.**

Основні характеристики дифрактометричного дослідження фази  $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$

Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Число атомних позицій	6
Кількість вільних параметрів	19
Програма для обрахунку	CSD



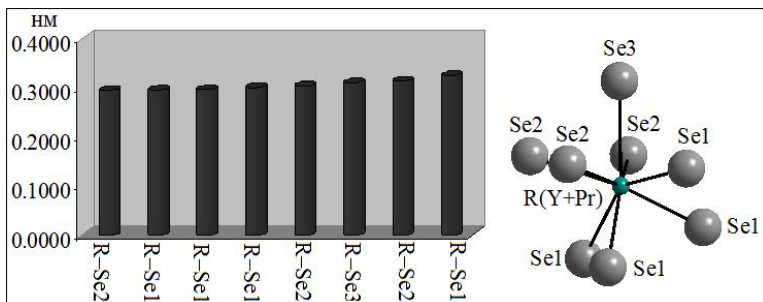
$2\theta$ і $\sin T/l$ (max)	100,02; 0,497
$R_I$	0,0673
$R_P$	0,1394
Фактор шкали	0,27647
Вісь текстури та параметри	[111] 0,81

Тетрарна фаза кристалізується в гексагональній сингонії. Елементарна комірка та основні характеристики кристалічної структури представлені на рис. 5.7.

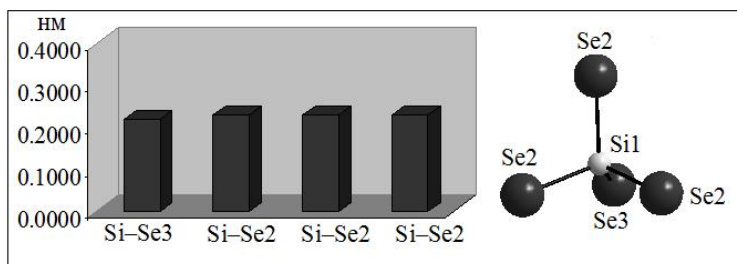


**Рис. 5.7.** Елементарна комірка та основні характеристики кристалічної структури  $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ .

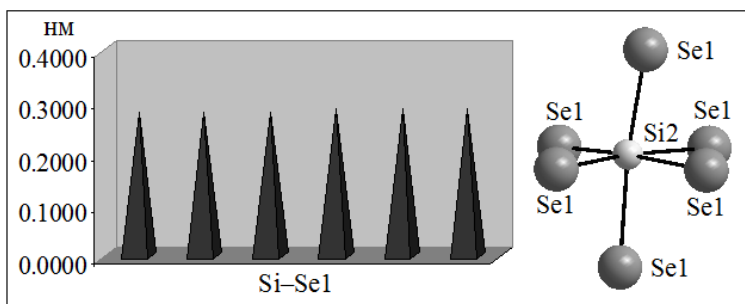
У структурі тетрарної фази  $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$  ПСТ 6(c) “заселена” атомами статистичної суміші (Y + Pr), координаційне оточення катіонів (рис. 5.8. - 5.10.): R – тригональна призма з двома додатковими атомами  $[RSe_{14}Se_2Se_3]_1$ , Si (II) – октаедр  $[Si(II) Se_6]_1$ , Si (IV) – тетраедр  $[Si(IV)Se_2Se_3]_1$ . Довжини зв'язків R – Se є адитивними величинами. Координати атомів для тетрарної фази  $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$  подано в таблиці 5.4.



**Рис. 5.8.** Координаційне оточення суміші атомів R у структурі  $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$  та розподіл міжатомних віддалей R – Se.



**Рис. 5.9.** Координаційне оточення атомів Si(IV) у структурі  $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$  та розподіл міжатомних віддалей Si – Se.



**Рис. 5.10.** Координаційне оточення атомів Si(II) у структурі  $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$  та розподіл міжатомних віддалей Si – Se.

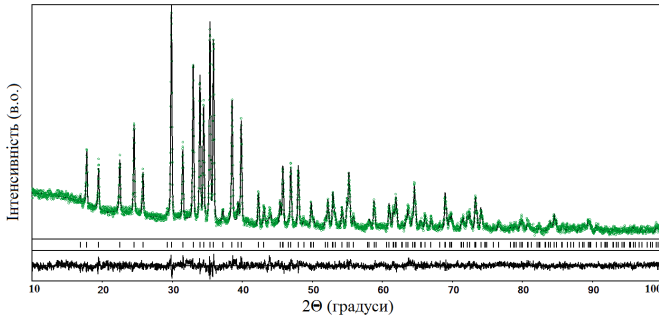
**Таблиця 5.4.**

Координати атомів для тетравної фази  $\text{Y}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$

АТОМ	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
R*	6(c)	0,1297	0,3591	0,0336	0,54Y + 0,46Pr
Si1	2(b)	1/3	2/3	0,614	0,75
Si2	2(a)	0	0	-0,204	1,0
Se1	6(c)	0,2583	0,1649	0,0183	1,0
Se2	6(c)	0,5210	0,1072	0,2686	1,0
Se3	2(b)	1/3	2/3	0,2505	1,0

### 5.1.3. Кристалічна структура $\text{Dy}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,66}\text{Se}_7$

Кристалічна структура тетравної фази  $\text{Dy}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,66}\text{Se}_7$  [52] вивчена рентгенівським методом порошку. Експериментальна та розрахована дифрактограми і різницєва між ними для  $\text{Dy}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$  наведені на рис. 5.11.



**Рис. 5.11.** Експериментальний (верхня шкала), розрахований (середня шкала) та різницєвий (нижня шкала) профілі тетравної фази  $\text{Dy}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,66}\text{Se}_7$ .

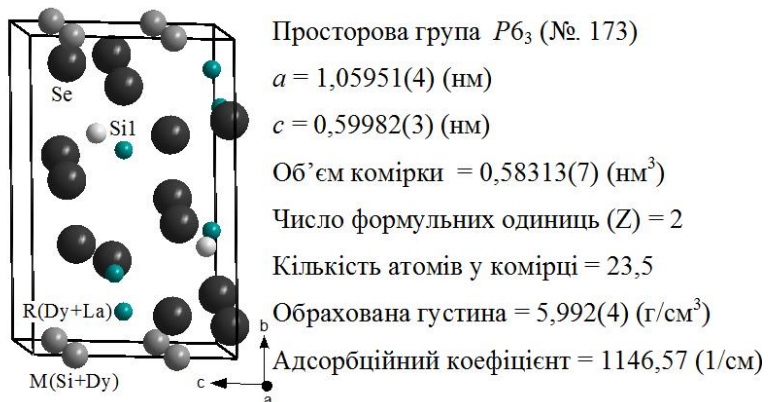
**Таблиця 5.5.**

Основні характеристики дифрактометричного дослідження фази  $\text{Dy}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,66}\text{Se}_7$

Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Число атомних позицій	6
Кількість вільних параметрів	19
Програма для обрахунку	CSD

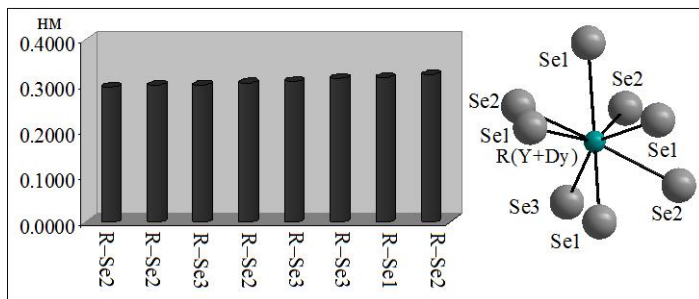
2 $\theta$ і sinT/l (max)	100,02; 0,497
R <sub>I</sub>	0,0667
R <sub>P</sub>	0,1733
Фактор шкали	0,09145
Вісь текстури та параметри	[111] 1,2

Тетрарна фаза кристалізується в гексагональній сингонії. Елементарна комірка та основні характеристики кристалічної структури представлені на рис. 5.12.

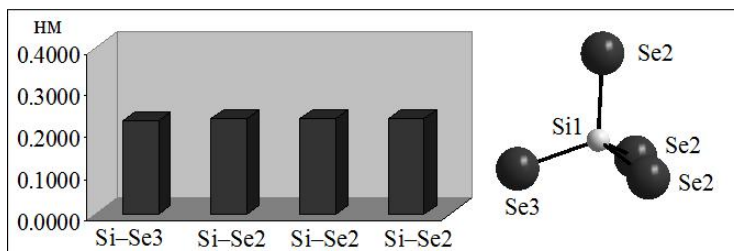


**Рис. 5.12.** Елементарна комірка та основні характеристики кристалічної структури  $Dy_{1,5}La_{1,5}Si_{1,66}Se_7$ .

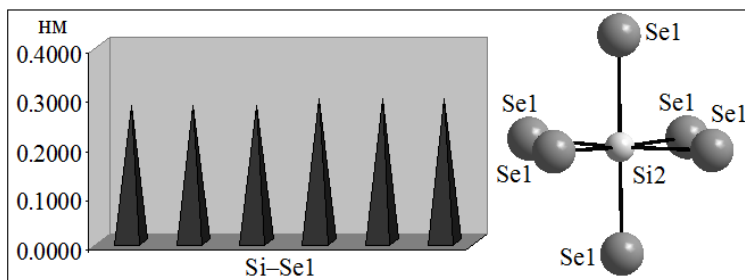
У структурі фази  $Dy_{1,5}La_{1,5}Si_{1,66}Se_7$  ПСТ 6(c) заселена сумішшю атомів Dy і La (0,446 : 0,554). Переважання зайнятості позиції атомом Лантану пояснюється тим, що його радіус є значно більшим за радіус атома Диспрозію. Цей фактор призводить до того, що ПСТ (2a) заселена сумішшю  $M(Si(II) + Dy)$  (0,833 : 0,167). Координаційне оточення атомів:  $R(La + Dy)$  – тригональна призма  $[RSe_2Se_3Se_1]$  (рис. 5. 13.) з двома додатковими атомами,  $Si(IV)$  – тетраedr  $[Si(IV)Se_3Se_1]$  (рис. 5.14.) та  $M(Si(II) + Dy)$  – октаedr  $[MSe_2]$  (рис. 5.15.). Координати атомів для тетрарної фази  $Dy_{1,5}La_{1,5}Si_{1,66}Se_7$  подано в таблиці 5.6.



**Рис. 5.13.** Координаційне оточення суміші атомів R у структурі  $Du_{1,5}La_{1,5}Si_{1,66}Se_7$  та розподіл міжатомних віддалей R – Se.



**Рис. 5.14.** Координаційне оточення атомів Si(IV) у структурі  $Du_{1,5}La_{1,5}Si_{1,66}Se_7$  та розподіл міжатомних віддалей Si – Se.



**Рис. 5.15.** Координаційне оточення суміші атомів M(Si+Dy) у структурі  $Du_{1,5}La_{1,5}Si_{1,66}Se_7$  та розподіл міжатомних віддалей Si – Se.

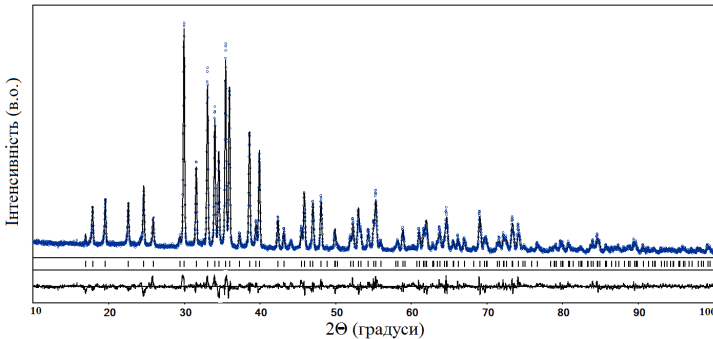
**Таблиця 5.6.**

Координати атомів для тетрарної фази  $\text{Dy}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,66}\text{Se}_7$

АТОМ	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
R*	6(c)	0,1281	0,3580	0,0414	0,554La+0,446Dy
M**	2(a)	0	0	-0,245	0,833Si+0,167Dy
Si1	2(b)	1/3	2/3	0,633	0,83 Si
Se1	2(b)	1/3	2/3	0,2618	1,0
Se2	6(c)	0,2583	0,1641	0,0256	1,0
Se3	6(c)	0,5196	0,1051	0,2749	1,0

### 5.1.4. Кристалічна структура $\text{Er}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$

Кристалічна структура тетрарної фази  $\text{Er}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$  [53] вивчена рентгенівським методом порошку. Експериментальна та розрахована дифрактограми і різницєва між ними для  $\text{Er}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$  наведені на рис. 5.16.



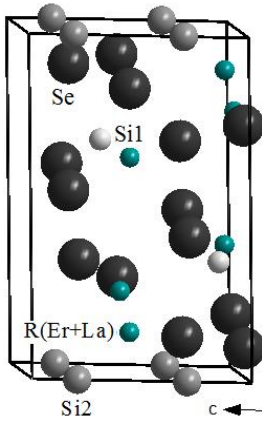
**Рис. 5.16.** Експериментальний (верхня шкала), розрахований (середня шкала) та різницєвий (нижня шкала) профілі тетрарної фази  $\text{Er}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$ .

Тетрарна фаза  $\text{Er}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$  кристалізується в гексагональній сингонії. Елементарна комірка та основні характеристики кристалічної структури цієї фази представлені на рис. 5.17.

**Таблиця 5.7.**

Основні характеристики дифрактометричного дослідження фази  $\text{Er}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$

Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Число атомних позицій	6
Кількість вільних параметрів	17
Програма для обрахунку	CSD
$2\theta$ і $\sin T/\lambda$ (max)	100,02; 0,497
$R_I$	0,0552
$R_p$	0,1703
Фактор шкали	0,2300
Вісь текстури та параметри	[111] 1,2



Просторова група  $P6_3$  (№. 173)

$a = 1,05890(4)$  (нм)

$c = 0,59952(3)$  (нм)

Об'єм комірки =  $0,58216(6)$  (нм<sup>3</sup>)

Число формульних одиниць ( $Z$ ) = 2

Кількість атомів у комірці = 23,3

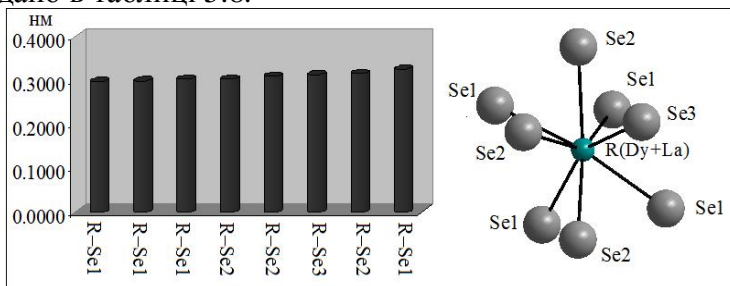
Обрахована густина =  $6,0402(7)$  (г/см<sup>3</sup>)

Адсорбційний коефіцієнт =  $901,406$  (1/см)

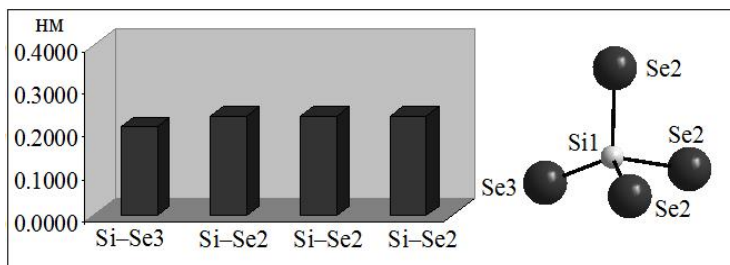
**Рис. 5.17.** Елементарна комірка та основні характеристики кристалічної структури  $\text{Er}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$ .

У структурі тетравної фази  $\text{Er}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$  ПСТ 6(c) заселена статистичною сумішню атомів (La + Er). Координаційне оточення атомів: R(La + Er) – тригональна призма  $[\text{R}(\text{La} + \text{Er})\text{Se}_2\text{Se}_3\text{Se}_4]$  (рис. 5.18.) з двома додатковими атомами; Si(IV) – тетрадр  $[\text{Si}(\text{IV})\text{Se}_2\text{Se}_3]$  (рис. 5.19.) і Si(II) – октадр  $[\text{Si}(\text{II})\text{Se}_6]$  (рис. 5.20.). Координати атомів для тетравної фази  $\text{Er}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,66}\text{Se}_7$

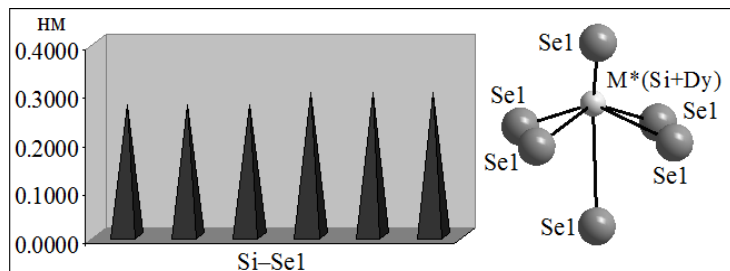
подано в таблиці 5.8.



**Рис. 5.18.** Координаційне оточення суміші атомів R у структурі  $Er_{1,5}La_{1,5}Si_{1,67}Se_7$  та розподіл міжатомних віддалей R – Se.



**Рис. 5.19.** Координаційне оточення атомів Si(IV) у структурі  $Er_{1,5}La_{1,5}Si_{1,67}Se_7$  та розподіл міжатомних віддалей Si – Se.



**Рис. 5.20.** Координаційне оточення суміші атомів Si у структурі  $Er_{1,5}La_{1,5}Si_{1,67}Se_7$  та розподіл міжатомних віддалей Si – Se.



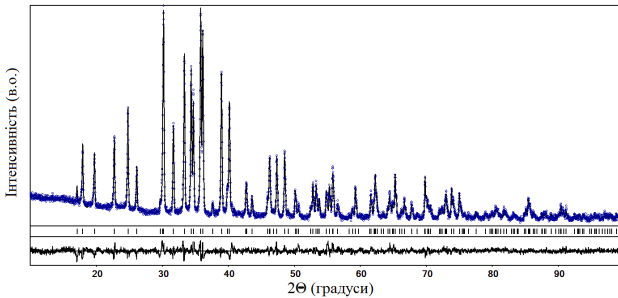
**Таблиця 5.8.**

Координати атомів для тетрарної фази  $\text{Er}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,66}\text{Se}_7$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
R*	6(c)	0,1297	0,3587	0,0434	0,5 Er + 0,5 La
Si1	2(b)	1/3	2/3	0,5990	0,67 Si
Si2	2(a)	0	0	-0,2620	1,0
Se1	6(c)	0,2587	0,1645	0,0420	1,0
Se2	6(c)	0,5216	0,1087	0,2673	1,0
Se3	2(b)	1/3	2/3	0,2511	1,0

### 5.1.5. Кристалічна структура $\text{Er}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$

Кристалічна структура тетрарної фази  $\text{Er}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$  [53] вивчена рентгенівським методом порошку. Експериментальна та розрахована дифрактограми і різницєва між ними для  $\text{Er}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$  наведені на рис. 5.21.



**Рис. 5.21.** Експериментальний (верхня шкала), розрахований (середня шкала) та різницєвий (нижня шкала) профілі тетрарної фази  $\text{Er}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$ .

**Таблиця 5.9.**

Основні характеристики дифрактометричного дослідження фази  $\text{Er}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$

Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Число атомних позицій	6
Кількість вільних параметрів	13
Програма для обрахунку	CSD
$2\theta$ і $\sin T/l$ (max)	100,02; 0,497

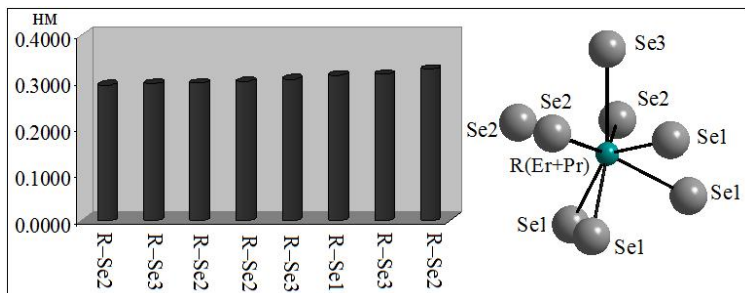
$R_I$	0,0447
$R_P$	0,1549
Фактор шкали	0,17602
Вісь текстури та параметри	[111] 1,2

Тетрарна фаза кристалізується в гексагональній сингонії. Елементарна комірка та основні характеристики кристалічної структури цієї фази представлені на рис. 5.22.

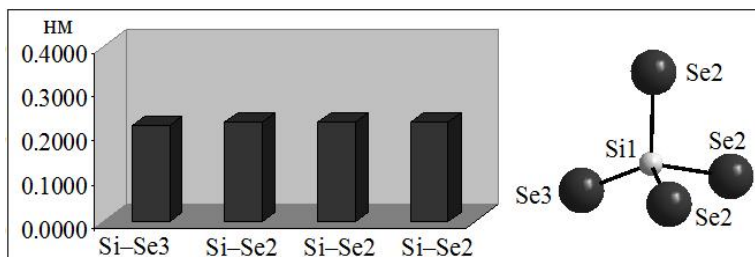


**Рис. 5.22.** Елементарна комірка та основні характеристики кристалічної структури  $Er_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,67}Se_7$ .

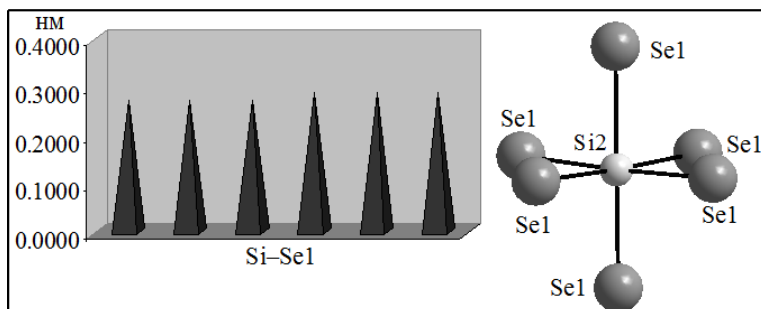
У структурі тетрарної фази  $Er_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,67}Se_7$  ПСТ 6(c) заселена статистичною сумішню атомів (Er + Pr). Координаційне оточення атомів: R(Er + Pr) – тригональна призма  $[R(Er + Pr)Se_2Se_3Se_1]$  (рис. 5.23.) з двома додатковими атомами), Si(IV) – тетраедр  $[Si(IV)Se_3Se_1]$  (рис. 5.24.) та Si(II) – октаедр  $[Si(II)Se_2]$  (рис. 5.25.). Координати атомів для тетрарної фази  $Er_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,66}Se_7$  подано в таблиці 5.10.



**Рис. 5.23.** Координаційне оточення суміші атомів R у структурі  $\text{Er}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$  та розподіл міжатомних віддалей R – Se.



**Рис. 5.24.** Координаційне оточення атомів Si(IV) у структурі  $\text{Er}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$  та розподіл міжатомних віддалей Si – Se.



**Рис. 5.25.** Координаційне оточення суміші атомів Si у структурі  $\text{Er}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,67}\text{Se}_7$  та розподіл міжатомних віддалей Si – Se.

Таблиця 5.10.

Координати атомів для тетрарної фази  $\text{Er}_{1,5}\text{Pr}_{1,5}\text{Si}_{1,66}\text{Se}_7$ 

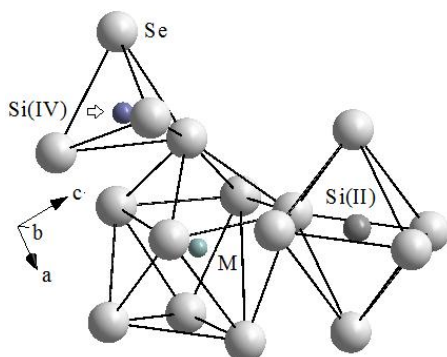
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
R*	6(c)	0,1293	0,3581	0,0309	0,5 Pr + 0,5 Er
Si1	2(b)	1/3	2/3	0,616	0,67 Si
Si2	2(a)	0	0	0,737	1,0
Se1	6(c)	0,2571	0,1623	0,0071	1,0
Se2	6(c)	0,5224	0,1067	0,2665	1,0
Se3	2(b)	1/3	2/3	0,2489	1,0

### 5.1.6. Особливості кристалічної структури тетрарних фаз $\text{R}_{1,5}\text{R}'_{1,5}\text{Si}_x\text{Se}_7$ (R – Y, Er, Dy; R' – La, Pr)

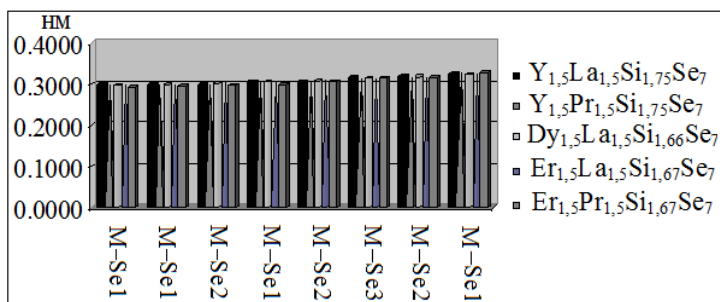
Тетрарні фази  $\text{R}_{1,5}\text{R}'_{1,5}\text{Si}_x\text{Se}_7$  (R, R' – Y, La, Pr, Er;  $x = 1,66; 1,67$  і  $1,75$ ) отримуються шляхом заповнення ПСТ 6(c) атомами статистичної суміші  $\text{M}(\text{R} + \text{R}')$  (R – Y, Dy, Er; R' – La, Pr). Ця суміш концентрується в тригональних призмах з двома додатковими атомами. Вершини цих призм є спільними з вершинами октаєдрів та тетраєдрів, утворених атомами Si(II) та Si(IV). Взаємне просторове розташування координаційних многогранників в структурах тетрарних фаз  $\text{R}_{1,5}\text{R}'_{1,5}\text{Si}_x\text{Se}_7$  показано на рис. 5.26.

В цих структурах відстані  $\text{M}(\text{R} + \text{R}') - \text{Se}$  збільшуються в ряду  $\text{YLa} \rightarrow \text{DyLa} \rightarrow \text{ErLa} \rightarrow \text{YPr} \rightarrow \text{ErPr}$  (рис. 5.27.); відстані Si(IV) – Se залишаються практично незмінними (рис. 5.28.); значний розкид значень довжин зв'язків спостерігається у зв'язках Si(II) – Se (рис. 5.29.).

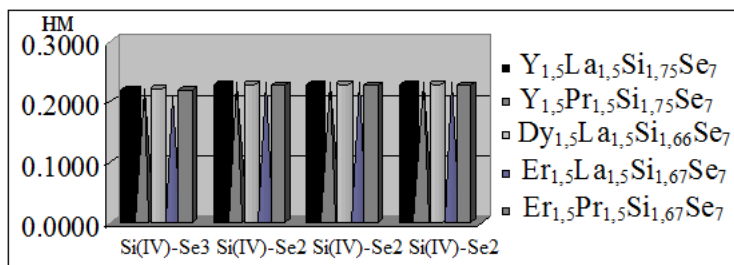
В ряду  $\text{YLa} \rightarrow \text{DyLa} \rightarrow \text{ErLa} \rightarrow \text{YPr} \rightarrow \text{ErPr}$  параметри комірки  $a$  та  $c$  для тетрарних фаз  $\text{R}_{1,5}\text{R}'_{1,5}\text{Si}_x\text{Se}_7$  (рис. 5.30.) монотонно зменшуються. При переході від ErLa до YPr монотонність порушується.



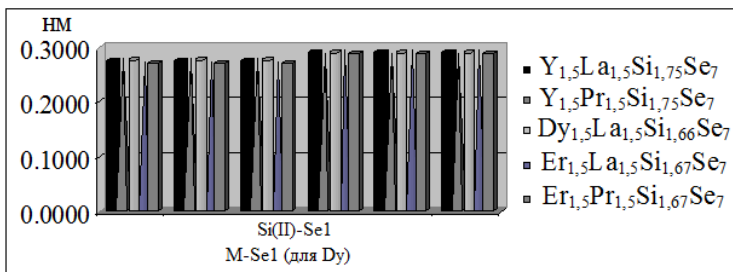
**Рис. 5.26.** Просторове розташування координаційних многогранників в структурах тетрарних фаз  $R_{1,5}R'_{1,5}Si_xSe_7$ .



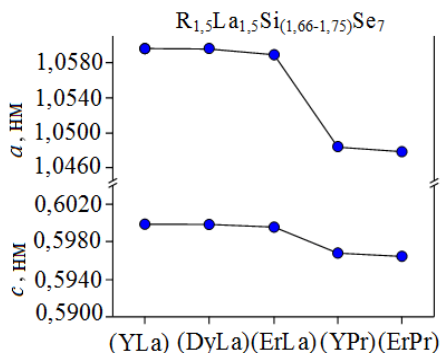
**Рис. 5.27.** Розподіл міжатомних віддалей  $M(R + R') - Se$  у кристалічній структурі тетрарних фаз  $R_{1,5}R'_{1,5}Si_xSe_7$ .



**Рис. 5.28.** Розподіл міжатомних віддалей  $Si(IV) - Se$  у кристалічній структурі тетрарних фаз  $R_{1,5}R'_{1,5}Si_xSe_7$ .

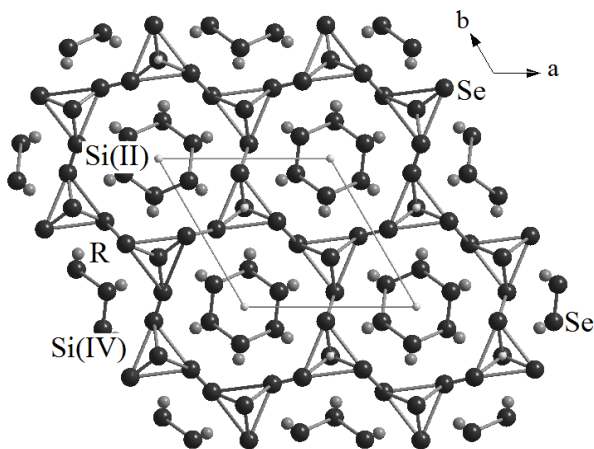


**Рис. 5.29.** Розподіл міжатомних віддалей Si(II) – Se у кристалічній структурі тетрарарних фаз  $R_{1.5}R'_{1.5}Si_xSe_7$ .



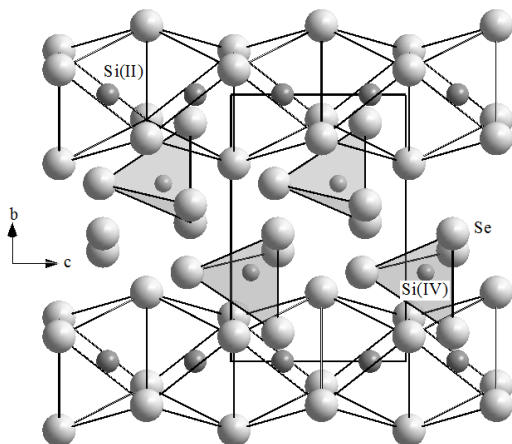
**Рис. 5.30.** Зміна параметрів комірки  $a$  та  $c$  для тетрарарних фаз  $R_{1.5}R'_{1.5}Si_xSe_7$ .

Для кристалічної структури тетрарарних фаз  $R_{1.5}R'_{1.5}Si_xSe_7$  характерним є утворення “сіток” із атомів Селену (рис. 5.31.) в площині  $ab$ . Притаманним для цих структур також є те, що в них на одну елементарну комірку припадає одна октаедрична та дві тетраедричні пустоти. Атоми РЗМ укладаються навколо октаедрів Si(II) у формі шестикутників.



**Рис. 5.31.** “Сітка”, утворена атомами Селену в площині  $ab$  в структурі фаз  $R_{1,5}R'_{1,5}Si_xSe_7$ .

Ще однією особливістю тетрарних фаз  $R_{1,5}R'_{1,5}Si_xSe_7$  є “ряди”, укладені з тетрадрів  $[Si(IV)Se_3Se_{11}]$  (рис. 5.32.) та “колони” октаедрів  $[Si(II)Se_2_6]$ , що центровані атомами  $Si(II)$ .



**Рис. 5.32.** Укладка многогранників атомів  $Si(II)$  і  $Si(IV)$  в структурі тетрарних фаз  $R_{1,5}R'_{1,5}Si_xSe_7$  (атоми РЗМ не показані).

## 5.2. Тетрарні фази систем $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Ce}, \text{Pr})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

### 5.2.1. Кристалічна структура $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

Існування тетрарної фази  $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  було встановлено при дослідженні фазових рівноваг у квазіпотрійній системі  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  за температури 770 К. Її кристалічна структура вивчена рентгенівським методом монокристалу.

**Таблиця 5.11.**

Основні характеристики монокристалного дослідження фази  $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

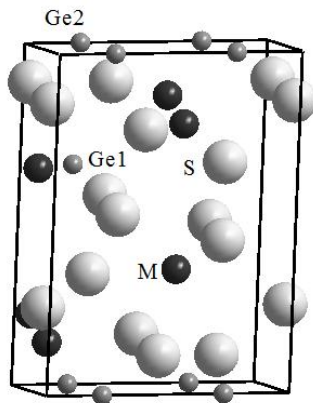
Колір кристалу	білий
Розмір кристалу	$0,06 \times 0,029 \times 0,024$ мм
Просторова група	$P6_3$ (№ 173)
Формульна маса	801,2344
Обрахована густина	5,572 (г/см <sup>3</sup> )
Коефіцієнт абсорбції	28,754 (мм <sup>-1</sup> )
Параметри ґратки:	$a = 0,96934(3)$ нм, $c = 0,58680(2)$ нм, $V = 0,47749(3)$ нм <sup>3</sup>

Структура тетрарної фази проіндексована [49] і [54] в гексагональній сингонії. Її елементарна комірка представлена на рис. 5.33.

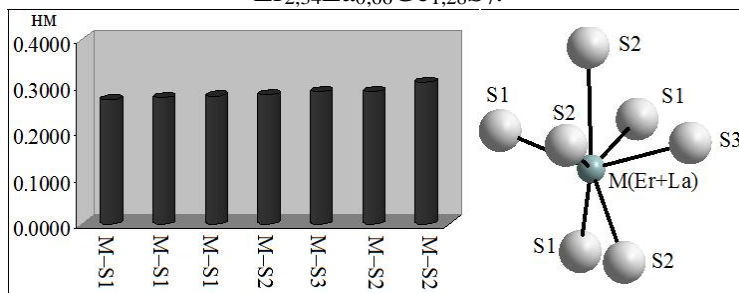
У кристалічній структурі тетрарної фази  $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  статистична суміш М (Er + La) (рис. 5.34.) займає ПСТ 6(c) та координує навколо себе сім атомів Сульфуру. Атоми Ge зосереджені в двох ПСТ 2(b) та 2(a) і характеризуються тетраедричним (Ge1) (рис. 5.35.) та октаедричним (Ge2) (рис. 5.36.) оточенням з атомів Сульфуру.

Координати атомів для тетрарної фази  $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  подано в таблиці 5.12.

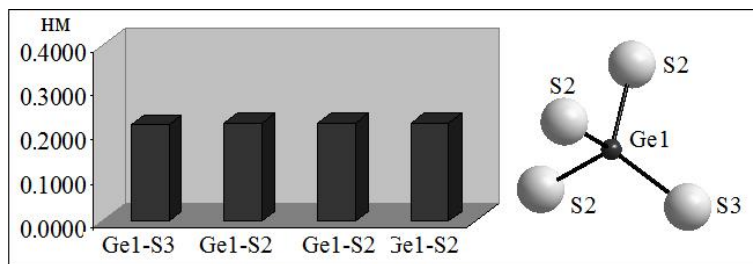




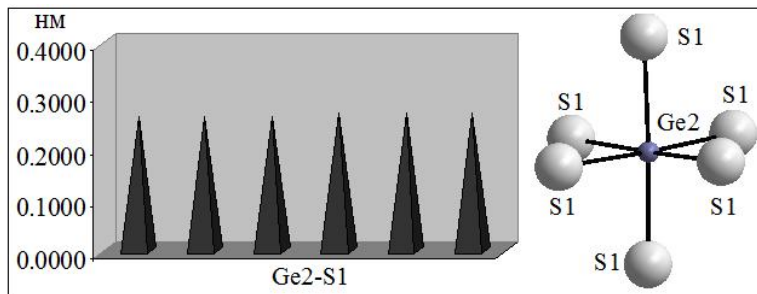
**Рис. 5.33.** Елементарна комірка в структурі  $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ .



**Рис. 5.34.** Координаційне оточення суміші атомів  $\text{M}(\text{Er} + \text{La})$  у структурі  $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  та розподіл міжатомних віддалей  $\text{M} - \text{S}$ .



**Рис. 5.35.** Координаційне оточення атомів  $\text{Ge1}$  у структурі  $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  та розподіл міжатомних віддалей  $\text{Ge} - \text{S}$ .



**Рис. 5.36.** Координаційне оточення атомів Ge2 у структурі  $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  та розподіл міжатомних віддалей Ge – S.

**Таблиця 5.12.**

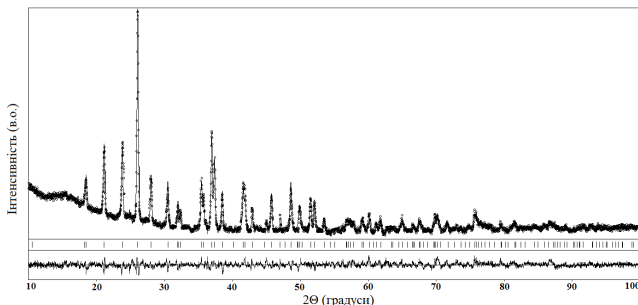
Координати атомів для тетрарної фази  $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
M	6(c)	0,21319	0,35880	0,5443	0,78 Er + 0,22 La
Ge1	2(b)	1/3	2/3	0,1199	1,0
Ge2	2(a)	0	0	0,2296	0,28 Ge
S1	6(c)	0,2533	0,1053	0,4911	1,0
S2	6(c)	0,4747	0,5693	0,2778	1,0
S3	2(b)	1/3	2/3	0,7475	1,0

### 5.2.2. Кристалічна структура $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

Тетрарна фаза  $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  утворюється шляхом ізоморфного заміщення атомів Лантану на атоми Церію у структурі  $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  [55]. Кристалічна структура фази  $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  вивчена рентгенівським методом порошку.

Графічним відображенням результатів обчислення структури тетрарної фази  $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  є експериментальна, теоретична та різницева між ними дифрактограма (рис. 5.37.).



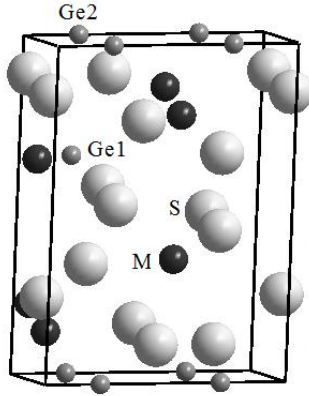
**Рис. 5.37.** Експериментальний (верхня шкала), розрахований (середня шкала) та різницевий (нижня шкала) профілі фази  $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ .

**Таблиця 5.13.**

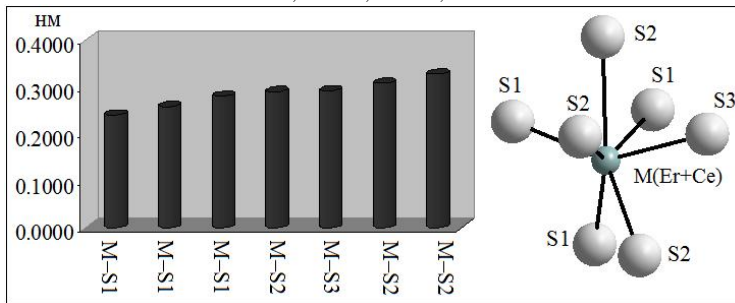
Основні характеристики дифрактометричного дослідження фази  $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

Просторова група	$P6_3$ (№ 173)
Формульна маса	802,0149
Обрахована густина	5,507(1) (г/см <sup>3</sup> )
Коефіцієнт абсорбції	76,768 (мм <sup>-1</sup> )
Параметри ґратки:	$a = 0,97386(5)$ нм, $c = 0,58698(5)$ нм, $V = 0,48211(9)$ нм <sup>3</sup>
$R_I$ ; $R_P$	0,0844; 0,2019

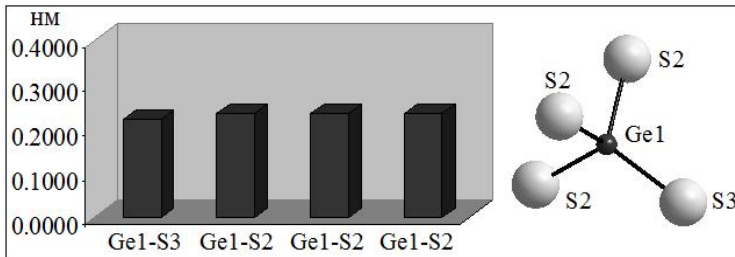
Тетрарна фаза  $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  кристалізується в гексагональній сингонії. Її елементарна комірка представлена на рис. 5.38. В структурі тетрарної фази  $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  статистична суміш атомів М (Er + Ce) займає ПСТ 6(c) та координує навколо себе сім атомів Сульфуру (рис. 5.39.). Атоми Ge зосереджені в двох ПСТ 2(b) та 2(a) і характеризуються тетраедричним (Ge1) (рис. 5.40.) та октаедричним (Ge2) оточенням з атомів Сульфуру (рис. 5.41.).



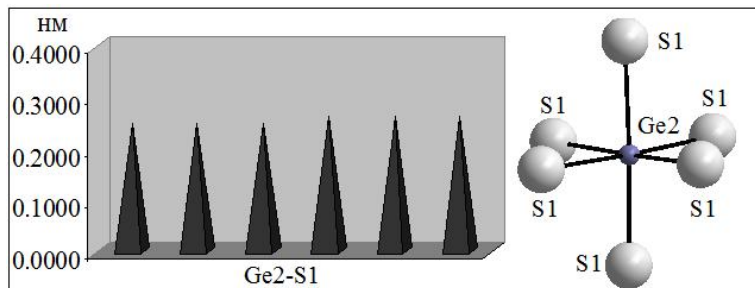
**Рис. 5.38.** Елементарна комірка в структурі  $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ .



**Рис. 5.39.** Координаційне оточення суміші атомів  $\text{M}(\text{Er} + \text{Ce})$  у структурі  $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  та розподіл міжатомних віддалей  $\text{M} - \text{S}$ .



**Рис. 5.40.** Координаційне оточення атомів  $\text{Ge1}$  у структурі  $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  та розподіл міжатомних віддалей  $\text{Ge} - \text{S}$ .



**Рис. 5.41.** Координаційне оточення атомів Ge2 у структурі  $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  та розподіл міжатомних віддалей Ge – S.

Координати атомів для тетравної фази  $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  подано в таблиці 5.14.

**Таблиця 5.14.**

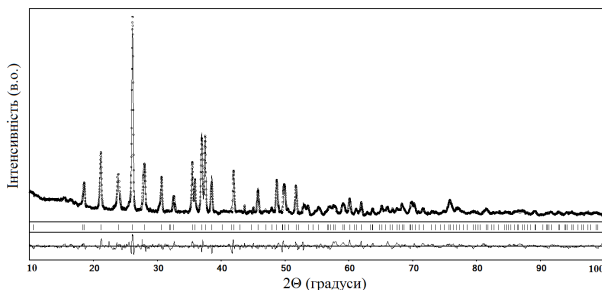
Координати атомів для тетравної фази  $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
M1	6(c)	0,3573	0,1419	0,2814	0,78 Er + 0,22 Ce
Ge1	2(b)	1/3	2/3	0,2003	1,0
Ge2	2(a)	0	0	0,046	0,28 Ge
S1	6(c)	0,245	0,1086	0,814	1,0
S2	6(c)	0,5577	0,469	0,508	1,0
S3	2(b)	1/3	2/3	0,575	1,0

### 5.2.3. Кристалічна структура $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

Тетравна фаза  $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  утворюється шляхом ізоморфного заміщення атомів Лантану на атоми Празеодиму у структурі  $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  [56].

Кристалічна структура фази  $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  вивчена рентгенівським методом порошку. Графічним відображенням результатів обчислення структури тетравної фази  $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  є експериментальна, теоретична та різницєва між ними дифрактограма (рис. 5.42.).



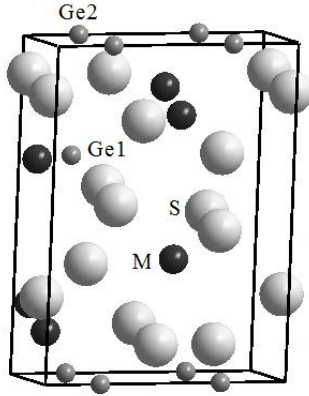
**Рис. 5.42.** Експериментальний (верхня шкала), розрахований (середня шкала) та різницевий (нижня шкала) профілі фази  $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ .

**Таблиця 5.15.**

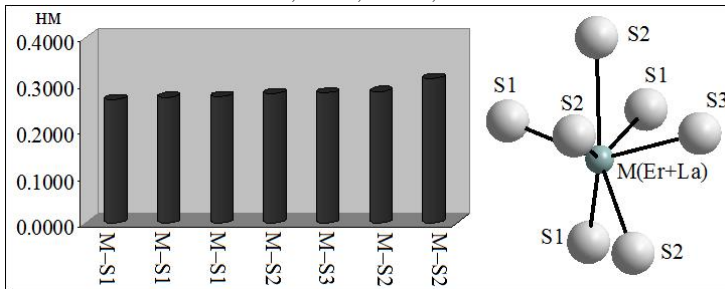
Основні характеристики дифрактометричного дослідження фази  $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

Просторова група	$P6_3$ (№ 173)
Формульна маса	802,5244
Обрахована густина	5,5218(9) (г/см <sup>3</sup> )
Коефіцієнт абсорбції	777,45 (мм <sup>-1</sup> )
Параметри ґратки:	$a = 0,97481(5)$ нм, $c = 0,58459(4)$ нм, $V = 0,48109(8)$ нм <sup>3</sup>
$R_I$ ; $R_P$	0,0992; 0,2500

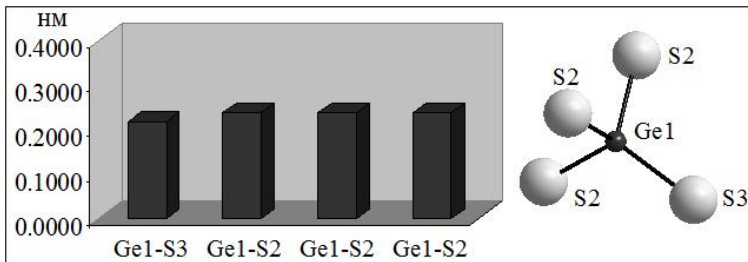
Тетрарна фаза  $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  кристалізується в гексагональній сингонії. Її елементарна комірка представлена на рис. 5.43. В структурі тетрарної фази  $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  статистична суміш атомів М (Er + Pr) займає ПСТ 6(c) та координує навколо себе сім атомів Сульфуру (рис. 5.44.). Атоми Ge зосереджені в двох ПСТ 2(b) та 2(a) і характеризуються тетраедричним (Ge1) (рис. 5.45.) та октаедричним (Ge2) оточенням з атомів Сульфуру (рис. 5.46.).



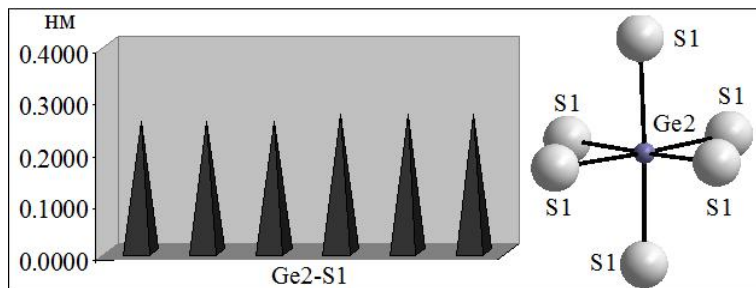
**Рис. 5.43.** Елементарна комірка в структурі  $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ .



**Рис. 5.44.** Координаційне оточення суміші атомів  $\text{M}(\text{Er} + \text{La})$  у структурі  $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  та розподіл міжатомних віддалей  $\text{M} - \text{S}$ .



**Рис. 5.45.** Координаційне оточення атомів  $\text{Ge1}$  у структурі  $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  та розподіл міжатомних віддалей  $\text{Ge} - \text{S}$ .



**Рис. 5.46.** Координаційне оточення атомів Ge2 у структурі  $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  та розподіл міжатомних віддалей Ge – S.

Координати атомів для тетрарної фази  $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  подано в таблиці 5.14.

**Таблиця 5.16.**

Координати атомів для тетрарної фази  $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
M2	6(c)	0,3557	0,1452	0,2482	0,78 Er + 0,22 Pr
Ge1	2(b)	1/3	2/3	0,225	1,0
Ge2	2(a)	0	0	0,047	0,28 Ge
S1	6(c)	0,252	0,1021	0,818	1,0
S2	6(c)	0,5231	0,4242	0,5051	1,0
S3	2(b)	1/3	2/3	0,5942	1,0

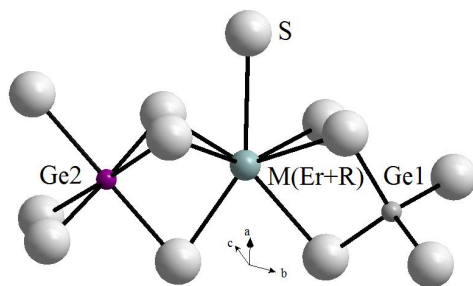
#### 5.2.4. Особливості кристалічної структури тетрарних фаз $\text{Er}_{2,34}\text{La}(\text{Ce}, \text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$

У системах  $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Ce}, \text{Pr})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  за температури 770 К в межах ізотермічного перерізу встановлено існування нових тетрарних фаз складу  $\text{Er}_{2,34}\text{La}(\text{Ce}, \text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ . Їх кристалічна структура належить до структурного типу  $\text{Dy}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$  (ПГ  $P6_3$ ) і утворюється шляхом заселення ПСТ 6(c) сумішшю атомів Er + La, Er + Ce або Er + Pr. У статистичних сумішнях переважаюча частка належить атомам Er.

Кристалічна структура тетрарних фаз  $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ ,  $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  і  $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  характеризується деякими структурними особливостями.



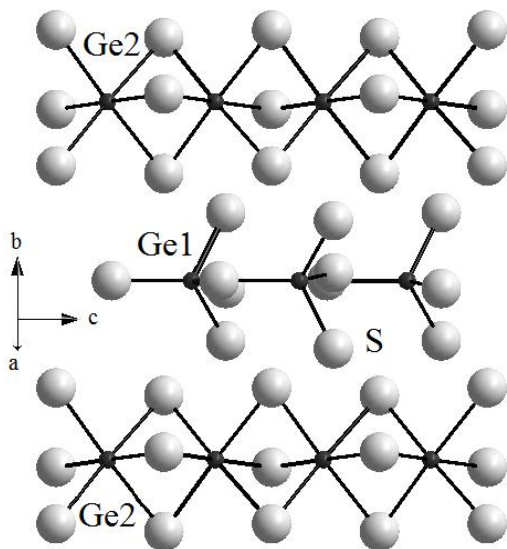
Для атомів Ge1 властивим є тетраедричне оточення, для атомів Ge2 – октаедричне, для атомів M(Er + R) характерним є КЧ = 7 (тригональна призма із одним додатковим атомом). Тетраедри Ge1S<sub>4</sub> із тригональними призмами утворюють спільні ребра, а октаедри Ge2S<sub>6</sub> – спільні грані (рис. 5.47.).



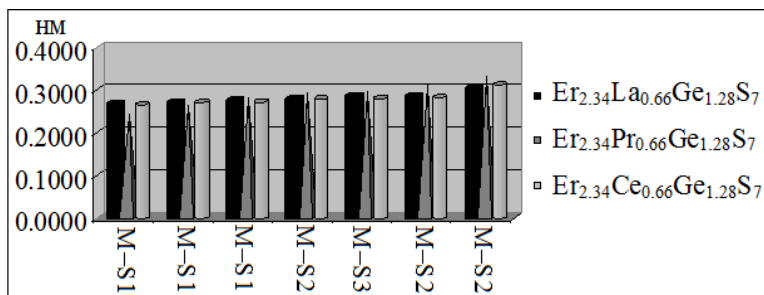
**Рис. 5.47.** Фрагмент кристалічної структури тетрарних фаз  $\text{Er}_{2,34}\text{La}(\text{Ce}, \text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ .

Октаедри центровані атомами Ge2 утворюють “колони”, що чергують з “ланцюжками” тетраедрів центрованих атомами Ge1 (рис. 5.48.).

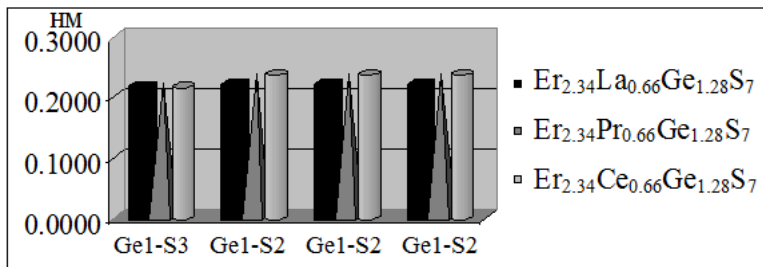
У структурах тетрарних фаз  $\text{Er}_{2,34}\text{R}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  міжатомні відстані M – S зменшуються в ряду ErLa → ErCe → ErPr (рис. 5.49.); відстані Ge1 – S збільшуються в ряду ErLa → ErCe → ErPr (рис. 5.50.); значний розкид значень довжин зв’язків спостерігається у зв’язках Ge2 – S (рис. 5.51.).



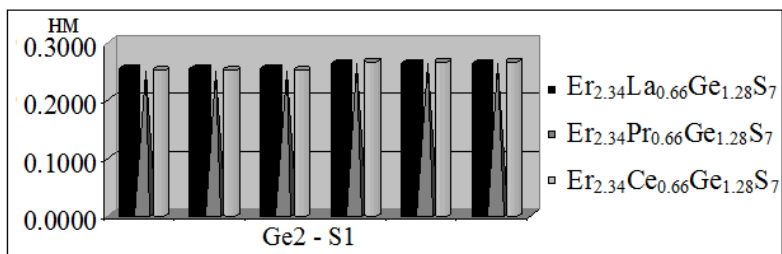
**Рис. 5.48.** “Колонии” та “ланцюжки” в структурі тетраєдних фаз  $\text{Er}_{2,34}\text{R}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$  (атоми РЗМ не показані).



**Рис. 5.49.** Розподіл міжатомних віддалей М – S у кристалічній структурі тетраєдних фаз  $\text{Er}_{2,34}\text{R}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ .



**Рис. 5.50.** Розподіл міжатомних віддалей Ge1 – S у кристалічній структурі тетрарних фази  $Er_{2,34}R_{0,66}Ge_{1,28}S_7$ .

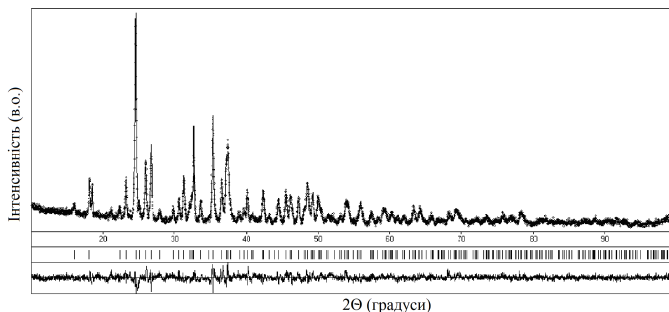


**Рис. 5.51.** Розподіл міжатомних віддалей Ge2 – S у кристалічній структурі тетрарних фази  $Er_{2,34}R_{0,66}Ge_{1,28}S_7$ .

### 5.3. Тетрарні фази систем $La_2S_3 - Y(Tb, Dy, Ho, Er)_2S_3 - GeS_2$

#### 5.3.1. Кристалічна структура $Y_2La_2Ge_3S_{12}$

При дослідженні фазових рівноваг у квазіпотрійній системі  $Y_2S_3 - La_2S_3 - GeS_2$  за температури 770 К [43] встановлено існування твердого розчину  $Y_{4x}La_{4-4x}Ge_3S_{12}$  ( $x = 0 \div 0,75$ ). Рентгенівським методом порошку (таблиця 5.17) вивчено один його складів  $Y_2La_2Ge_3S_{12}$  ( $x = 0,5$ ). Дифрактограма відповідного сплаву проіндексована в тригональній сингонії (СТ –  $La_4Ge_3S_{12}$ , ПГ  $R3c$ ). Графічним відображенням результатів обчислення структури тетрарної фази  $Y_2La_2Ge_3S_{12}$  є експериментальна, теоретична та різницева між ними дифрактограма (рис. 5.52.).



**Рис. 5.52.** Експериментальна, розрахована та різницєва дифрактограми тетравної фази  $Y_2La_2Ge_3S_{12}$ .

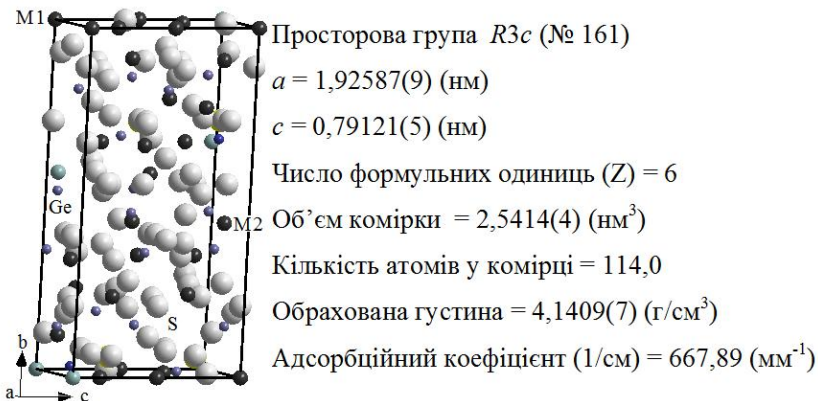
**Таблиця 5.17.**

Основні характеристики дифрактометричного дослідження фази  $Y_2La_2Ge_3S_{12}$

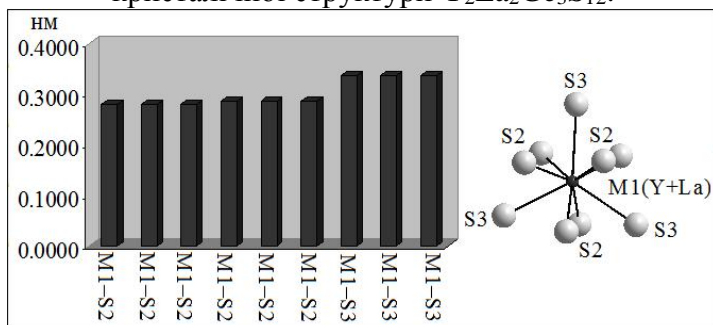
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Кількість вільних параметрів	7
$2\theta$ і $\sin T/l$ (max)	100,02 і 0,497
$R_I$ ; $R_P$	0,0812; 0,2139
Фактор шкали	0,4933
Вісь текстури та параметри	[1 1 1] 1,95

Тетравна фаза  $Y_2La_2Ge_3S_{12}$  кристалізується в тригональній сингонії. Елементарна комірка та основні характеристики кристалічної структури представлені на рис. 5.53.

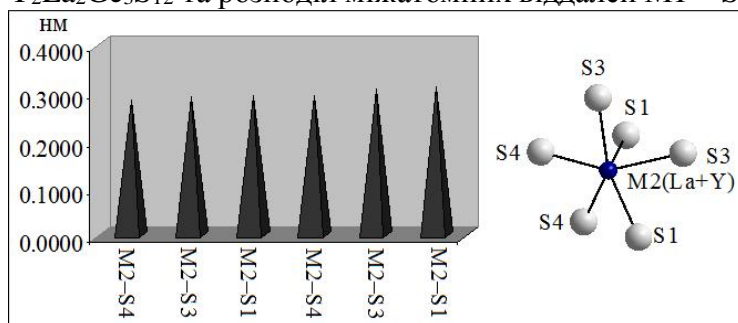
У структурі  $Y_2La_2Ge_3S_{12}$  ПСТ 6(a) заселена сумішшю атомів Y + La (0,91 : 0,09), а одна із ПСТ 18(b) заселена сумішшю атомів Y + La (0,374 : 0,626). Відстані між атомами є адитивними величинами. Координаційне оточення атомів: M1 (Y + La) – тригональна призма  $[M1S_2S_3]$  з трьома додатковими атомами (рис. 5.54.); M2 (La + Y) – тригональна призма  $[M2S_1S_2S_3S_4]$  (рис. 5.55.), Ge – тетрадр  $[GeS_1S_2S_3S_4]$  (рис. 5.56.).



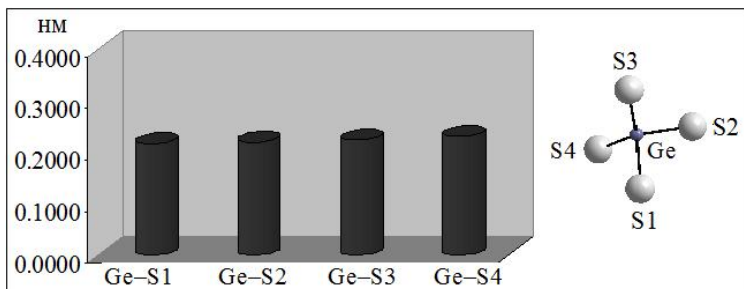
**Рис. 5.53.** Елементарна комірка та основні характеристики кристалічної структури  $Y_2La_2Ge_3S_{12}$ .



**Рис. 5.54.** Координаційне оточення атомів M1 у структурі  $Y_2La_2Ge_3S_{12}$  та розподіл міжатомних віддалей M1 – S.



**Рис. 5.55.** Координаційне оточення атомів M2 у структурі  $Y_2La_2Ge_3S_{12}$  та розподіл міжатомних віддалей M2 – S.



**Рис. 5.56.** Координаційне оточення атомів Ge у структурі  $Y_2La_2Ge_3S_{12}$  та розподіл міжатомних віддалей Ge – S.

Координати атомів для тетравної фази  $Y_2La_2Ge_3S_{12}$  подано в таблиці 5.18.

**Таблиця 5.18.**

Координати атомів для тетравної фази  $Y_2La_2Ge_3S_{12}$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
M1	6(a)	0	0	0	0,91 Y + 0,09 La
M2	18(b)	0,0046	0,2302	0,2083	0,63 La + 0,37 Y
Ge	18(b)	0,1964	0,1862	0,1638	1,0
S1	18(b)	0,1581	0,3758	0,1721	1,0
S2	18(b)	0,1211	0,0635	0,2440	1,0
S3	18(b)	0,1116	0,2013	1,0048	1,0
S4	18(b)	0,3928	0,0574	0,1916	1,0

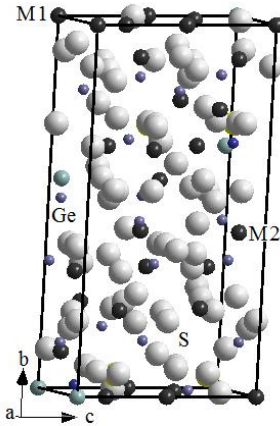
### 5.3.2. Кристалічна структура $La_{2,02}Tb_{1,98}Ge_3S_{12}$

Кристалічна структура тетравної проміжної фази  $La_{2,02}Tb_{1,98}Ge_3S_{12}$  вивчена рентгенівським методом монокристалу [49]. Тетравна фаза кристалізується в ромбоедричній сингонії. Елементарна комірka та основні характеристики кристалічної структури представлені на рис. 5.57.

**Таблиця 5.19.**

Основні характеристики монокристалного дослідження фази  $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

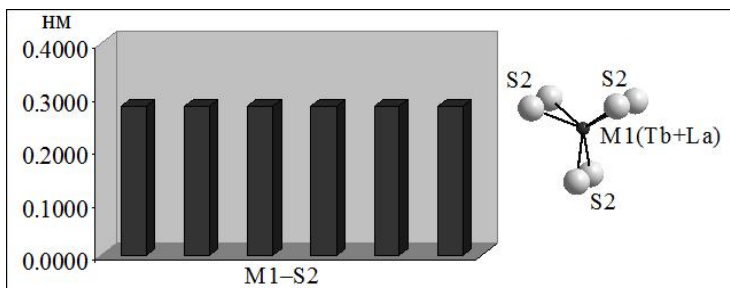
Колір кристалу	жовтий
Розмір кристалу	$0,162 \times 0,128 \times 0,103$ мм
Просторова група	$R3c$ (№ 161)
Формульна маса	1197,84
Обрахована густина	4,685 (г/см <sup>3</sup> )
Коефіцієнт абсорбції	19,781 (мм <sup>-1</sup> )
Параметри ґратки:	$a = 1,92627(5)$ нм, $c = 0,79263(2)$ нм, $V = 2,54705(16)$ нм <sup>3</sup>



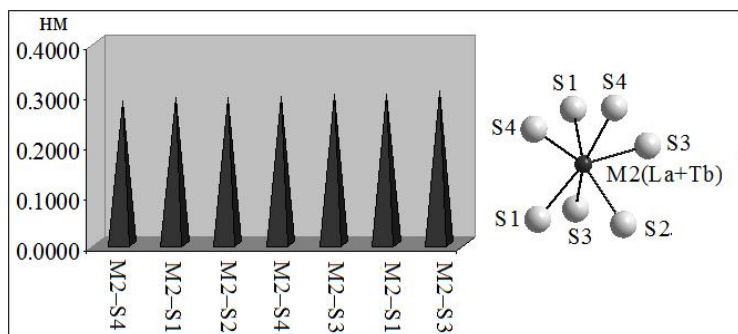
**Рис. 5.57.** Елементарна комірка в кристалічній структурі  $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ .

У структурі тетрарної фази  $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  ПСТ 6(a) заселена сумішшю атомів Tb + La (0,867 : 0,133), а одна із ПСТ 18(b) заселена сумішшю атомів La + Tb (0,629 : 0,371). Координаційне оточення атомів: M1 (Tb + La) – тригональні призми  $[\text{M1S}_2_6]$  (рис. 5.58.); M2 (La + Tb) – тригональні призми  $[\text{M2S}_1_2\text{S}_2_1\text{S}_3_2\text{S}_4_2]$  з одним додатковим атомом (рис. 5.59.). Атом Ge має тетраедричне оточення  $[\text{GeS}_1_1\text{S}_2_1\text{S}_3_1\text{S}_4_1]$  (рис. 5.60.).

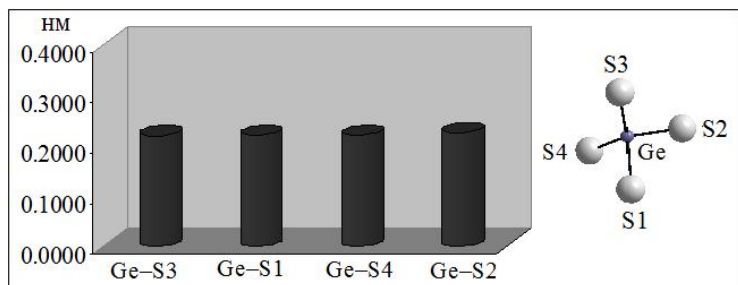
Координати атомів для тетрарної фази  $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  подано в таблиці 5.20.



**Рис. 5.58.** Координаційне оточення атомів М1 у структурі  $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  та розподіл міжатомних віддалей М1 – S.



**Рис. 5.59.** Координаційне оточення атомів М2 у структурі  $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  та розподіл міжатомних віддалей М2 – S.



**Рис. 5.60.** Координаційне оточення атомів Ge у структурі  $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  та розподіл міжатомних віддалей Ge – S.



**Таблиця 5.20.**Координати атомів для тетрарної фази  $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ 

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
M1	6(a)	0	0	0	0,87 Tb + 0,13 La
M2	18(b)	0,23214	0,00481	0,29107	0,63 La + 0,37 Tb
Ge	18(b)	0,18612	0,19854	0,34133	1,0
S1	18(b)	0,17791	0,28680	0,50334	1,0
S2	18(b)	0,05962	0,12026	0,2509	1,0
S3	18(b)	0,20154	0,11378	0,50011	1,0
S4	18(b)	0,27040	0,27465	0,14436	1,0

**5.3.3. Кристалічна структура  $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$** 

Кристалічна структура тетрарної фази  $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  [49] вивчена рентгенівським методом монокристалу. Інтенсивність рефлексів і розраховані параметри комірки (таблиця 5.21) вказують на приналежність цієї структури до структурного типу  $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  (ПГ  $R3c$ ). Координати атомів для тетрарної фази  $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  подано в таблиці 5.22.

**Таблиця 5.21.**

Основні характеристики монокристалного дослідження фази  $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

Колір кристалу	жовтий
Розмір кристалу	0,192 × 0,106 × 0,052 мм
Просторова група	$R3c$ (№ 161)
Формульна маса	1190,21
Обрахована густина	4,630 (г/см <sup>3</sup> )
Коефіцієнт абсорбції	18,978 (мм <sup>-1</sup> )
Параметри ґратки:	$a = 1,92868(5)$ нм, $c = 0,79498(2)$ нм, $V = 2,56099(14)$ нм <sup>3</sup>

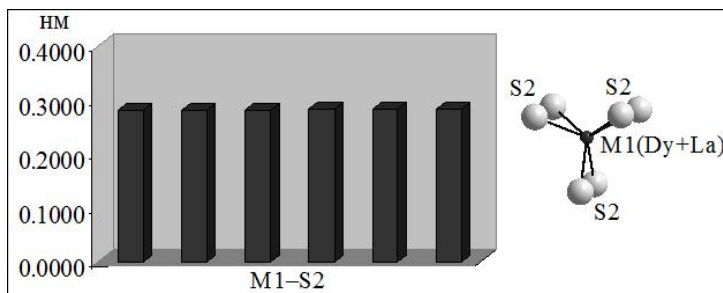
У структурі тетрарної фази  $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  ПСТ 6(a) заселена сумішшю атомів Dy + La (0,65 : 0,35), одна із ПСТ 18(b) заселена атомами цієї ж суміші у співвідношенні 0,24 : 0,76. Для атомів статистичної суміші M1(0,65 Dy + 0,35 La) характерним є КЧ = 6 (рис. 5.61.),

для атомів статистичної суміші M2(0,76 La + 0,24 Dy) притаманне КЧ = 7 (рис. 5.62.), а атом Ge має тетраедричне оточення із атомів Сульфуру (рис. 5.63.).

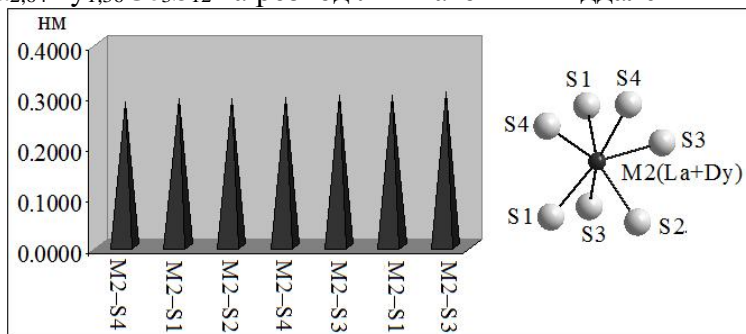
**Таблиця 5.22.**

Координати атомів для тетрарної фази  $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

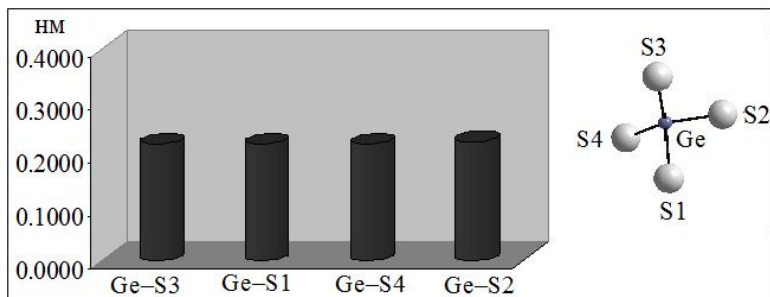
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
M1	6(a)	0,0000	0,0000	0,0000	0,65 Dy + 0,35 La
M2	18(b)	0,23180	0,00440	0,29217	0,76 La + 0,24 Dy
Ge	18(b)	0,18617	0,19870	0,34239	1,0
S1	18(b)	0,17763	0,28681	0,5037	1,0
S2	18(b)	0,06020	0,12063	0,2507	1,0
S3	18(b)	0,20135	0,11384	0,5012	1,0
S4	18(b)	0,27045	0,27455	0,1456	1,0



**Рис. 5.61.** Координаційне оточення атомів M1 у структурі  $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  та розподіл міжатомних віддалей M1 – S.



**Рис. 5.62.** Координаційне оточення атомів M2 у структурі  $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  та розподіл міжатомних віддалей M2 – S.



**Рис. 5.63.** Координаційне оточення атомів Ge у структурі  $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  та розподіл міжатомних віддалей Ge – S.

### 5.3.4. Кристалічна структура $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

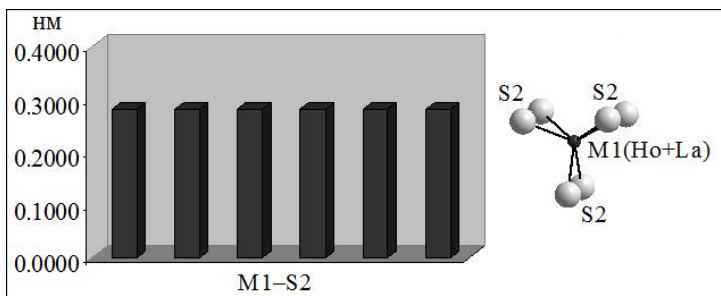
Кристалічна структура тетравної фази  $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  (СТ  $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ , ПГ  $R3c$ ) [49] вивчена рентгенівським методом монокристалу (таблиця 5.23).

У структурі тетравної фази  $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  ПСТ 6(a) заселена сумішшю атомів Ho + La (0,78 : 0,22), одн із ПСТ 18(b) заселена сумішшю атомів La + Ho (0,68 : 0,32). Координаційне оточення атомів: M1 (Ho + La) – тригональна призма  $[\text{M1S}_2_6]$  (рис. 5.64.), M2 (La + Ho) – тригональна призма  $[\text{M2S}_1_2\text{S}_2_1\text{S}_3_2\text{S}_4_2]$  з одним додатковим атомам Сульфуру (рис. 5.65.), атом Ge має тетрадричне оточення із атомів Сульфуру (рис. 5.66.).

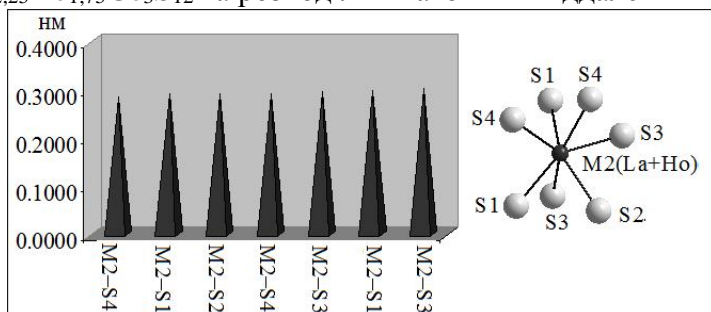
**Таблиця 5.23.**

Основні характеристики монокристалного дослідження фази  $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

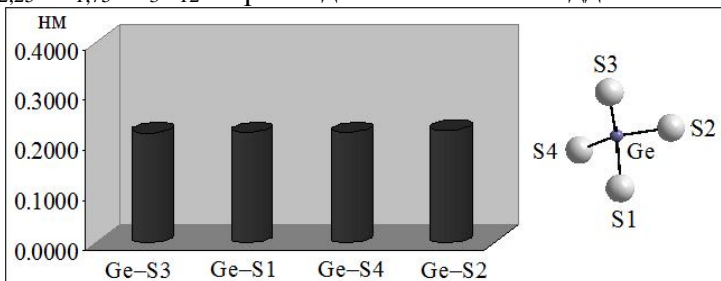
Колір кристалу	білий
Розмір кристалу	$0,301 \times 0,078 \times 0,071$ мм
Просторова група	$R3c$ (№ 161)
Формульна маса	1203,77
Обрахована густина	$4,727$ (г/см <sup>3</sup> )
Коефіцієнт абсорбції	$20,360$ (мм <sup>-1</sup> )
Параметри ґратки:	$a = 1,92448(6)$ нм, $c = 0,79096(4)$ нм, $V = 2,5370(2)$ нм <sup>3</sup>



**Рис. 5.64.** Координаційне оточення атомів M1 у структурі  $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  та розподіл міжатомних віддалей M1 – S.



**Рис. 5.65.** Координаційне оточення атомів M2 у структурі  $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  та розподіл міжатомних віддалей M2 – S.



**Рис. 5.66.** Координаційне оточення атомів Ge у структурі  $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  та розподіл міжатомних віддалей Ge – S.

Координати атомів для тетравної фази  $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  подано в таблиці 5.24.

**Таблиця 5.22.**Координати атомів для тетрарної фази  $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ 

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
M1	6(a)	0,0000	0,0000	0,0000	0,78 Ho + 0,22 La
M2	18(b)	0,00512	0,23235	0,20972	0,68 La + 0,32 Ho
Ge	18(b)	0,19840	0,18600	0,15939	1,0
S1	18(b)	0,28676	0,17798	-0,0029	1,0
S2	18(b)	0,12012	0,05927	0,2489	1,0
S3	18(b)	0,11377	0,20170	0,00018	1,0
S4	18(b)	0,27474	0,27032	0,35681	1,0

**5.3.5. Кристалічна структура  $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$** 

Кристалічна структура тетрарної фази  $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  (СТ  $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ , ПГ  $R3c$ ) [49] вивчена рентгенівським методом монокристалу (таблиця 5.25).

У структурі тетрарної фази  $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  ПСТ 6(a) заселена сумішшю атомів Er + La (0,80 : 0,20), а одна із ПСТ 18(b) заселена сумішшю атомів La + Er (0,65 : 0,35).

Координаційне оточення атомів: M1 (Er + La) – тригональна призма  $[\text{M1S}_2\text{S}_6]$  (рис. 5.67.); M2 (Er + La) – тригональна призма з одним додатковим атомом  $[\text{M2S}_1\text{S}_2\text{S}_3\text{S}_4]$  (рис. 5.68.), Ge – тетраедр  $[\text{GeS}_1\text{S}_2\text{S}_3\text{S}_4]$  (рис. 5.69.).

Координати атомів для тетрарної фази  $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  подано в таблиці 5.26.

**Таблиця 5.25.**

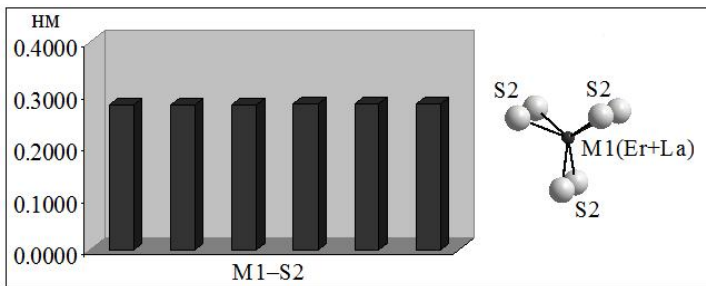
Основні характеристики монокристалічного дослідження фази  $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

Колір кристалу	жовтий
Розмір кристалу	$0,374 \times 0,074 \times 0,039$ мм
Просторова група	$R3c$ (№ 161)
Формульна маса	1210,39
Обрахована густина	4,788 (г/см <sup>3</sup> )
Коефіцієнт абсорбції	21,228 (мм <sup>-1</sup> )
Параметри ґратки:	$a = 1,92165(4)$ нм, $c = 0,78757(2)$ нм, $V = 2,51866(13)$ нм <sup>3</sup>

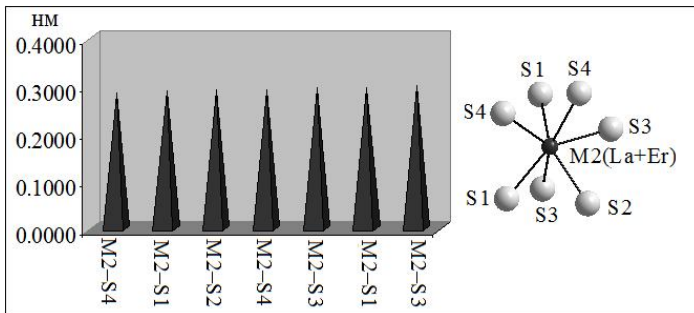
**Таблиця 5.24.**

Координати атомів для тетрарної фази  $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

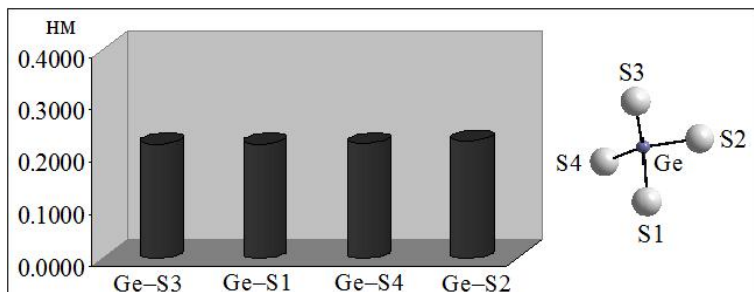
АТОМ	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G
M1	$6(a)$	0,0000	0,0000	0,0000	0,80 Er + 0,20 La
M2	$18(b)$	0,00561	0,23269	0,21091	0,65 La + 0,35 Er
Ge	$18(b)$	0,19819	0,18583	0,16050	1,0
S1	$18(b)$	0,28665	0,17814	-0,0030	1,0
S2	$18(b)$	0,11948	0,05862	0,2486	1,0
S3	$18(b)$	0,11378	0,20200	0,0004	1,0
S4	$18(b)$	0,27482	0,27028	0,3586	1,0



**Рис. 5.67.** Координаційне оточення атомів M1 у структурі  $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  та розподіл міжатомних віддалей M1 – S.



**Рис. 5.68.** Координаційне оточення атомів M2 у структурі  $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  та розподіл міжатомних віддалей M1 – S.

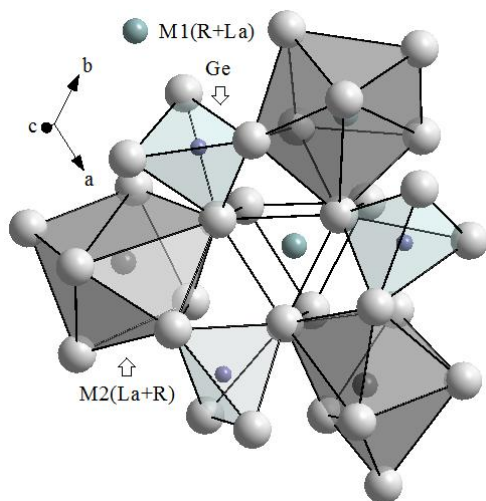


**Рис. 5.69.** Координаційне оточення суміші атомів Ge у структурі  $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  та розподіл міжатомних віддалей Ge – S.

### 5.3.6. Особливості кристалічної структури тетраарних фаз $\text{La}_x\text{R}_y\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (R – Y, Tb, Dy, Ho, Er)

У структурі тетраарних фаз  $\text{La}_x\text{R}_y\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  (R – Y, Tb, Dy, Ho, Er;  $x = 2,00 \div 2,64$ ,  $y = 1,36 \div 2,00$ ) ПСТ 6(a) і ПСТ 18(b) “заповнені” двома типами сумішей рідкісноземельних металів. Кожна із них описується різним співвідношенням кількостей рідкісноземельних металів у різних позиціях. У ПСТ 6(a) переважає вміст атомів La, а в позиції 18(b) переважає вміст атомів R (R – Y, Tb, Dy, Ho, Er). Суміш M1 (R + La) (R – Y, Tb, Dy, Ho, Er) має призматичне оточення з атомів Сульфуру (КЧ = 6), а атоми суміші M2 (La + R) центровані в тригональних призмах із одним додатковим атомом (КЧ = 7). Атоми Ge центровані в тетраедрах, вершини яких є вершинами тригональних призм атомів сумішей M1 і M2.

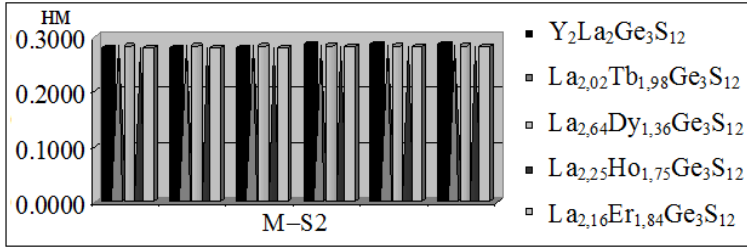
Координаційні многогранники атомів M2 (La + R) та Ge укладаються навколо суміші атомів M1 (R + La) у формі спіралі, в якій спостерігається взаємне їх чергування, що дозволяє прогнозувати фізичні властивості матеріалів із такою структурою (рис. 5.70.).



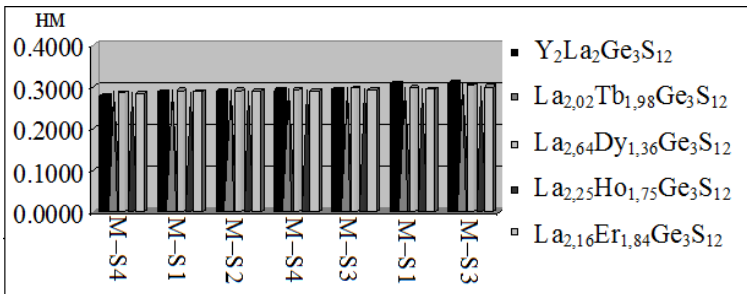
**Рис. 5.70.** Укладка катіонних многогранників у структурі  $\text{La}_x\text{R}_y\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  ( $\text{R} - \text{Y, Tb, Dy, Ho, Er}$ ).

У структурі тетраарних фаз  $\text{La}_x\text{R}_y\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  відстані  $\text{M1} - \text{S}$  першої лінії координаційного оточення в цілому є співмірними, окрім фази, що включає атоми Диспрозію. У другій лінії координаційного оточення спостерігається зменшення міжатомних віддалей в ряду  $\text{YLa} \rightarrow \text{LaTb} \rightarrow \text{LaDy} \rightarrow \text{LaHo} \rightarrow \text{LaEr}$  (рис. 5.71.); відстані  $\text{M2} - \text{S}$  збільшуються з кожним наступним атомом, причому значний розрив у міжатомних віддальх спостерігається при переході до другої координаційної сфери (рис. 5.72.); значний розкид значень довжин зв'язків спостерігається у зв'язках  $\text{Ge} - \text{S}$  у структурі  $\text{Y}_2\text{La}_2\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ . У кристалічній структурі за участю інших атомів розкид значень міжатомних віддалей невеликий, що дозволяє констатувати те, що оточення інших, більших за атомним радіусом, атомів у структурі фаз  $\text{La}_x\text{R}_y\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  виступає лише стабілізуючим фактором (рис. 5.73.).

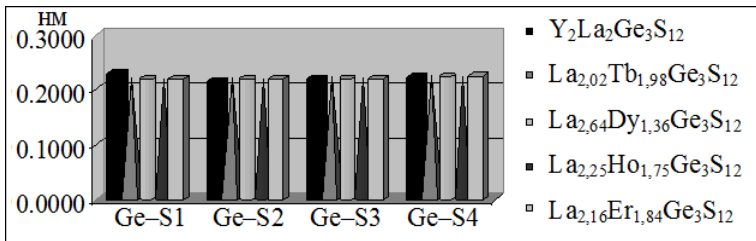




**Рис. 5.71.** Розподіл міжатомних віддалей M1 – S у структурі тетраєричних фаз  $La_xR_yGe_3S_{12}$ .



**Рис. 5.72.** Розподіл міжатомних віддалей M2 – S у структурі тетраєричних фаз  $La_xR_yGe_3S_{12}$ .



**Рис. 5.73.** Розподіл міжатомних віддалей Ge – S у структурі тетраєричних фаз  $La_xR_yGe_3S_{12}$ .

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1]. Методичні вказівки до виконання лабораторного практикуму з дисципліни “Аналіз та контроль матеріалів” з розділу “Рентгеноструктурний аналіз матеріалів” для студентів II-IV курсів механічних спеціальностей / Укл.: Гірін О. Б., Колесник Є. В., Овчаренко В. І. – Д.: ДВНЗ УДХТУ, 2015. – 31 с.
- [2]. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL / *Acta Cryst. C*. 2015. 71(1). 3-8.
- [3]. Abe S., Mochizuki K., Masumoto K. Solubility Range and Lattice Constant of New Quaternary Solid Solution Semiconductor  $Pb_{1-x}Ca_xS_{1-y}Se_y$  for Mid-Infrared Lasers / *J. Japan Inst. Metals*. 1992. 56. 1479-1484.
- [4]. Peters J., Krebs B. Silicon disulphide and silicon diselenide: A reinvestigation. / *Acta Cryst. B*. 1982. 38. 1270-1272.
- [5]. Dittmar G., Schaefer H. Die Kristallstruktur von H.T.- $GeS_2$  / *Acta Cryst. B*. 1975. 31. 2060-2064.
- [6]. Dittmar G., Schaefer H. Kristallstruktur von Germaniumdiselenid / *Acta Cryst. B*. 1976. 32. 2726-2728.
- [7]. Arora S. K., Patel D. H., Agarwal M. K. Microtopographical Characterization of Vapour-grown  $SnS_2$  Single Crystals / *Cryst. Res. Technol*. 1993. 28(5). 623-627.
- [8]. Huifang Liu, Luke L. Y. Chang Phase relations in systems of tin chalcogenides / *J. Alloys Compd*. 1992. 185(1). 183-190.
- [9]. Schleid T. Crystal structure of D- $Y_2S_3$  and  $Y_2OS_2$  / *Eur. J. Inorg. Chem*. 1992. 29. 1015-1028.
- [10]. Flahaut J., Laruelle P., Pardo M. P., Guittard M. Les sulfures, seleniures et tellurures  $L_2X_3$  de terres rares, d'yttrium et de scandium orthorhombiques du type  $Sc_2S_3$  / *Bull. Soc. Chim. Fr*. 1965. 4(7). 1399-1404.

- [11]. Landa-Canovas A. R., Amador U., Otero-Diaz L. C. Crystal structure and microstructure of delta-Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> / J. Alloys Compd. 2001. 323. 91-96.
- [12]. Range K. J., Eglmeier C. Crystal data for rare earth sesquiselenides Ln<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (Ln = Ho, Er, Tm, Yb, Lu) and structure refinement of Er<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> / J. Less-Common Met. 1991. 171. 27-30.
- [13]. Basancon P., Adolphe C., Flahaut J., Laruelle P. Sur les varietes alpha et beta des sulfures L<sub>2</sub>S<sub>3</sub> des terres rares / Mat. Res. Bull. 1969. 4. 227-238.
- [14]. Schleid T., Lissner F. A-Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, D-Ho<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und E-Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Synthesis and Single Crystal Structure Investigations / Z. Naturforsch. 1968. 7. 2282-2288.
- [15]. Folchnandt M., Schleid T. Single Crystals of C-La<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, C-Pr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, and C-Gd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> with Cation-Deficient Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-Type Structure / Z. Anorg. Allg. Chem. 2001. 627. 1411-1413.
- [16]. Gulay L. D., Daszkiewicz M., Shemet V. Ya. Crystal structure of the RE<sub>2</sub>PbS<sub>4</sub> (RE = Y, Dy, Ho, Er, Tm) compounds and a comparison with the crystal structures of other rare earth lead chalcogenides / Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. 634. 887-1895.
- [17]. Gulay L. D., Shemet V. Ya., J. Stępień-Damm, Pietraszko A., Olekseyuk I. D. Crystal structure of the R<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub>Se<sub>11</sub> (R = Y, Dy and Ho) compounds / J. Alloys Compd. 2005. 403. 206-210.
- [18]. Gulay L. D., Daszkiewicz M., Stępień-Damm Yu., Pietraszko A. Crystal structure of the R<sub>2</sub>PbSe<sub>4</sub> (R= Er and Yb) compounds / J. Alloys Compd. 2007. 429. 111-115.
- [19]. Patrie M., Guittard M., Pardo M. P. Systemes L<sub>2</sub>X<sub>3</sub> – PbX (L = lanthanides, X= S, Se, Te) / Mat. Res. Bull. 1969. 11. 3832-3834.
- [20]. Michelet A., Flahaut J. Chimie minerale. Sur de nouvelles familles de composés formes par les sulfures des terres

- rare avec le sulfure de germanium ou le sulfure de silicium / *J. Solid State Chem.* 1976. 11. 1073-1080.
- [21]. Gulay L. D., Lychmanyuk O. S., Stepien-Damm Yu. Isothermal section of the  $Y_2S_3 - Cu_2S - GeS_2$  system at 870 K and crystal structures of the  $Y_3Ge_{1.25}S_7$  and  $Y_3CuGeS_7$  compounds / *J. Alloys Compd.* 2006. 414. 113-117.
- [22]. Daszkiewicz M., Gulay L. D., Ruda I. R., Marchuk O. V., Olekseuk I. D.  $La_2Si_5S_5$  / *Acta Cryst. E.* 2007. 63(12). i197-i197.
- [23]. Gulay L. D., Daszkiewicz M., Lychmanyuk O. S., Pietraszko A. The crystal structure of the  $R_6Si_4S_{17}$  (R = Pr, Nd and Sm) compounds / *J. Alloys Compd.* 2008. 453. 197-202.
- [24]. Zeng H. Y., Zheng F. K., Guo G. C., Huang J. S. Syntheses and single-crystal structures of  $La_3AgSnS_7$ ,  $Ln_3M_xMS_7$  (Ln = La, Ho, Er; M = Ge, Sn;  $\frac{1}{4} \leq x \leq \frac{1}{2}$ ) / *J. Alloys Compd.* 2008. 458. 123-129.
- [25]. Michelet A., Mazurier A., Collin G. Etude structurale des systemes  $Ln_2S_3 - GeS_2$  / *J. Solid State Chem.* 1975. 13. 65-76.
- [26]. Mazurier A., Etienne J. Structure cristalline de  $La_4GeS_{12}$  / *Acta Cryst. B.* 1974. 30. 759-762.
- [27]. Loireau-Lozach A. M., Guittard M. Systeme ternaire  $La_2Se_3 - Ga_2Se_3 - GeSe_2$ . Diagramme de phase - Etude des verres / *Mat. Res. Bull.* 1977. 12. 887-893.
- [28]. Jaulmes S. Structure cristalline du sulfure d'etain et de lanthane,  $La_2SnS_5$  / *Acta Cryst. B.* 1974. 30. 2283-2285.
- [29]. Perez G., Duale M. Chimie minerale. Sur une nouvelle famille de combinaisons sulfurees des terres rares de formule generale  $Ln_4Si_3S_{12}$  (Ln = Ce-Gd) / *C. R. Acad. Sci.* 1969. 269. 984-986.

- [30]. Gulay L. D., Lychmanyuk O. S. Crystal structure of the  $R_3Si_{1.25}Se_7$  ( $R = Pr, Nd$  and  $Sm$ ) compounds. / *J. Alloys Compd.* 2008. 458. 174-177.
- [31]. Helmholtz R. B., Goubitz K., Sonneveld E. J., Schenk H.  $Pr_4Ge_3S_{12}$ : structure determination from high-resolution powder diffraction data / *Acta Cryst. E.* 2003. 59. i119-i121.
- [32]. Eliseev A. A., Kuzmichyeva G. M. Phase Equilibrium and Crystal Chemistry in Rare Earth Ternary Systems with Chalcogenide Elements / *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 1990. 13(89). 191-281.
- [33]. Олексеюк І. Д., Смітюх О. В., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Система  $PbS - Y_2S_3 - La_2S_3$  за температури 770 К / *Актуальні проблеми фундаментальних наук: матеріали І Міжнар. наук. конф. м. Луцьк, Вежа – Друк.* 2015. 260-263.
- [34]. Смітюх О. В., Олексеюк І. Д., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Система  $PbS - Y_2S_3 - Pr_2S_3$  за температури 770 К / *Актуальні задачі сучасних технологій: матеріали IV Міжнар. наук.-практ. конф. м. Тернопіль.* 2015. 75-76.
- [35]. Смітюх О. В., Олексеюк І. Д., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Система  $PbS - Er_2S_3 - La_2S_3$  за температури 770 К / *Матеріали Міжнар. конф. мол. вч. з хім. та хім. технолог. м. Київ.* 2016. 151.
- [36]. Смітюх О. В., Марчук О. В., Олексеюк І. Д., Гулай Л. Д. Фазові рівноваги в системі  $PbS - Er_2S_3 - Pr_2S_3$  за температури 770 К / *Матеріали XIV всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. м. Дніпропетровськ.* 2016. 90.
- [37]. Смітюх О. В., Марчук О. В., Олексеюк І. Д., Гулай Л. Д. Фазові рівноваги в системах  $PbSe - Y_2Se_3 - La(Pr)_2Se_3$  / *Збірка тез доповідей XVIII Міжнародної*

- конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. м. Київ. 2017. 70.
- [38]. Смітюх О. В., Олексеюк І. Д., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Фазові рівноваги в системі  $\text{PbSe} - \text{Er}_2\text{Se}_3 - \text{La}_2\text{Se}_3$  за температури 770 К / Хімічні проблеми сьогодення: матеріали Дев'ятої укр. наук. конф. м. Вінниця. 2016. 89.
- [39]. Смітюх О. В., Олексеюк І. Д., Марчук О. В. Системи  $\text{SiS}_2 - \text{Y}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Pr})_2\text{S}_3$  за температури 770 К / Збірка тез доповідей “V міжнародної науково-технічної конференції молодих учених та студентів”. м. Тернопіль. 2016. 55.
- [40]. Смітюх О. В., Олексеюк І. Д., Марчук О. В. Фазові рівноваги в системах  $\text{SiS}(\text{Se})_2 - \text{Y}(\text{Er})_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{La}(\text{Pr})_2\text{S}(\text{Se})_3$  за температури 770 К / Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”. м. Житомир. 2017. 114.
- [41]. Смітюх О. В., Харкевич Л. М., Марчук О. В., Олексеюк І. Д. Система  $\text{SiSe}_2 - \text{Er}_2\text{Se}_3 - \text{La}_2\text{Se}_3$  за температури 770 К / IX Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання – 2017”. м. Харків. 2017. 30.
- [42]. Смітюх О. В., Марчук О. В., Олексеюк І. Д., Гулай Л. Д. Фазові рівноваги у системах  $\text{GeS}_2 - \text{Y}(\text{Er})_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3$  за температури 770 К. / Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи: матеріали IV всеукраїнської наук.-практ. конф. мол. вч. та студ. м. Луцьк. 2016. 70.
- [43]. Smitiukh O. V., Marchuk O. V., Olekseyuk I. D., Gulay L. D. The  $\text{Y}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  system at 770 K / J. Alloys Compd. 2017. 698. 739-742.
- [44]. Смітюх О. В., Олексеюк І. Д., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Фазові рівноваги в системах  $\text{R}_2\text{Se}_3 - \text{R}'_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$  (R – Y, Er; R' – La, Pr) за температури 770 К /

- Актуальні проблеми фундаментальних наук: матеріали II Міжнар. наук. конф. м. Луцьк. 2017. 127.
- [45]. Смітюх О. В., Олексеюк І. Д., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Фазові рівноваги у системі  $\text{SnS}_2 - \text{Y}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$  за температури 770 К / Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». м. Луцьк : ЛНТУ. 2015. 114-118.
- [46]. Смітюх О. В., Олексеюк І. Д., Марчук О. В., Гулай Л. Д. Фазові рівноваги в системах  $\text{SnS}_2 - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$  за температури 770 К / XVIII Наукова молодіжна конференція. “Проблеми та досягнення сучасної хімії” м. Одеса. 2016. 131.
- [47]. Смітюх О. В., Олексеюк І. Д., Марчук О. В. Фазові рівноваги в системах  $\text{Y}(\text{Er})_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  за температури 770 К / Матеріали X Міжнародної науково-практичної конференції студентів і аспірантів “Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень” м. Луцьк. 444.
- [48]. Смітюх О., Марчук О., Олексеюк І., Гулай Л. Кристалічна структура  $\text{Tb}(\text{Dy})_2\text{La}_2\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  / Збірник наукових праць: XVI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017”. м. Львів. 2017. 315.
- [49]. Daszkiewicz M., Smitiukh O. V., Marchuk O. V., Gulay L. D. The crystal structure of  $\text{Er}_{2.34}\text{La}_{0.66}\text{Ge}_{1.28}\text{S}_7$  and the  $\text{La}_x\text{R}_y\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  phases (R – Tb, Dy, Ho and Er) / J. Alloys Compd. 2018. 738. 263-269.
- [50]. Mazurier A., Etienne J. Structure cristalline de  $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  / Acta Cryst. B. 1974. 30. 759-762.
- [51]. Смітюх О. В., Харкевич Л. М., Марчук О. В., Олексеюк І. Д., Федорчук А. О. Кристалічна структура сполуки  $\text{Y}^{3+}_{1.5}\text{La}^{3+}_{1.5}\text{Si}^{4+}_{0.75}\text{Si}^{2+}\text{Se}^{2-}_7$  / Матеріали XII всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. м. Харків. 2016. 58.
- [52]. Смітюх О. В., Олексеюк І. Д., Марчук О. В., Федорчук А. О. Кристалічна структура сполук

- $Y_{1.5}Pr_{1.5}Si_{1.75}Se_7$  та  $Dy_{1.5}La_{1.5}Si_{1.66}Se_7$  / Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія). 2016. 2. 18-21.
- [53]. Смітюх О. В., Олексеюк І. Д., Марчук О. В., Федорчук А. О. Кристалічна структура сполук  $Er_{1.5}La(Pr)_{1.5}Si_{1.67}Se_7$  / Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія). 2017. 1(37). 44-47.
- [54]. Daszkiewicz M., Smitiukh O., Marchuk O., Gulay L. Crystal Structure of  $Er_{2.355}La_{0.645}Ge_{1.285}S_7$  / Konwersatorium Krystalograficzne Warsztaty, wręczenie nagrody i walne zebranie PTK. Wrocław. 2017. 314.
- [55]. Смітюх О. В., Марчук О. В., Олексеюк І. Д. Кристалічна структура  $Er_{2.34}R_{0.66}Ge_{1.28}S_7$  (R – Ce, Pr) / I Міжнародна (IX Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”. м. Вінниця. 2018. 116.
- [56]. 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.



**ДЛЯ НОТАТОК**

**ДЛЯ ПОДАТОК**

**ДЛЯ ПОДАТОК**

Наукове видання

**Марчук Олег Васильович**  
**Смітюх Олександр Вікторович**  
**Олексеюк Іван Дмитрович**

**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)**

*Монографія*

*Друкується в авторській редакції*  
Технічний редактор Марчук О. В.

Формат 60x84 1/16. Обсяг 7,21 ум. друк. арк., 7,04 обл.-вид. арк.  
Наклад 300 пр. Зам. 114. Видавець і виготовлювач – Вежа-Друк  
(м. Луцьк, вул. Шопена, 12, тел. (0332) 29-90-65).  
Свідоцтво Держ. комітету телебачення та радіомовлення  
України ДК № 4607 від 30.08.2013 р.