

УДК 548.73:544.228:546.[654+656+817+681]'23

<sup>1</sup>Блашко Н.М., ст. лаб.; <sup>1</sup>Марчук О.В., к.х.н., доц.;  
<sup>1</sup>Смітюх О.В., к.х.н.; <sup>2</sup>Федорчук А.О., д.х.н., проф.

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ ТА $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$

<sup>1</sup>Кафедра хімії та технологій, Волинський національний університет  
імені Лесі Українки, пр. Воли 13, 43025 м. Луцьк, Україна;

<sup>2</sup>Кафедра неорганічної та органічної хімії, Львівський національний університет  
ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького,  
вул. Пекарська, 50, 79010 м. Львів, Україна;  
e-mail: Marchuk.Oleg@vnu.edu.ua

Зразки стехіометричних складів  $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  і  $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ , масою по 0.8 г кожен, отримані сплавленням простих речовин у вакуумованих ( $10^{-2}$  Па) кварцових контейнерах за максимальної температури синтезу  $1100^\circ\text{C}$ . Кристалічна структура селенідів  $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  ( $a = 1.05595(4)$  нм,  $c = 0.63868(3)$  нм,  $R_1 = 0.0983$ ,  $R_p = 0.1672$ ) та  $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  ( $a = 1.03727(6)$  нм,  $c = 0.63772(5)$  нм.,  $R_1 = 0.0868$ ,  $R_p = 0.2286$ ) вивчена рентгенівським методом порошку. Встановлено приналежність структури синтезованих селенідів до структурного типу  $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$  (ПГ  $P6_3$ ; СП  $hP24$ ). У їх структурі атоми  $R = \text{La}(\text{Pr})$  локалізовані в ПСТ  $6c$  і разом з атомами селену формують тригональні призми, що мають один додатковий атом  $[\text{R } 1\text{Se}_13\text{Se}_23\text{Se}_3]$ . Атоми статистичних сумішей  $M1$  ( $0.64 \text{ Ga} + 0.09 \text{ Pb}$ ) та  $M2$  ( $0.58 \text{ Ga} + 0.11 \text{ Pb}$ ), що займають ПСТ  $2a$  і формують октаедри  $[\text{M1 } 6\text{Se}_2]$  та  $[\text{M2 } 6\text{Se}_2]$ . Ці октаедри між собою з'єднані гранями та в напрямку осі  $c$  утворюють колони. В ПСТ  $2b$  атоми  $\text{Ga}$  оточені чотирма атомами селену. Утворені тетраедри орієнтовані в напрямку осі  $c$  та ізольовані один від одного. Галійвмісні селеніди  $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  і  $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  на основі лантану та празеодиму є перспективними халькогенідами на основі яких можуть бути створені матеріали для нелінійної оптики та термоелектрики.

**Ключові слова:** рідкісноземельні метали; халькогеніди; кристалічна структура; рентгенівський метод порошку.

### Вступ

Розвиток науки і техніки вимагає безперервного пошуку і проведення фундаментальних досліджень нових сполук, які володіють необхідним комплексом фізичних та фізико-хімічних властивостей. Наступним завданням є створення на основі знайдених сполук нових напівпровідникових матеріалів. Для дослідників значний інтерес становлять складні халькогеніди рідкісноземельних металів, для яких характерно властива технологічність, значна відтворюваність результатів, висока фоточутливість та інші властивості [1-3], що зумовлені унікальною їх електронною структурою та впливом  $4f$  електронів.  $\text{La}$ -вмісні матеріали є чутливі в інфрачервоній області та перетворюють енергію збудження з довгою

довжиною хвилі в енергію з меншою довжиною хвилі за рахунок підвищення конверсії, що ефективно покращує збирання світла та управління фотонами в матеріалах [4]. Оскільки атоми РЗМ мають значні радіуси, то їхній вплив на структуру РЗМ-вмісних фаз є очевидним [5].

Сполуки на основі рідкісноземельних металів знайшли своє використання в техніці як високоефективні магніти. Зокрема для виготовлення магнетронів, магнітних систем ламп та в іншій радіоапаратурі [6]. Таким чином, синтез, дослідження взаємодії та кристалічної структури нових халькогенідів рідкісноземельних металів є важливим кроком пошуку матеріалів для сучасної техніки [7].

У цій праці вперше представлено результати вивчення кристалічної структури селенідів  $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  та  $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ , що кристалізуються в гексагональної сингонії (структурний тип  $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ , просторова група ПГ  $P6_3$ , символ Пірсона  $hP24$  [8]). Наявність атомів важких металів у кристалічній ґратці таких селенідів може покращити термоелектричні властивості останніх. Синтезовані селеніди можна розглядати як перспективні композити для матеріалознавства [9].

### Експериментальна частина

Синтез сплавів (загальна маса кожного становила 0.8 г) для дослідження кристалічних структур селенідів  $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  і  $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99.99 ваг. % в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Сплавлення простих речовин здійснювали у вакуумованих ( $10^{-2}$  Па) кварцових контейнерах згідно з технологічним режимом: нагрів до температури  $700^\circ\text{C}$  зі швидкістю  $40^\circ\text{C}/\text{год}$ ; витримка за температури  $700^\circ\text{C}$  (10 години); нагрів до температури  $1100^\circ\text{C}$  зі швидкістю  $12^\circ\text{C}/\text{год}$ ; витримка за температури  $1100^\circ\text{C}$  (2 години); охолодження до температури  $500^\circ\text{C}$  зі швидкістю  $6^\circ\text{C}/\text{год}$ ; гомогенізуючий відпал за температури  $500^\circ\text{C}$  (240 годин); гартування контейнерів із синтезованим матеріалом у

воду кімнатної температури без розвакуування.

Розрахунок основних параметрів структур  $\text{R}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  ( $\text{R} - \text{La}, \text{Pr}$ ) здійснювали за дифрактограмами, які були отримані в межах  $2\Theta = 10 - 100^\circ$  на рентгенівському апараті ДРОН 4-13 ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання ( $\lambda = 0.154185$  нм); крок сканування –  $0,02^\circ$ , експозиція у кожній точці – 20 с).

Розрахунок кристалічних структур  $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  і  $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  проведено методом Рітвельда (пакет програм WinCSD [10]). Візуалізацію кристалічної структури виконано за допомогою програми VESTA [11].

### Результати та їх обговорення

Селеніди стехіометричних складів  $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  і  $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  синтезували на основі халькогенідів  $\text{La}_3\text{Ga}_{1.67}\text{Se}_7$  і  $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1.67}\text{Se}_7$  [12] шляхом часткового заміщення атомів галію в ПСТ  $2a$  атомами дво-валентного металу (Pb).

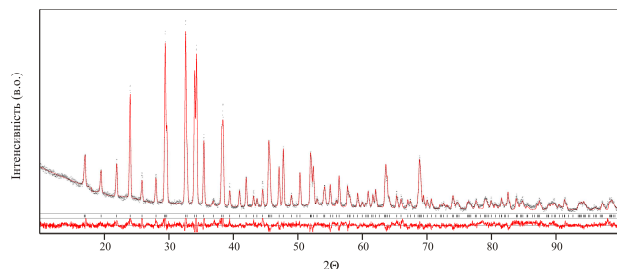
Кристалічна структура селенідів  $\text{R}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  ( $\text{R} - \text{La}, \text{Pr}$ ) вивчалася рентгенівським методом порошку. Аналіз індексів  $hkl$  рефлексів та їх інтенсивностей вказав на приналежність структури синтезованих селенідів до структурного типу  $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$  (ПГ  $P6_3$ ) У табл.1 наведено умови проведеного експерименту та кристалографічні характеристики структури селенідів  $\text{La}(\text{Pr})_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ .

**Таблиця 1.** Результати розрахунку кристалічної структури селенідів  $\text{R}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  ( $\text{R} - \text{La}, \text{Pr}$ )

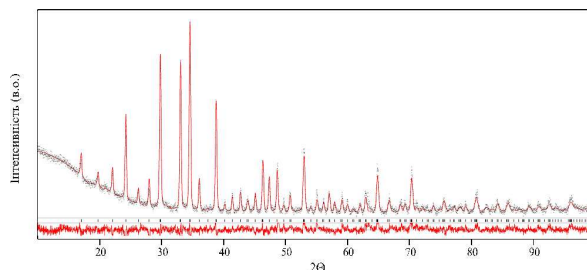
Параметри	$\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$	$\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$
Просторова група та її номер	$P6_3$ (173)	$P6_3$ (173)
$a$ , (нм)	1.05595(4)	1.03727(6)
$c$ , (нм)	0.63868(3)	0.63772(5)
Об'єм комірки (нм <sup>3</sup> )	0.61673(7)	0.5942(1)
Кількість атомів в комірці	23.4	23.4
Густина (обрахована) (г/см <sup>3</sup> )	5.9200(7)	6.192(1)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	1101.54	1210.34
Кількість атомних позицій	6	6
Кількість вільних параметрів	19	19
$2\Theta$ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	100.02; 0.497	100.02; 0.497
$R_i$ ; $R_p$	0.0983; 0.1672	0.0868; 0.2286
Фактор шкали	0.13416(0)	0.20834(1)

Спостережувані та розраховані дифрактограми селенідів  $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  і

$\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  та різниці між ними представлено на рис. 1 та рис. 2.



**Рис. 1.** Спостережувана, розрахована та різницева дифрактограми селеніду  $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ .



**Рис. 2.** Спостережувана, розрахована та різницева дифрактограми селеніду  $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ .

Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів (табл. 2 і табл. 3) у структурах селенідів  $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  та  $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  призвело до задовільних значень фактора розбіжності. Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурах  $\text{La}(\text{Pr})_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  наведено у табл. 4.

Міжатомна віддаль  $\delta(\text{La} - \text{S})_{\text{min}}$  у структурі  $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  більша за міжатомну віддаль  $\delta(\text{La} - \text{S})_{\text{min}}$  у структурі  $\text{La}_3\text{Ga}_{1.67}\text{Se}_7$  на 4.4 %. Міжатомна віддаль  $\delta(\text{Pr} - \text{S})_{\text{min}}$  у структурі  $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  більша за міжатомну віддаль  $\delta(\text{Pr} - \text{S})_{\text{min}}$  у структурі  $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1.67}\text{Se}_7$  на 2.6 %.

**Таблиця 2.** Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі  $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$

Атоми	ПСТ	$x$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм <sup>2</sup> )
La	6 $c$	0.3746(2)	0.2258(2)	0.2368(4)	1.08(7)
M1	2 $a$	0	0	-0.0768(9)	3.0(3)
Ga*	2 $b$	1/3	2/3	0.1555(7)	1.0(2)
Se1	2 $b$	1/3	2/3	0.5116(8)	1.20(13)
Se2	6 $c$	0.0970(3)	0.2448(3)	0.2785(5)	2.12(13)
Se3	6 $c$	0.5206(3)	0.0991(3)	0.5886(4)	0.88(11)

M1 – 0.64 Ga + 0.09 Pb; Ga\* – 0.94 Ga

**Таблиця 3.** Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі  $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$

Атоми	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм <sup>2</sup> )
Pr	6 $c$	0.3772(3)	0.2243(2)	0.2073(6)	0.89(10)
M2	2 $a$	0	0	0.123(2)	3.1(4)
Ga**	2 $b$	1/3	2/3	0.1320(12)	1.3(3)
Se1	2 $b$	1/3	2/3	0.4827(12)	0.3(2)
Se2	6 $c$	0.1020(5)	0.2450(4)	0.2646(6)	1.5(2)
Se3	6 $c$	0.5140(5)	0.0800(5)	0.4848(7)	0.8(2)

M2 – 0.58 Ga + 0.11 Pb; Ga\*\* – 0.94 Ga

Елементарну комірку та координаційні поліедри [R 7Se], [M 6Se] і [Ga 4Se] у структурі синтезованих селенідів  $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  та  $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  зображено на рис. 3.

Кристалічні структури  $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  та  $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  сформовані тригональними призмами [R Se<sub>1</sub>3Se<sub>2</sub>3Se<sub>3</sub>] (R – La, Pr). Атоми РЗМ, заселяючи ПСТ 6 $c$ , координують

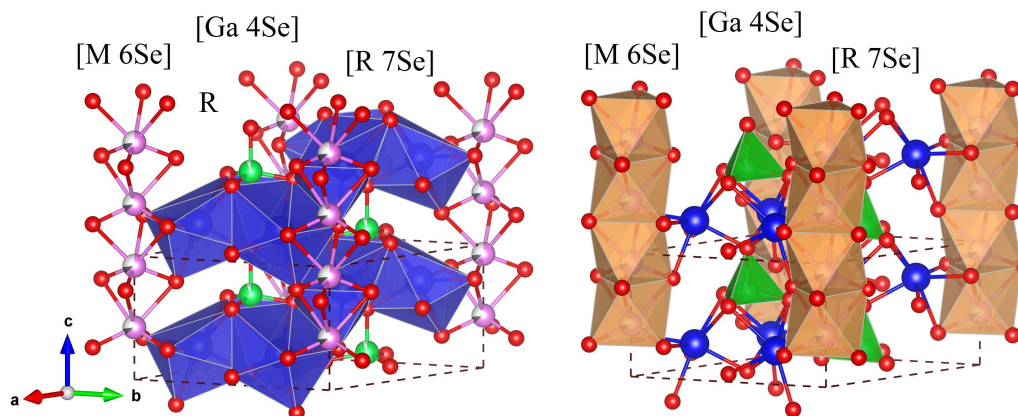
навколо себе по сім атомів селену (рис. 3). Тригональні призми утворюють “блоки”  $3[R\ 7Se]$ . У цих “блоках” тригональні призми між собою з’єднані ребрами.

Для атомів статистичних сумішей M1 (0.64 Ga + 0.09 Pb) та M2 (0.58 Ga + 0.11 Pb), що займають ПСТ 2a, характерною є окта-

едрична координація (КЧ = 6). Октаедри  $[M1\ 6Se_2]$  і  $[M2\ 6Se_2]$  мають спільні грані та в напрямку осі *c* утворюють колони. Варто відзначити, що введення у структуру селенідів  $La_3Ga_{1.65}Se_7$  та  $Pr_3Ga_{1.65}Se_7$  атомів двохвалентного металу спричинює значне спотворення октаедрів  $[Ga\ 6Se]$ .

**Таблиця 4.** Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурах  $La(Pr)_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$

$La_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$				$Pr_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$			
Атоми		$\delta$ , нм	КЧ	Атоми		$\delta$ , нм	КЧ
La	– Se1	0.3061(3)	7	Pr	– Se1	0.2992(4)	7
	– Se2	0.3043(3)			– Se2	0.2990(5)	
	– Se2	0.3048(3)			– Se2	0.3044(5)	
	– Se2	0.3161(4)			– Se2	0.3067(7)	
	– Se3	0.3010(3)			– Se3	0.3004(6)	
	– Se3	0.3040(3)			– Se3	0.3084(6)	
M1	– 3Se2	0.2442(4)	6	M2	– 3Se2	0.2387(6)	6
	– 3Se2	0.3190(5)			– 3Se2	0.3182(8)	
Ga	– 1Se1	0.2274(7)	4	Ga	– 1Se1	0.2236(11)	4
	– 3Se3	0.2359(3)			– 3Se3	0.2477(6)	



**Рис. 3.** Елементарна комірка та координаційні поліедри  $[R\ 7Se]$ ,  $[M\ 6Se]$  і  $[Ga\ 4Se]$  у структурі селенідів  $La_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$  і  $Pr_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$ .

Індекс спотворення октаедра  $[Ga\ 6Se]$ , що розрахований за довжинами зв’язків, у структурі  $La_3Ga_{1.67}Se_7$  становить 0.00246, у структурі  $Pr_3Ga_{1.67}Se_7$  – 0.01109. Індекс спотворення октаедра  $[M1\ 6Se]$  у структурі  $La_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$  становить 0.13524; а індекс спотворення октаедра  $[M2\ 6Se]$  у структурі  $Pr_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$  – 0.14217.

Атоми Ga, що локалізовані в ПСТ 2b, оточені чотирма атомами селену. Сформовані тетраедри  $[Ga\ Se_1\ 3Se_3]$  орієнтовані в напрямку осі *c* та ізольовані один від одного. Незначний індекс спотворення тетраедрів  $[Ga\ 4Se]$  (0.00294 для  $La_3Ga_{1.67}Se_7$ , 0.00123

для  $Pr_3Ga_{1.67}Se_7$ , 0.01161 для  $La_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$  і 0.01161 для  $Pr_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$ ) свідчить про їх високу симетричність.

## Висновки

Вперше синтезовано, рентгенівським методом порошку вивчено та проаналізовано кристалічну структуру нових галійвмісних селенідів  $La_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$  і  $Pr_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}Se_7$ .

На основі аналізу масиву експериментально отриманих результатів встановлено, що ці селеніди кристалізуються у гексагональній сингонії (СТ  $La_3CuSi_5$ ;

ПГ P6<sub>3</sub>; СП hP24) з параметрами елементарних комірок:  $a = 1.05595(4)$  і  $c = 0.63868(3)$  нм,  $R_I = 0.0983$ ,  $R_p = 0.1672$  (для La<sub>3</sub>Pb<sub>0.1</sub>Ga<sub>1.6</sub>Se<sub>7</sub>) та  $a = 1.03727(6)$  і  $c = 0.63772(5)$  нм,  $R_I = 0.0868$ ,  $R_p = 0.2286$  (для Pr<sub>3</sub>Pb<sub>0.1</sub>Ga<sub>1.6</sub>Se<sub>7</sub>).

### Список використаних джерел

1. Eggleton B.J., Luther-Davies B., Richardson K. Chalcogenide photonics. *Nat. Photon.* 2011, 5(3), 141–148. Doi: 10.1038/nphoton.2011.309.
2. Tritt T.M. Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications. *Springer Science & Business Media.* 2005, 105–121. Doi: 10.1007/b136496.
3. Si Q., Yu R., Abrahams E. High-temperature superconductivity in iron pnictides and chalcogenides. *Nat. Rev. Mater.* 2016, 1, 16017. Doi: 10.1038/natrevmats.2016.17.
4. Jennifer Leduc, Yakup Gönüllü, Aida Raauf, Thomas Fischer, and Sanjay Mathur. Chapter Five - Rare-Earth-Containing Materials for Photoelectrochemical Water Splitting Applications. *Semiconductors and Semimetals.* 2017, 97, 185–219. Doi: 10.1016/bs.semsem.2017.05.001.
5. Allison M. Latshaw, Branford O. Wilkins, W. Michael Chance, Mark D. Smith, Hans-Conradz Loye. Influence of rare earth cation size on the crystal

structure in rare earth silicates, Na<sub>2</sub>RESiO<sub>4</sub>(OH) (RE = Sc, Yb) and NaRESiO<sub>4</sub> (RE = La, Yb). *Solid State Sciences.* 2016, 51, 59–65. Doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2015.11.009.

6. Spaldin N.A. Magnetic Materials: Fundamentals and Applications. *Cambridge Univer. Press.* 2010, 2, 14–21. Doi: 10.1017/CBO9780511781599.
7. Eliseev A.A., Kuzmichyeva G.M. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. *Elsevier Science Publishers B.* 1990, 13(89), 191–281.
8. Guittard M., Julien-Pouzol M. Les composés hexagonaux de type La<sub>3</sub>CuSiS<sub>7</sub>. *Bulletin de la Societe Chimique de France.* 1972, 3, 2207–2209.
9. Blashko N.M., Smitiukh O.V., Marchuk O.V. The crystal structure of La<sub>3</sub>Pb<sub>0.1</sub>Ga<sub>1.6</sub>S<sub>7</sub> and Pr<sub>3</sub>Pb<sub>0.1</sub>Ga<sub>1.6</sub>S<sub>7</sub> compounds. *Physics and Chemistry of solid state.* 2022, 23(1), 96–100. Doi: 10.15330/pcss.23.1.96-10.
10. Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014, 47(2), 803–805. Doi: 10.1107/s1600576714001058.
11. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 2011, 44(6), 1272–1276. Doi: 10.1107/S0021889811038970.
12. Patrie M., Guittard M. Chimie minerale. Sur les composés du type Ce<sub>6</sub>Al<sub>10/3</sub>S<sub>14</sub>. *C. R. Acad. Sci.* 1969, 268, 1136–1138.

Стаття надійшла до редакції: 20.10.2022.

## THE CRYSTAL STRUCTURE OF La<sub>3</sub>Pb<sub>0.1</sub>Ga<sub>1.6</sub>Se<sub>7</sub> AND Pr<sub>3</sub>Pb<sub>0.1</sub>Ga<sub>1.6</sub>Se<sub>7</sub> COMPOUNDS

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

<sup>1</sup>Department of Chemistry and Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, Voli ave., 13, 43025 Lutsk, Ukraine;

<sup>2</sup>Department of Inorganic and Organic Chemistry, Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, Pekarska St., 50, 79010 Lviv, Ukraine;  
e-mail: Marchuk.Oleg@vnu.edu.ua

Samples of the stoichiometric composition La<sub>3</sub>Pb<sub>0.1</sub>Ga<sub>1.6</sub>Se<sub>7</sub> and Pr<sub>3</sub>Pb<sub>0.1</sub>Ga<sub>1.6</sub>Se<sub>7</sub>, weighing 0.8 gram each, were prepared by fusing components of semiconductor purity in vacuumed quartz containers to a residual pressure of 10<sup>-2</sup> Pa. The synthesis was carried out in a muffle furnace with software control of MP-30 technological processes. The maximum temperature of synthesis is 1100°C, homogenizing annealing lasted 240 hours at temperature of 500°C.

The diffraction patterns for X-ray phase analysis were recorded at a DRON 4-13 diffractometer for 2 $\theta$  range of 10-100° (CuK $\alpha$  radiation, scan step 0.02°, 20 s exposure in each point). Data processing and the determination of the crystal structure utilized WinCSD software package.

Visualization of the crystal structure, stacking and coordination polyhedra was performed using the VESTA program.

The crystal structure of the selenides  $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  and  $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  was studied by the X-ray powder diffraction method and its belonging to the hexagonal crystal system was established (space group  $P6_3$ ). The refinement of atom coordinates and isotropic temperature displacement parameters in this model yielded satisfactory values of fit factors. Analysis of  $hkl$  reflex indices and their intensity indicates that the structural of  $\text{La}(\text{Pr})_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  compounds belong to the structural type  $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$  (space group  $P6_3$ ;  $a = 1.028$  nm,  $c = 0.575$  nm)

Crystal structure of selenides  $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  ( $a = 1.05595(4)$  nm,  $c = 0.63868(3)$  nm,  $R_f = 0.0983$ ,  $R_p = 0.1672$ ) and  $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  ( $a = 1.03727(6)$  nm,  $c = 0.63772(5)$  nm,  $R_f = 0.0868$ ,  $R_p = 0.2286$ ) was studied by X-ray powder method. It was established that the structure of the synthesized selenides belongs to the structural type  $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$  (SG  $P6_3$ ; PS  $hP24$ ). In their structure, R = La(Pr) atoms are localized in site  $6c$  and, together with selenium atoms, form trigonal prisms with one additional atom [R  $1\text{Se}_13\text{Se}_23\text{Se}_3$ ]. Atoms of statistical mixtures M1 (0.64 Ga + 0.09 Pb) and M2 (0.58 Ga + 0.11 Pb), concentrated in site  $2a$ , form octahedra [M1  $6\text{Se}_2$ ] and [M2  $6\text{Se}_2$ ]. These octahedra are interconnected by faces and form columns in the direction of the  $c$  axis. The Ga (site  $2b$ ) atoms are surrounded by four selenium atoms. The formed tetrahedra are oriented in the direction of the  $c$  axis and are isolated from each other. Gallium-containing selenides  $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  and  $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  based on lanthanum and praseodymium are promising chalcogenides based on which materials for nonlinear optics and thermoelectricity can be created.

**Keywords:** rare-earth metals; chalcogenide; crystal structure; X-ray powder diffraction.

#### References

1. Eggleton B.J., Luther-Davies B., Richardson K. Chalcogenide photonics. *Nat. Photon.* 2011, 5(3), 141–148. Doi: 10.1038/nphoton.2011.309.
2. Tritt T.M. Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications. *Springer Science & Business Media.* 2005, 105–121. Doi: 10.1007/b136496.
3. Si Q., Yu R., Abrahams E. High-temperature superconductivity in iron pnictides and chalcogenides. *Nat. Rev. Mater.* 2016, 1, 16017. Doi: 10.1038/natrevmats.2016.17.
4. Jennifer Leduc, Yakup Gönüllü, Aida Raauf, Thomas Fischer, and Sanjay Mathur. Chapter Five - Rare-Earth-Containing Materials for Photoelectrochemical Water Splitting Applications. *Semiconductors and Semimetals.* 2017, 97, 185–219. Doi: 10.1016/bs.semsem.2017.05.001.
5. Allison M. Latshaw, Branford O. Wilkins, W. Michael Chance, Mark D. Smith, Hans-Conradzur Loye. Influence of rare earth cation size on the crystal structure in rare earth silicates,  $\text{Na}_2\text{RESiO}_4(\text{OH})$  (RE = Sc, Yb) and  $\text{NaRESiO}_4$  (RE = La, Yb). *Solid State Sciences.* 2016, 51, 59–65. Doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2015.11.009
6. Spaldin N.A. Magnetic Materials: Fundamentals and Applications. *Cambridge Univer. Press.* 2010, 2, 14–21. Doi: 10.1017/CBO9780511781599.
7. Eliseev A.A., Kuzmichyeva G.M. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. *Elsevier Science Publishers B.* 1990, 13(89), 191–281.
8. Guittard M., Julien-Pouzol M. Les composés hexagonaux de type  $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ . *Bulletin de la Societe Chimique de France.* 1972, 3, 2207–2209.
9. Blashko N.M., Smitiukh O.V., Marchuk O.V. The crystal structure of  $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$  and  $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$  compounds. *Physics and Chemistry of solid state.* 2022, 23(1), 96–100. Doi: 10.15330/pcss.23.1.96-10.
10. Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014, 47(2), 803–805. Doi: 10.1107/s1600576714001058.
11. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 2011, 44(6), 1272–1276. Doi: 10.1107/S0021889811038970.
12. Patrie M., Guittard M. Chimie minerale. Sur les composés du type  $\text{Ce}_6\text{Al}_{10/3}\text{S}_{14}$ . *C. R. Acad. Sci.* 1969, 268, 1136–1138.