

УДК 544.22

Марчук О.В., к.х.н., доц.

СТРУКТУРНИЙ ТИП $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$

Кафедра неорганічної та фізичної хімії,
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна; e-mail: Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

Вступ

Перспективним напрямком розвитку сучасної матеріалознавчої науки є вивчення характеру взаємодії компонентів складних РЗМ-вмісних халькогенідних систем та кристалічної структури багатокомпонентних сполук за їх участю. Рекомендована робота є одним із етапів систематичного вивчення та аналізу взаємодії компонентів квазіпотрійних систем $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ (R – РЗМ; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) та кристалічної структури і властивостей тернарних та тетрарних сполук, що в них утворюються [1-3]. У роботі наведено опис кристалічної структури тетрарних сполук $\text{R}_2\text{PbSi}(\text{Ge})_2\text{X}_8$ (R – РЗМ; X – S, Se), що утворюються у квазіпотрійних системах $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{Si}(\text{Ge})\text{X}_2$ при співвідношенні вихідних компонентів систем 1 : 1 : 2.

Експериментальна частина

Сплави стехіометричного складу $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er), $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd), $\text{R}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (R = La, Ce, Pr) та $\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{Se}_8$ готувались сплавленням простих речовин високого ступеня чистоти у вакуумованих до залишкового тиску (10^{-2} Па) кварцових контейнерах. Загальна маса вихідної шихти для кожного сплаву становила 0,8 г. Синтез здійснено в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30 згідно технологічного режиму: нагрів до температури 1150°C із швидкістю $12^\circ\text{C}/\text{год}$; витримка за температури 1150°C (4 години); охолодження до температури 500°C із швидкістю $12^\circ\text{C}/\text{год}$; гомогенізуючий відпал за температури 500°C (500 годин); гартування у воду

кімнатної температури без розбивання контейнерів.

Розшифрування і уточнення кристалічної структури сполук $\text{Sm}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Gd}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Tb}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Dy}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Y}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ho}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Er}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Sm}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$, $\text{Gd}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$, $\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$, $\text{Pr}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ і $\text{La}_2\text{PbGe}_2\text{Se}_8$ проведено рентгенівським методом порошку. Експериментальні дифрактограми отримано на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-13 (CuK_α випромінювання, $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, крок зйомки $0,02^\circ$, час відліку в точці 20 с). Всі розрахунки, пов'язані з розшифруванням і уточненням структури методом порошку, реалізовано використанням пакету програм WinCSD [4]. Розшифрування і уточнення кристалічної структури сполук $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Nd}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$, $\text{Ce}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$, $\text{Pr}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$, $\text{Nd}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ і $\text{Ce}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ проведено рентгенівським методом монокристалу. Масив рентгенівських дифракційних даних отримано за кімнатної температури на автоматичному монокристалльному дифрактометрі КМ-4 (MoK_α -випромінювання, графітовий монохроматор). Подальше розшифрування і уточнення структури методом монокристалу реалізовано за допомогою комплексу програм SHELX – 97 [5].

Результати та їх обговорення

Комплекс проведених досліджень дає підстави стверджувати, що в квазіпотрійних системах $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{Si}(\text{Ge})\text{X}_2$ утворюється двадцять одна тетрарна сполука складу $\text{R}_2\text{PbSi}(\text{Ge})_2\text{X}_8$ (R – РЗМ; X – S, Se) (табл. 1). У табл. 2 представлено кристалографічні характеристики серії ізоструктурних сполук.

Таблиця 1. Тетрарні сполуки $R_2PbSi(Ge)_2S(Se)_8$ систем R – Pb – Si(Ge) – S(Se) (R – P3M)

Склад	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er
$R_2PbSi_2S_8$	М	М	М	М	П	П	П	П	П	П	П
	[6]	[7]									[8]
$R_2PbSi_2Se_8$	М	М	М	М	П	П	*	*	*	*	*
	[7]										
$R_2PbGe_2S_8$	П	М	П	*	*	*	*	*	*	*	*
	[9]	[7]									
$R_2PbGe_2Se_8$	П	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	[9], [10]										

м – вивчена рентгенівським методом монокристалу;

п – вивчена рентгенівським методом порошку;

* – не утворюється.

Таблиця 2. Кристалографічні характеристики тетрарних сполук $R_2PbSi(Ge)_2S(Se)_8$

№ п/п	Сполука	Структурний тип	Параметри комірки			
			<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм ³
1.	$La_2PbSi_2S_8$	$La_2PbSi_2S_8$	0,9052	0,9052	2,6964	1,9135
2.	$Ce_2PbSi_2S_8$	–//–	0,9003	0,9003	2,6765	1,8787
3.	$Pr_2PbSi_2S_8$	–//–	0,8974	0,8974	2,6640	1,8581
4.	$Nd_2PbSi_2S_8$	–//–	0,8942	0,8942	2,6492	1,8348
5.	$Sm_2PbSi_2S_8$	–//–	0,8885	0,8885	2,6283	1,7970
6.	$Gd_2PbSi_2S_8$	–//–	0,8863	0,8863	2,6185	1,7815
7.	$Tb_2PbSi_2S_8$	–//–	0,8860	0,8860	2,6118	1,7758
8.	$Dy_2PbSi_2S_8$	–//–	0,8842	0,8842	2,6003	1,7607
9.	$Y_2PbSi_2S_8$	–//–	0,8843	0,8843	2,5975	1,7592
10.	$Ho_2PbSi_2S_8$	–//–	0,8842	0,8842	2,5963	1,7582
11.	$Er_2PbSi_2S_8$	–//–	0,8830	0,8830	2,5840	1,7448
12.	$La_2PbSi_2Se_8$	–//–	0,9398	0,9398	2,8089	2,1487
13.	$Ce_2PbSi_2Se_8$	–//–	0,9351	0,9351	2,7908	2,1138
14.	$Pr_2PbSi_2Se_8$	–//–	0,9326	0,9326	2,7779	2,0925
15.	$Nd_2PbSi_2Se_8$	–//–	0,9299	0,9299	2,7670	2,0725
16.	$Sm_2PbSi_2Se_8$	–//–	0,9262	0,9262	2,7487	2,0421
17.	$Gd_2PbSi_2Se_8$	–//–	0,9232	0,9232	2,7329	2,0172
18.	$La_2PbGe_2S_8$	–//–	0,9061	0,9061	2,7187	1,9331
19.	$Ce_2PbGe_2S_8$	–//–	0,9018	0,9018	2,6980	1,9003
20.	$Pr_2PbGe_2S_8$	–//–	0,8984	0,8984	2,6867	1,8780
21.	$La_2PbGe_2Se_8$	–//–	0,9398	0,9398	2,8273	2,1626

На основі комплексу проведених досліджень встановлено, що синтезовані сполуки кристалізуються у новому структурному типі $La_2PbSi_2S_8$ (ПГ $R\bar{3}c$, символ Пірсона $hR78$). Характерним для кристалічної структури сполуки $La_2PbSi_2S_8$ є те, що атоми статистичної суміші $M(La + Pb)$ координують навколо себе по вісім атомів Сульфуру $[M(La + Pb)S_{12}S_{26}]$, утворюючи тригональні призми з двома додатковими атомами, а атоми Si – чотири атоми Сульфуру, утворюю-

ючи тетраедри $[SiS_{11}S_{23}]$. Тригональні призми є дещо спотвореними, оскільки міжатомна віддаль $M(La + Pb) - S$ змінюється в значному діапазоні від 0,28801(8) до 0,32784(1) нм. Утворені Силіцієм тетраедри є більш симетричними, оскільки для них міжатомна віддаль $Si - S$ змінюється в діапазоні від 0,21203(9) до 0,21277(1) нм.

Кристаличну структуру сполуки $La_2PbSi_2S_8$ можна розглядати як похідну від кристалічної структури сполуки $Eu_3As_2S_8$ (рис. 1). Атоми La і Pb у структурі

$\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ займають відповідні позиції атомів Eu у структурі сполуки $\text{Eu}_3\text{As}_2\text{S}_8$, а атоми Si – відповідні позиції атомів As. З метою порівняння у табл. 3 наведено координати атомів у структурах сполук $\text{Eu}_3\text{As}_2\text{S}_8$ [11] і $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ [6]. Особливістю сполуки

$\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ є існування у її кристалічній структурі двовимірних сіток 3^6 та 6^3 , утворених атомами $\text{M}(\text{La} + \text{Pb})$ і Si відповідно (рис. 2). Ці сітки є паралельними площині ab .

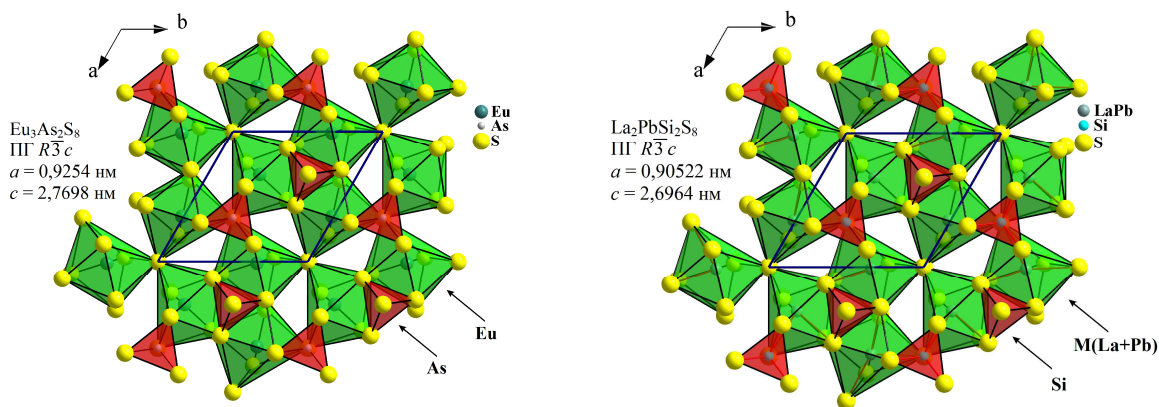


Рис. 1. Укладка многогранників у структурі сполук $\text{Eu}_3\text{As}_2\text{S}_8$ та $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$.

Таблиця 3. Координати атомів у структурі сполук $\text{Eu}_3\text{As}_2\text{S}_8$ і $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$

Сполука	Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	Заповнюваність	
	ПГ $R\bar{3}c$ (№ 167) $a = 0,9254$ нм, $b = 0,9254$ нм, $c = 2,7698$ нм						
Eu ₃ As ₂ S ₈	Eu	18(e)	0,32112	0,32112	1/4	1	
	As	12(c)	0	0	0,15949	1	
	S1	12(c)	0	0	0,08058	1	
	S2	36(f)	0,03688	0,23719	0,18489	1	
La ₂ PbSi ₂ S ₈	ПГ $R\bar{3}c$ (№ 167) $a = 0,9052$ нм, $b = 0,9052$ нм, $c = 2,6964$ нм						
	M	18(e)	0,31867	0,31861	1/4	2/3 La + 1/3 Pb	
	Si	12(c)	0	0	0,15986	1	
	S1	12(c)	0	0	0,08094	1	
	S2	36(f)	0,03132	0,23432	0,18647	1	

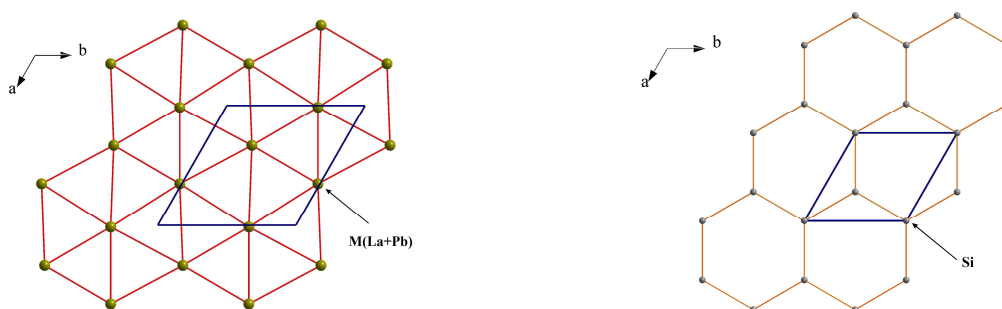


Рис. 2. Двовимірні сітки 3^6 і 6^3 у структурі сполуки $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$.

Висновки

Рентгенівськими методами монокристалу та порошку вивчено кристалічну структуру двадцяти однієї тетрарної сполуки $R_2PbSi_2S_8$ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er), $R_2PbSi_2Se_8$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd), $R_2PbGe_2S_8$ (R = La, Ce, Pr) та $La_2PbGe_2Se_8$. Комплекс проведених досліджень дозволяє стверджувати, що ці сполуки кристалізуються у новому структурному типі $La_2PbSi_2S_8$ (ПГ $R\bar{3}c$). Кристалічна структура сполуки $La_2PbSi_2S_8$ є похідною від структури сполуки $Eu_3As_2S_8$ і формується шляхом заміщення атомів Eu на атоми La і Pb. Атоми Si у сполуці $La_2PbSi_2S_8$ займають відповідні позиції атомів Eu у структурі сполуки $Eu_3As_2S_8$.

Список використаних джерел

1. Marchuk O.V., Daszkiewicz M., Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structure and magnetic properties of the $R_6Si_4Se_{17}$ (R = La and Ce) compounds. *J. Alloys compd.* 2012, 528, 99–109.
2. Руда І.П., Марчук О.В., Гулай Л.Д., Олексеюк І.Д. Кристалічна структура сполук $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy і Ho). *Вісник ВДУ, серія "Хімічні науки"*. 2007, 13, 7–12.
3. Gulay L.D., Ruda I.P., Marchuk O.V., Olekseyk I.D. Crystal structures of the $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er and Tm) compounds. *J. Alloys compd.* 2008, 457, 204–208.
4. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package

for crystallographic calculations (Version 4), *J. Appl. Cryst.* 2004, 47, 803–805.

5. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. *Acta Cryst. A.* 2008, 64, 112.

6. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Ruda I.P., Marchuk O.V. $La_2Pb(SiS_4)_2$. *Acta Cryst. C.* 2010, 66, 19–21.

7. Daszkiewicz M., Marchuk O.V., Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structures and magnetic properties of $R_2PbSi_2S_8$ (R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho), $R_2PbSi_2Se_8$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) and $R_2PbGe_2S_8$ (R = Ce, Pr) compounds. *J. Alloys compd.* 2012, 519, 85–91.

8. Козлинець В.С., Марчук О.В., Олексеюк І.Д., Гулай Л.Д. Фазові рівноваги у системі $Er_2S_3 - PbS - SiS_2$ за температури 770 К. *VII Міжнародна наукова конференція "Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали" – РНАОПМ'2014. Луцьк, Україна.* 2014, С. 208.

9. Марчук О.В., Руда І.П., Гулай Л.Д. Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук в квазі-потрійних системах $La_2X_3 - PbX - D^{IV}X_2$ ($D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$). *V Міжнародна наукова конференція "Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали" – РНАОПМ'2010. Луцьк, Україна.* 2010, С. 231.

10. Блашко Н.М., Руда І.П., Марчук О.В., Гулай Л.Д. Система $La_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ при 770 К. *IV Міжнародна науково-практична конференція аспірантів і студентів "Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє". Луцьк, Україна.* 2010. С. 364.

11. Bera T.K., Iyer R.G., Malliakas Ch.D., Kanatzidis M.G. $Eu_3(AsS_4)_2$ and $A_xEu_{3-y}As_{5-z}S_{10}$ (A = Li, Na): Compounds with Simple and Complex Thioarsenate Building Blocks. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 8466–8568.

Стаття надійшла до редакції: 02.03.2019.

$La_2PbSi_2S_8$ STRUCTURE TYPE

Marchuk O.V.

*Lesya Ukrainka Eastern European National University,
43025 Lutsk, prosp. Voli, 13; e-mail: Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua*

The determination of the crystal structure of the compounds $La(Ce, Pr, Nd)_2PbSi_2S_8$, $La(Ce, Pr, Nd)_2PbSi_2Se_8$ and $Ce_2PbGe_2S_8$ was performed by X-ray single crystal method, and of the compounds $Sm(Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er)_2PbSi_2S_8$, $Sm(Gd)_2PbSi_2Se_8$, $La(Pr)_2PbGe_2S_8$ and $La_2PbGe_2Se_8$ by X-ray powder method.

All these phases crystallize in the hexagonal unit cell of the $La_2PbSi_2S_8$ type (space group $R\bar{3}c$, Pearson symbol $hR78$) in which rare-earth and lead atoms are statistically distributed and center bi-

capped trigonal prisms of chalcogen atoms. The performed investigations determined the unit cell parameters of twenty one quaternary compounds: $a = 0.9052$ nm, $c = 2.6964$ nm, $V = 1.9135$ nm³ (La₂PbSi₂S₈); $a = 0.9003$ nm, $c = 2.6765$ nm, $V = 1.8787$ nm³ (Ce₂PbSi₂S₈); $a = 0.8974$ nm, $c = 2.6640$ nm, $V = 1.8581$ nm³ (Pr₂PbSi₂S₈); $a = 0.8942$ nm, $c = 2.6492$ nm, $V = 1.8348$ nm³ (Nd₂PbSi₂S₈); $a = 0.8885$ nm, $c = 2.6283$ nm, $V = 1.7970$ nm³ (Sm₂PbSi₂S₈); $a = 0.8863$ nm, $c = 2.6185$ nm, $V = 1.7815$ nm³ (Gd₂PbSi₂S₈); $a = 0.8860$ nm, $c = 2.6118$ nm, $V = 1.7798$ nm³ (Tb₂PbSi₂S₈); $a = 0.8842$ nm, $c = 2.6003$ nm, $V = 1.7607$ nm³ (Dy₂PbSi₂S₈); $a = 0.8843$ nm, $c = 2.5975$ nm, $V = 1.7592$ nm³ (Y₂PbSi₂S₈); $a = 0.8842$ nm, $c = 2.5963$ nm, $V = 1.7582$ nm³ (Ho₂PbSi₂S₈); $a = 0.8830$ nm, $c = 2.5840$ nm, $V = 1.7448$ nm³ (Er₂PbSi₂S₈); $a = 0.9398$ nm, $c = 2.8089$ nm, $V = 2.1487$ nm³ (La₂PbSi₂Se₈); $a = 0.9351$ nm, $c = 2.7908$ nm, $V = 2.1138$ nm³ (Ce₂PbSi₂Se₈); $a = 0.9326$ nm, $c = 2.7779$ nm, $V = 2.0925$ nm³ (Pr₂PbSi₂Se₈); $a = 0.9299$ nm, $c = 2.7670$ nm, $V = 2.0725$ nm³ (Nd₂PbSi₂Se₈); $a = 0.9262$ nm, $c = 2.7487$ nm, $V = 2.0421$ nm³ (Sm₂PbSi₂Se₈); $a = 0.9232$ nm, $c = 2.7329$ nm, $V = 2.0172$ nm³ (Gd₂PbSi₂Se₈); $a = 0.9061$ nm, $c = 2.7187$ nm, $V = 1.9331$ nm³ (La₂PbGe₂S₈); $a = 0.9018$ nm, $c = 2.6980$ nm, $V = 1.9003$ nm³ (Ce₂PbGe₂S₈); $a = 0.8984$ nm, $c = 2.6867$ nm, $V = 1.8780$ nm³ (Pr₂PbGe₂S₈); $a = 0.9398$ nm, $c = 2.8273$ nm, $V = 2.1626$ nm³ (La₂PbGe₂Se₈).

Keywords: crystal structure; X-ray powder method; rare-earth chalcogenides.

References

1. Marchuk O.V., Daszkiewicz M., Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structure and magnetic properties of the R₆Si₄Se₁₇ (R = La and Ce) compounds. *J. Alloys compd.* 2012, 528, 99–109.
2. Ruda I.P., Marchuk O.V., Gulay L.D., Olekseyuk I.D. Krystalichna struktura spoluk R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se₇ (R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy i Ho). *Visnyk VDU, seriia "Khimichni nauky"*. 2007, 13, 7–12 (in Ukr.).
3. Gulay L.D., Ruda I.P., Marchuk O.V., Olekseyuk I.D. Crystal structures of the R₂Pb₃Sn₃S₁₂ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er and Tm) compounds. *J. Alloys compd.* 2008, 457, 204–208.
4. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4), *J. Appl. Cryst.* 2004, 47, 803–805.
5. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. *Acta Cryst. A.* 2008, 64, 112.
6. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Ruda I.P., Marchuk O.V. La₂Pb(SiS₄)₂. *Acta Cryst. C.* 2010, 66, 19–21.
7. Daszkiewicz M., Marchuk O.V., Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structures and magnetic properties of R₂PbSi₂S₈ (R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho), R₂PbSi₂Se₈ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) and R₂PbGe₂S₈ (R = Ce, Pr) compounds. *J. Alloys compd.* 2012, 519, 85–91.
8. Kozlynets V.S., Marchuk O.V., Olekseyuk I.D., Gulay L.D. Fazovi rivnovagy u systemi Er₂S₃ – PbS – SiS₂ za temperatury 770 K. *VII International workshop "Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials" – RNAOPM'2014*. Lutsk-Lake "Svityaz". 2014, S. 208 (in Ukr.).
9. Marchuk O.V., Ruda I.P., Gulay L.D. Fazovi rivnovagy ta krystalichna struktura spoluk v kvazipotriinykh systemakh La₂X₃ – PbX – D^{IV}X₂ (D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se). *V International workshop "Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials" – RNAOPM'2010*. Lutsk-Lake "Svityaz". 2010, S. 231 (in Ukr.).
10. Blashko N.M., Ruda I.P., Marchuk O.V., Gulay L.D. Systema La₂Se₃ – PbSe – GeSe₂ pry 770 K. *IV Mizhnarodna nauково-praktychna konferentsiia aspirantiv i studentiv "Volyn ochyma molodykh naukovtsiv: mynule, suchasne, maibutnie"*. Lutsk. 2010. S. 364 (in Ukr.).
11. Bera T.K., Iyer R.G., Malliakas Ch.D., Kanatzidis M.G. Eu₃(AsS₄)₂ and A_xEu_{3-y}As_{5-z}S₁₀ (A = Li, Na): Compounds with Simple and Complex Thioarsenate Building Blocks. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 8466–8568.