

УДК 544.228:546.[64/66+817+28]22544.228

¹Мельничук Х.О., асп.; ¹Смітюх О.В., к.х.н., ст. лаб.; ¹Марчук О.В., к.х.н., доц.;
²Мазур Н.В., асп.; ²Юхимчук В.О., д-р фіз.-мат. наук, проф.

СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ХАЛЬКОГЕНІДІВ Ce_{0,5}R_{1,5}PbSi₂S₈ ТА Pr_{1,5}R_{0,5}PbSi₂S₈ (R' – Tb, Y, Er)

¹ Кафедра хімії та технологій,

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна

² Інститут фізики напівпровідників НАН України, пр. Науки 45, 03028 м. Київ, Україна
e-mail: Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

Модернізація наукових досліджень у сфері матеріалознавства тісно пов'язана з розширенням компонентного складу матеріалів. Цей напрямок дозволяє “підсилювати” або “послаблювати” окремі фізичні властивості отриманих матеріалів або отримувати матеріали із принципово новими властивостями. Досить популярним на сьогодні є дослідження систем за участю лантанодів. Багатокомпонентні халькогеніди, що містять у своєму складі рідкісноземельні метали (РЗМ), систематично вивчаються на предмет встановлення їх кристалічної структури та фізичних властивостей [1-5], а також можливого використання в ролі активних елементів світлодіодів білого випромінювання [6-8] та ін. Особливої уваги заслуговують багатокомпонентні халькогеніди, до кристалічної ґратки яких входить декілька різних РЗМ [6-9]. Ці дослідження дозволяють стверджувати, що вивчення кристалічної структури та фізичних властивостей багатокомпонентних РЗМ-вмісних халькогенідів є важливим етапом розробки технологій отримання перспективних матеріалів. Нещодавно нами повідомлено про кристалічну структуру та магнітні властивості тетрарних сполук R₂PbSi₂S₈ (R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy і Ho), що кристалізуються в структурному типі La₂PbSi₂S₈ (ПГ R $\bar{3}c$) [10]. Водночас, для більш гнучкого керування фізичними властивостями у таких кристалах, важливим є отримання халькогенідних матеріалів, в структурі яких є різні РЗМ. У представленій роботі наведено результати дослідження

кристалічної структури халькогенідних фаз Ce_{0,5}R'_{1,5}PbSi₂S₈ і Pr_{1,5}R'_{0,5}PbSi₂S₈ (R' – Tb, Y, Er), які є окремими складами неперервних твердих розчинів Ce_{2-x}R'_xPbSi₂S₈ та Pr_{2-x}R'_xPbSi₂S₈ (x = 0–2), що вивчалися Рентгенівським методом порошку та методом Раманівської спектроскопії.

Експериментальна частина

Зразки стехіометричного складу Ce_{0,5}Tb_{1,5}PbSi₂S₈, Ce_{0,5}Y_{1,5}PbSi₂S₈, Ce_{0,5}Er_{1,5}PbSi₂S₈, Pr_{1,5}Tb_{0,5}PbSi₂S₈, Pr_{1,5}Y_{0,5}PbSi₂S₈ і Pr_{1,5}Er_{0,5}PbSi₂S₈ 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 1,0 г. Синтез здійснювали в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30 згідно з технологічним режимом: нагрів до температури 600 С зі швидкістю 36 С/год; витримка за температури 600°C (24 години); нагрів до температури 1170°C зі швидкістю 12°C/год; витримка за температури 1170°C (4 години); охолодження до температури 500°C зі швидкістю 6°C/год; гомогенізуючий відпал за температури 500°C (500 годин); гартування методом занурення у воду кімнатної температури без розбивання кварцових контейнерів.

Експериментальні дифрактограми отримано на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-13 (CuK α випромінювання,

$10 \leq 2\theta \leq 100^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, час відліку в точці 20 с). Всі розрахунки, пов'язані з розшифруванням і уточненням структури методом порошку, реалізовано з використанням пакету програм WinCSD [11].

З метою встановлення впливу різного співвідношення РЗМ на коливні спектри та дослідження структурної досконалості синтезованих матеріалів було використано Раманівську спектроскопію. Для збудження Раманівських спектрів використовувалося випромінювання твердотілого лазера з довжиною хвилі 671 нм. Всі вимірювання проводилися за кімнатної температури в "backscattering" геометрії. З метою запобігання пошкодження зразків в процесі їх дослідження, густина потужності лазерного випромінювання вибиралася мінімально можливою для надійної реєстрації спектрів.

Результати та їх обговорення

Розшифрування і уточнення кристалічної структури халькогенідних фаз $\text{Ce}_{0,5}\text{Tb}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_{0,5}\text{Er}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Pr}_{1,5}\text{Tb}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Pr}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1,5}\text{Er}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ проведено з

використанням Рентгенівського методу порошку. Їх дифрактограми проіндексовані в ромбодричній сингонії (ПГ $R\bar{3}c$, символ Пірсона $hR78$). У табл. 1 і 2 наведено умови та результати рентгенівських експериментів. Аналіз індексів hkl , рефлексів та їх інтенсивностей вказав на приналежність структур синтезованих халькогенідних фаз до структурного типу $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ [12].

Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів (табл. 3 і табл. 4) у цій моделі ($\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$) має задовільні значення фактора розбіжності. Експериментальні, розраховані та різницеві дифрактограми халькогенідів $\text{Ce}_{0,5}\text{Tb}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_{0,5}\text{Er}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Pr}_{1,5}\text{Tb}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Pr}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1,5}\text{Er}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ при цих параметрах атомів, наведені на рис. 1 (a - e).

У табл. 5 і 6 представлено результати розрахунку міжатомних віддалей (d , Å) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурах $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Tb, Y, Er). Розраховані міжатомні віддалі добре корелюють із сумами відповідних іонних радіусів [13].

Таблиця 1. Умови проведення експерименту та результати уточнення структури $\text{Ce}_{0,5}\text{Tb}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Ce}_{0,5}\text{Er}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$

Формула	$\text{Ce}_{0,5}\text{Tb}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	$\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	$\text{Ce}_{0,5}\text{Er}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$
Просторова група	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
a (Å)	8,8913(4)	8,8848(6)	8,8604(8)
c (Å)	26,275(2)	26,169(2)	26,045(3)
Кількість атомів в елементарній комірці	26	26	26
Розрахована густина (г/см ³)	4,582(1)	4,0204(2)	4,7257(1)
Випромінювання, λ , Å	CuK α 1,54056		
Дифрактометр	DRON 4-13		
Крок, час знімання	0,05 °; 20 с		
$2\theta_{\max}$; θ_{\max} / λ	100,00; 0,497		
Спосіб розрахунку	Повнопрофільний		
Фактори достовірності R_1 ; R_p	0,0501; 0,2094	0,0519; 0,1997	0,0637; 0,2133
Фактор шкали	0,5467(4)	0,5024(2)	0,5525(4)

У структурах $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Tb, Y, Er) статистична суміш атомів М (RR'Pb) локалізована в правильній системі точок (ПСТ) $18e$ і координує навколо себе вісім атомів Сульфуру [$\text{M S}_1\text{S}_2\text{S}_6$] (рис. 2). У структурі $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ статистична суміш $\text{M}(18e)$

має склад: 16,7 % Ce, 50,0 % R' і 33,3 % Pb, а у $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ – 50,0 % Pr, 16,7 % R' і 33,3 % Pb. Кількісне співвідношення між компонентами $\text{R} : \text{R}' = 16,7 : 50,0$ і $\text{R} : \text{R}' = 50,0 : 16,7$ (R' – Tb, Y, Er) впливає на величину зміни параметрів елементарної комірки в рядах $\text{Ce}_{0,5}\text{Tb}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ –

$\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ – $\text{Ce}_{0.5}\text{Er}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (I) і $\text{Pr}_{1.5}\text{Tb}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ – $\text{Pr}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ – $\text{Pr}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (II) (рис. 3). У ряду (I) параметр a зменшується від 8.8913 до 8.8604 (Å), а c – від 26.275 до 26.045 (Å), у ряду (II) зміна параметрів елементарної

комірки практично відсутня. У структурі досліджених сполук атоми Si також заселяють одну ПСТ 12c і координують навколо себе чотири атоми Сульфуру, утворюючи тетраедри $[\text{Si S}_1\text{S}_2\text{S}_3]$.

Таблиця 2. Умови проведення експерименту та результати уточнення структур $\text{Pr}_{1.5}\text{Tb}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Pr}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$

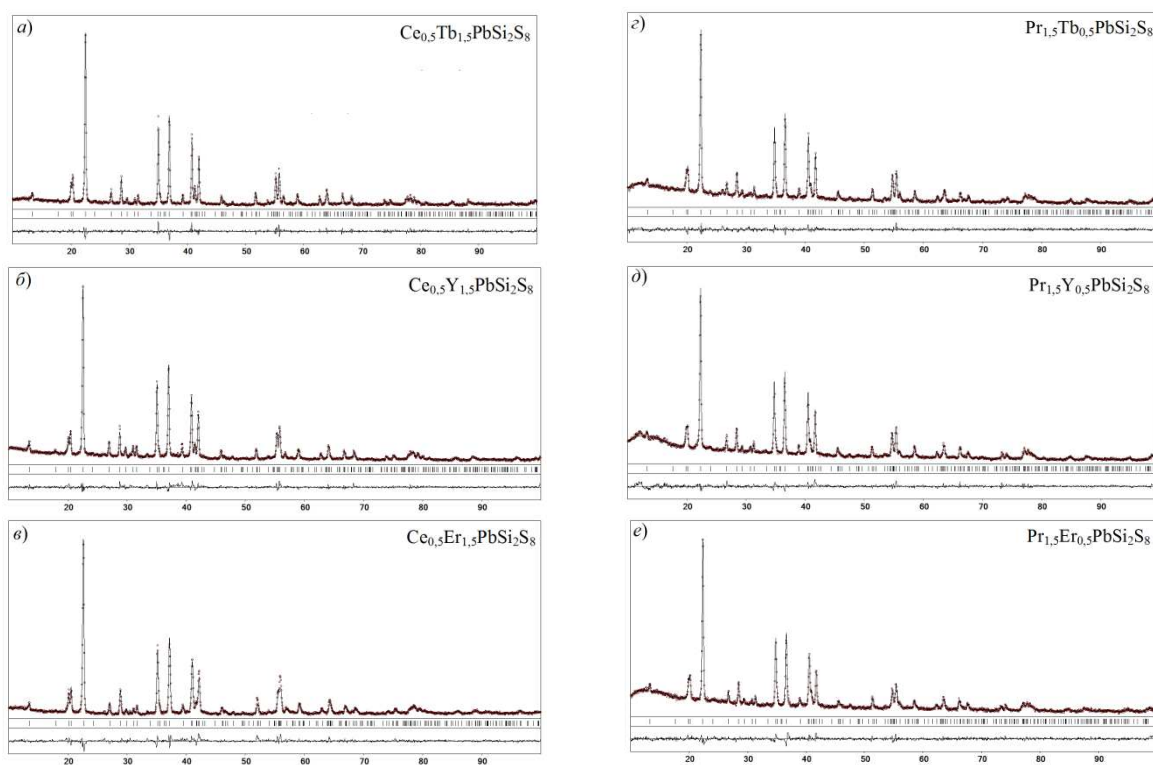
Формула	$\text{Pr}_{1.5}\text{Tb}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	$\text{Pr}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$	$\text{Pr}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$
Просторова група	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
a (Å)	8.9337(7)	8.9390(1)	8.9363(8)
c (Å)	26.485(2)	26.5040(4)	26.484(3)
Кількість атомів в елементарній комірни	26	26	26
Розрахована густина (г/см ³)	4.582(1)	4.2076(2)	4.3563(1)
Випромінювання, λ , Å	CuK α 1.54056		
Дифрактометр	DRON 4-13		
Крок, час знімання	0.05 °; 20 с		
$2\theta_{\text{max}}$; $\theta_{\text{max}}/\lambda$	100.00; 0.497		
Спосіб розрахунку	Повнопрофільний		
Фактори достовірності R_1 ; R_p	0.0501; 0.2094	0.0666; 0.2297	0.0608; 0.2275
Фактор шкали	0.5583(4)	0.5428(3)	0.5426(5)

Таблиця 3. Координати та ізотропні параметри зміщень атомів у структурі $\text{Ce}_{0.5}\text{R}'_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Tb, Y, Er)

Атом	ПСТ	x	y	z	Заповнення	$B_{\text{изо}}$, Å ²
$\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$						
Ce	18e	0.3307(4)	0.3307(4)	1/4	0.167	0.9(4)
Tb	18e	0.3307(4)	0.3307(4)	1/4	0.5	0.9(4)
Pb	18e	0.3111(1)	0.3111(1)	1/4	0.333	0.9(5)
Si	12c	0	0	0.1572(1)	1.0	0.4(8)
S1	12c	0	0	0.0767(1)	1.0	1.2(7)
S2	36f	0.0400(2)	0.2440(2)	0.1862(5)	1.0	1.2(8)
$\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$						
Ce	18e	0.3326(1)	0.3326(1)	1/4	0.167	0.8(9)
Y	18e	0.3326(1)	0.3326(1)	1/4	0.5	0.8(9)
Pb	18e	0.3148(9)	0.3148(9)	1/4	0.333	0.8(4)
Si	12c	0	0	0.1575(9)	1.0	1.6(4)
S1	12c	0	0	0.0765(8)	1.0	1.5(6)
S2	36f	0.0364(1)	0.2411(1)	0.1868(4)	1.0	0.5(6)
$\text{Ce}_{0.5}\text{Er}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$						
Ce	18e	0.3312(1)	0.3312(1)	1/4	0.167	0.6(5)
Er	18e	0.3312(1)	0.3312(1)	1/4	0.5	0.6(5)
Pb	18e	0.3127(1)	0.3127(1)	1/4	0.333	0.6(6)
Si	12c	0	0	0.1556(1)	1.0	1.4(10)
S1	12c	0	0	0.0764(1)	1.0	2.0(9)
S2	36f	0.039(2)	0.246(2)	0.1857(5)	1.0	0.3(8)

Таблиця 4. Координати та ізотропні параметри зміщень атомів у структурі $\text{Pr}_{1.5}\text{R}'_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' = \text{Tb, Y, Er}$)

АТОМ	ПСТ	x	y	z	Заповнення	$V_{iso}, \text{\AA}^2$
$\text{Pr}_{1.5}\text{Tb}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$						
Pr	18e	0.3275(1)	0.3275(1)	1/4	0.5	0.9(9)
Tb	18e	0.3275(1)	0.3275(1)	1/4	0.167	0.9(5)
Pb	18e	0.3137(1)	0.3137(1)	1/4	0.333	0.9(6)
Si	12c	0	0	0.1575(1)	1.0	0.9(9)
S1	12c	0	0	0.0749(1)	1.0	0.8(8)
S2	36f	0.0380(2)	0.2430(2)	0.1859(6)	1.0	0.8(7)
$\text{Pr}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$						
Pr	18e	0.3278(1)	0.3278(1)	1/4	0.5	1.1(5)
Y	18e	0.3278(1)	0.3278(1)	1/4	0.167	1.1(5)
Pb	18e	0.3176(1)	0.3176(1)	1/4	0.333	0.8(4)
Si	12c	0	0	0.1567(1)	1.0	2.0(9)
S1	12c	0	0	0.0769(1)	1.0	0.9(7)
S2	36f	0.0360(2)	0.2400(2)	0.1851(5)	1.0	0.7(7)
$\text{Pr}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$						
Pr	18e	0.3290(1)	0.3290(1)	1/4	0.5	0.8(6)
Er	18e	0.3290(1)	0.3290(1)	1/4	0.167	0.8(6)
Pb	18e	0.3140(2)	0.3140(2)	1/4	0.333	0.9(6)
Si	12c	0	0	0.1562(1)	1.0	2.4(1)
S1	12c	0	0	0.0757(1)	1.0	0.2(8)
S2	36f	0.0350(3)	0.246(2)	0.1840(6)	1.0	1.1(9)

**Рис. 1.** Розрахований, експериментальний та різницевий профілі дифрактограм зразків складу: $\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (a), $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (б), $\text{Ce}_{0.5}\text{Er}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (в), $\text{Pr}_{1.5}\text{Tb}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (г), $\text{Pr}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (д) і $\text{Pr}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (е).

Таблиця 5. Міжатомні віддалі (Å) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурах $Ce_{0,5}R'_{1,5}PbSi_2S_8$ (R' – Tb, Y, Er)

АТОМИ	$Ce_{0,5}Tb_{1,5}PbSi_2S_8$	$Ce_{0,5}Y_{1,5}PbSi_2S_8$	$Ce_{0,5}Er_{1,5}PbSi_2S_8$	КЧ	
Ce + R'	– 2S2	2.84(3)	2.87(2)	2.89(2)	8
	– 2S2	2.90(2)	2.88(1)	2.90(1)	
	– 2S1	2.98(3)	2.95(3)	3.01(1)	
	– 2S2	3.34(3)	3.34(3)	3.33(2)	
Pb	– 2S2	2.74(2)	2.77(1)	2.83(2)	8
	– 2S2	2.95(1)	2.94(1)	2.92(1)	
	– 2S1	3.07(9)	3.05(8)	3.05(1)	
	– 2S2	3.23(2)	3.22(1)	3.28(2)	
Si	– 3S2	2.11(4)	2.12(3)	2.11(4)	4
	– 1S1	2.15(2)	2.14(1)	2.14(2)	

Таблиця 6. Міжатомні віддалі (Å) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $Pr_{1,5}R'_{0,5}PbSi_2S_8$ (R' – Tb, Y, Er)

АТОМИ	$Pr_{1,5}Tb_{0,5}PbSi_2S_8$	$Pr_{1,5}Y_{0,5}PbSi_2S_8$	$Pr_{1,5}Er_{0,5}PbSi_2S_8$	КЧ	
Pr + R'	– 2S2	2.86(2)	2.89(2)	2.84(2)	8
	– 2S2	2.91(1)	2.89(1)	2.92(2)	
	– 2S1	3.01(1)	3.07(1)	3.00(1)	
	– 2S2	3.34(2)	3.33(2)	3.36(2)	
Pb	– 2S2	2.79(2)	2.83(2)	2.85(2)	8
	– 2S2	2.95(1)	2.92(2)	2.88(2)	
	– 2S1	3.07(1)	3.05(1)	3.07(1)	
	– 2S2	3.26(2)	3.28(2)	3.28(2)	
Si	– 3S2	2.15(2)	2.11(4)	2.13(5)	4
	– 1S1	2.19(4)	2.14(2)	2.18(2)	

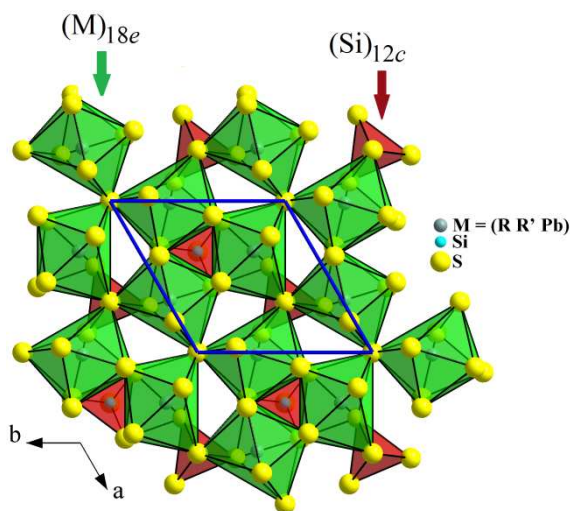


Рис. 2. Укладка многогранників у структурі халькогенідних фаз $Ce_{0,5}R'_{1,5}PbSi_2S_8$ і $Pr_{1,5}R'_{0,5}PbSi_2S_8$ (R' – Tb, Y, Er).

На рис. 4 приведено Раманівські спектри синтезованих халькогенідів. Щоб зручніше було їх порівнювати, всі приведені спектри нормувалися на інтенсивність найбільш інтенсивної смуги (~405 cm^{-1}). З рисунка видно, що всі спектри, за

виключенням одного (для $Ce_{0,5}Er_{1,5}PbSi_2S_8$) є подібними. Це зрозуміло, оскільки, як було зазначено вище, всі ці багатокомпонентні халькогеніди мають однакову кристалічну структуру, яка описується просторовою групою $R\bar{3}c$, три елемента в них однакові, а

відрізняються вони лише наявністю в них різних РЗМ. Характеристичною смугою у всіх цих фазах є найбільш інтенсивна смуга з частотою 405 cm^{-1} , яка відноситься до повносиметричних коливань Сульфуру в тетраедрах, в центрі яких знаходяться атоми Силіцію. Смуги з близькими до цієї частоти

($\sim 397\text{ cm}^{-1}$) спостерігалися нами в Раманівських спектрах тетраарних халькогенідів Cu_2CdSi_4 [14] та Cu_2ZnSi_4 [15], в яких ці смуги також обумовлені коливаннями атомів Сульфуру в тетраедрах, в центрах яких знаходилися атоми Силіцію.

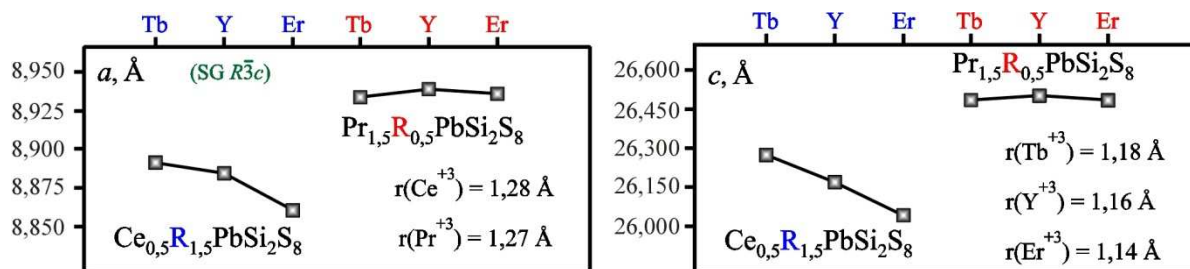


Рис. 3. Зміна параметрів елементарної комірки халькогенідних фаз $\text{Ce}_{0,5}\text{R}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Tb, Y, Er).

Що стосується Раманівського спектру халькогенідної фази $\text{Ce}_{0,5}\text{Er}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, який відрізняється від спектрів інших синтезованих халькогенідів, то це може бути зумовлено його структурною недосконалістю, що призводить до інтенсивного релєвського розсіяння в низькочастотній області спектру. Про справедливість такої гіпотези свідчить той факт, що всі смуги в спектрі цієї фази мають суттєво більші напівширини в порівнянні з відповідними значеннями смуг в спектрах інших синтезованих нами халькогенідів.

Причиною цього ефекту є те, що іонний радіус атома Ербію є найменшим серед всіх РЗМ, що вводилися в компонентний склад синтезованих халькогенідних фаз. Подібні особливості в Раманівському спектрі спостерігалися нами також при введенні в компонентний склад халькогенідної фази атомів Ербію, Лантану та Тербію (див. вставку до рис. 4), для яких характерною є ще більша різниця в іонних радіусах.

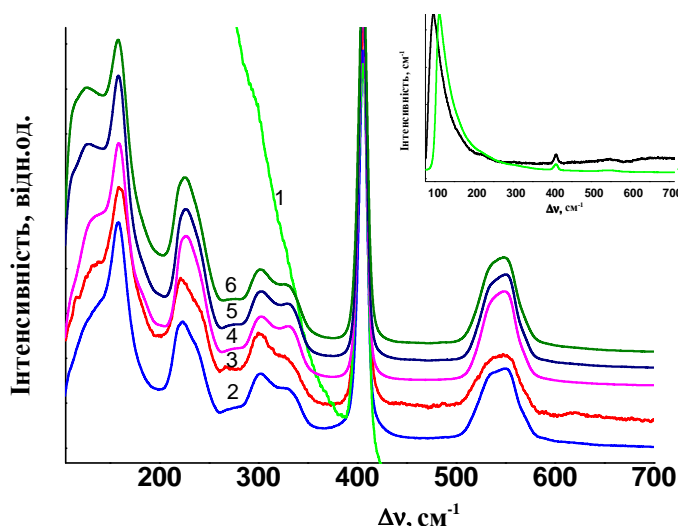


Рис. 4. Раманівські спектри халькогенідних фаз $\text{Ce}_{0,5}\text{Er}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (1), $\text{Ce}_{0,5}\text{Tb}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (2), $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (3), $\text{Pr}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (4), $\text{Pr}_{1,5}\text{Tb}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (5) і $\text{Pr}_{1,5}\text{Er}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (6) нормовані на інтенсивність смуги з $\Delta\nu = 405\text{ cm}^{-1}$. На вставці показано весь спектр халькогенідної фази $\text{Ce}_{0,5}\text{Er}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (1) та для порівняння халькогенідної фази $\text{La}_{0,2}\text{Tb}_{1,2}\text{Er}_{0,6}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (7).

Можливо саме поєднання РЗМ з іонними радіусами, що суттєво відрізняються, призводить до формування кристалічної

комірки зі значними локальними напруженнями, що супроводжується формуванням структурних дефектів в

кристалах, які знаходять свої відображення в Раманівських спектрах. Як відомо, напівширини смуг зростають зі збільшенням дефектності кристалів. Дійсно, і в нашому випадку напівширини характеристичної смуги добре корелюють з величинами, що рівні різниці іонних радіусів двох РЗМ, що входять до кожної синтезованої нами халькогенідної фази (рис. 5).

Як зазначалося вище, елементарна комірка синтезованих халькогенідних фаз містить дві формульні одиниці, тобто 26 атомів, тому у коливних спектрах можуть проявитися 78 смуги, з яких 3 відносяться до

акустичних, а 75 до оптичних мод, які можуть проявитися як в Раманівських, так і в ІЧ спектрах. Як видно з експериментальних Раманівських спектрів, в них смуг проявляється набагато менше. Це зрозуміло, оскільки окремі структурні одиниці, що входять в елементарну комірку подібні і їх коливні смуги перекриваються. Водночас, щоб правильно віднести ту чи іншу смугу до певного типу коливних мод необхідно провести теоретичні розрахунки з перших принципів методом DFT і зіставити отримані дані з експериментом, що планується зробити в наступних роботах.

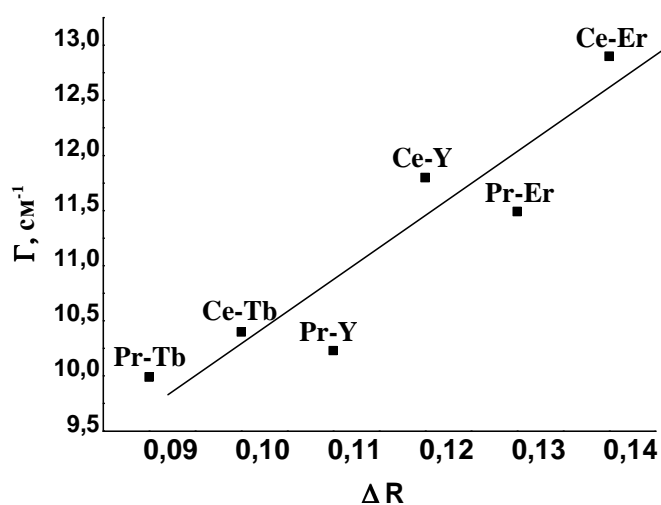


Рис. 5. Залежність напівширини характеристичної смуги (405 cm^{-1}) від різниці іонних радіусів РЗМ, що входять до складу досліджених халькогенідних фаз.

Висновки

Таким чином, в роботі синтезовано 6 нових халькогенідних фаз $\text{Ce}_{0,5}\text{Tb}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_{0,5}\text{Y}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Ce}_{0,5}\text{Er}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Pr}_{1,5}\text{Tb}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, $\text{Pr}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1,5}\text{Er}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ та проведено їх структурну характеристизацію методами Рентгенівської порошкової дифрактометрії та Раманівської спектроскопії. Встановлено, що всі вони кристалізуються в структурному типі $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (ПГ $R\bar{3}c$, символ Пірсона $hR78$). Показано, що в структурі халькогенідних фаз $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Tb, Y, Er}$) атоми рідкісноземельних металів та Плюмбуму статистично розподілені в правильній системі точок ПСТ $18e$ і координують навколо себе по вісім атомів Сульфуру, атоми Si займають ПСТ $12c$ і мають тетраедричне оточення з атомів Сульфуру. Продемонстровано, що одночасне

введення в структуру РЗМ з іонними радіусами, що суттєво відрізняються між собою, призводить до формування в кристалах структурних дефектів, які проявляються у вигляді певних особливостей в низькочастотній ділянці Раманівського спектру та в суттєвому збільшенні напівширини смуг в Раманівських спектрах.

Список використаних джерел

1. Assoud A., Sankar C.R., Kleinke H. Synthesis, crystal structure, electronic structure and electrical conductivity of $\text{La}_3\text{GeSb}_{0,31}\text{Se}_7$ and $\text{La}_3\text{SnFe}_{0,61}\text{Se}_7$. *Solid State Sci.* 2014, 38, 124–128. Doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.10.009.
2. Zhao H.J. Syntheses, crystal structures, and NLO properties of the quaternary sulfides $\text{RE}_3\text{Sb}_{0,33}\text{SiS}_7$ ($\text{RE} = \text{La, Pr}$). *J. Solid State Chem.* 2015, 227, 5–9. Doi: 10.1016/j.jssc.2015.03.010.
3. Rudyk B.W., Stoyko S.S., Oliynyk A.O., Mar A. Rare-earth transition-metal gallium chalcogenides $\text{RE}_3\text{MGaCh}_7$ ($\text{M} = \text{Fe, Co, Ni}$; $\text{Ch} = \text{S, Se}$). *J. Solid*

- State Chem.* 2014, 210, 79–88. Doi: 10.1016/j.jssc.2013.11.003.
4. He J., Wang Z., Zhang X., Cheng Y., Gong Y., Lai X., Zheng C., Lin J., Huang F. Synthesis, structure, magnetic and photoelectric properties of $\text{Ln}_3\text{M}_{0.5}\text{M}'\text{Se}_7$ (Ln = La, Ce, Sm; M = Fe, Mn; M' = Si, Ge) and $\text{La}_3\text{MnGaSe}_7$. *RSC Adv.* 2015, 5, 52629–52635. Doi: 10.1039/C5RA05629B.
5. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Marchuk O.V. Quaternary $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{ZX}_2$ (X – S, Se; Z – Si, Ge, Sn) chalcogenides. [in] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Edited by: Bünzli J.-C. G. and Pecharsky V.K. *Elsevier*, 2015, 48, Ch. 275, 109–162. Doi: 10.1016/B978-0-444-63483-2.00002-8.
6. Nanai Y., Kamioka H., Okuno T. Broad luminescence of Ce^{3+} in multiple sites in $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Y})_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$. *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2018, 51(13), 1–26. Doi: 10.1088/1361-6463/aaaf5e.
7. Szu-Ping Lee, Chien-Hao Huang, Teng-Ming Chen. $\text{CaY}_2\text{Si}_2\text{S}_8:\text{Ce}^{3+}$: A novel green-emitting thiosilicate phosphor for white light-emitting diodes. *J. Mat. Chem. C.* 2014, 7, 8925–8931. Doi: 10.1039/C4TC01572J.
8. Nanai Y., Suzuki K., Okuno T. Crystal structure and photoluminescence of $(\text{Gd}, \text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ and $(\text{Y}, \text{Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$. *Mater. Res. Express.* 2015, 2(3), 036203. Doi: 10.1088/2053-1591/2/3/036203.
9. Smitiukh O.V., Marchuk O.V., Fedorchuk A.O., Grebenyuk A.G. Crystal structure of $\text{R}_3\text{Si}_{1.75}\text{Se}_7$ (R – 1,5 Y + 1,5 La). *J. Alloys Compd.* 2018, 765, 731–735. Doi: 10.1016/j.jallcom.2018.05.025.
10. Daszkiewicz M., Marchuk O.V., Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structures and magnetic properties of $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho), $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) and $\text{R}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ (R = Ce, Pr) compounds. *J. Alloys Compd.* 2012, 519, 85–91. Doi: 10.1016/j.jallcom.2011.12.097.
11. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014, 47, 803–805. Doi: 10.1107/S1600576714001058.
12. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Ruda I.P., Marchuk O.V. $\text{La}_2\text{Pb}(\text{SiS}_4)_2$. *Acta Cryst.* 2010, 66(3), i19–i21. Doi: 10.1107/S0108270110000247.
13. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studied of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976, A.32, 751–767. Doi: 10.1107/S0567739476001551.
14. Litvinchuk A.P., Dzhagan V.M., Yukhymchuk V.O., Valakh M.Ya., Babichuk I.S., Parasyuk O.V., Piskach L.V., Gordan O.D., Zahn D.R.T. Electronic structure, optical properties, and lattice dynamics of orthorhombic $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$ semiconductors. *Physical Review.* 2014, 90(16), 165201. Doi: 10.1103/PhysRevB.90.165201.
15. Valakh M.Ya., Yukhymchuk V.O., Babichuk I.S., Havryliuk Ye.O., Parasyuk O.V., Piskach L.V., Litvinchuk A.P. Vibrational spectroscopy of orthorhombic $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ single crystal: low-temperature polarized Raman scattering and first principle calculations. *Vibrational Spectroscopy.* 2017, 89, 81–84. Doi: 10.1016/j.vibspec.2017.01.005.

Стаття надійшла до редакції: 28.01.2020.

STRUCTURE INVESTIGATION OF CHALCOGENIDES $\text{Ce}_{0.5}\text{R}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ AND $\text{Pr}_{1.5}\text{R}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Tb, Y, Er)

¹Melnichuk Kh.O., ¹Smitiukh O.V., ¹Marchuk O.V., ²Mazur N.V., ²Yukhymchuk V.O.

¹ Department of Chemistry and Technologies, Lesya Ukrainka Eastern European National University, 13 Voli Ave., Lutsk 43025, Ukraine

² Institute of Semiconductors Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, pr. Nauky 45, 03028 Kyiv, Ukraine
e-mail: Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

The crystal structure of the chalcogenide phases $\text{Ce}_{0.5}\text{R}'_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ and $\text{Pr}_{1.5}\text{R}'_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – Tb, Y, Er) have been determined by means X-ray powder diffraction and Raman spectroscopy. These phases are separate compositions of solid solutions of $\text{Ce}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ and $\text{Pr}_{2-x}\text{R}'_x\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (x = 1,5 and x = 0,5). It was found that these phases crystallizes in structural type $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (space group $\bar{R}3c$, Pearson symbol $hR78$), which is derived from the crystalline structure of $\text{Eu}_3\text{As}_2\text{S}_8$ ($2\text{Eu}^{3+} \rightarrow 2\text{R}^{3+}$, $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$).

Those researches made it possible to determine the parameters of a unit cell of six chalcogenide phases: $a = 8.8913(4) \text{ \AA}$, $c = 26.275(2) \text{ \AA}$ (for $\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$); $a = 8.8848(6) \text{ \AA}$, $c = 26.169(2) \text{ \AA}$ (for $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$); $a = 8.8604(8) \text{ \AA}$, $c = 26.045(3) \text{ \AA}$ (for $\text{Ce}_{0.5}\text{Er}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$); $a = 8.9337(7) \text{ \AA}$, $c = 26.485(2) \text{ \AA}$ (for $\text{Pr}_{1.5}\text{Tb}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$); $a = 8.9390(1) \text{ \AA}$, $c = 26.504(4) \text{ \AA}$ (for $\text{Pr}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$) and $a = 8.9363(8) \text{ \AA}$, $c = 26.484(3) \text{ \AA}$ (for $\text{Pr}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$).

In the structure of the chalcogenide phases $\text{Ce}_{0.5}\text{R}'_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ and $\text{Pr}_{1.5}\text{R}'_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$, the rare earth element and Lead atoms are statistically distributed in crystallographic position 18e and coordinate the eight Sulfur atoms around themselves, Si atoms occupy correct point system 12c and form tetrahedras.

Found that the quantitative ratio between the components $\text{R} : \text{R}' = 16.7 : 50.00$ and $\text{R} : \text{R}' = 50.00 : 16.7$ ($\text{R}' - \text{Tb, Y, Er}$) in correct point system 18e influences the magnitude of change in the parameters of the unit cell in series $\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Ce}_{0.5}\text{Er}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (I) and $\text{Pr}_{1.5}\text{Tb}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Pr}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8 - \text{Pr}_{1.5}\text{Er}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$. In row (I), parameter a decreases from 8.8913 to 8.8604 (Å), and c with – from 26.275 to 26.045 (Å), in row (II) the change in the unit cell parameters is practically absent.

Raman researches of synthesized chalcogenides have shown that the replacement of a rare earth element in the constituent composition of solid solutions does not significantly affect their vibration properties, but in some cases can significantly affect the structural perfection of crystals. Simultaneous addition rare earth elements with ionic radii that are different, into the structure of the investigated chalcogenide phases, leads to the formation structural defects in the crystals. It appears as certain features in the low-frequency region of the Raman spectrum and in a significant increase in the half-width in the Raman spectra.

Keywords: crystal structure; Raman scattering; rare earth metals; chalcogenides.

References

1. Assoud A., Sankar C.R., Kleinke H. Synthesis, crystal structure, electronic structure and electrical conductivity of $\text{La}_3\text{GeSb}_{0.31}\text{Se}_7$ and $\text{La}_3\text{SnFe}_{0.61}\text{Se}_7$. *Solid State Sci.* 2014, 38, 124–128. Doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.10.009.
2. Zhao H.J. Syntheses, crystal structures, and NLO properties of the quaternary sulfides $\text{RE}_3\text{Sb}_{0.33}\text{Si}_7$ ($\text{RE} = \text{La, Pr}$). *J. Solid State Chem.* 2015, 227, 5–9. Doi: 10.1016/j.jssc.2015.03.010.
3. Rudyk B.W., Stoyko S.S., Oliynyk A.O., Mar A. Rare-earth transition-metal gallium chalcogenides $\text{RE}_3\text{MGaCh}_7$ ($\text{M} = \text{Fe, Co, Ni}$; $\text{Ch} = \text{S, Se}$). *J. Solid State Chem.* 2014, 210, 79–88. Doi: 10.1016/j.jssc.2013.11.003.
4. He J., Wang Z., Zhang X., Cheng Y., Gong Y., Lai X., Zheng C., Lin J., Huang F. Synthesis, structure, magnetic and photoelectric properties of $\text{Ln}_3\text{M}_{0.5}\text{M}'\text{Se}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Sm}$; $\text{M} = \text{Fe, Mn}$; $\text{M}' = \text{Si, Ge}$) and $\text{La}_3\text{MnGaSe}_7$. *RSC Adv.* 2015, 5, 52629–52635. Doi: 10.1039/C5RA05629B.
5. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Marchuk O.V. Quaternary $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{ZX}_2$ ($\text{X} = \text{S, Se}$; $\text{Z} = \text{Si, Ge, Sn}$) chalcogenides. 2015, 48, Ch. 275 (2015), [in] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Edited by: Bünzli J.-C. G. and Pecharsky V.K. Doi: 10.1016/B978-0-444-63483-2.00002-8.
6. Nanai Y., Kamioka H., Okuno T. Broad luminescence of Ce^{3+} in multiple sites in $(\text{La, Ce, Y})_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$. *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2018, 51(13), 1–26. Doi: 10.1088/1361-6463/aaaf5e.
7. Szu-Ping Lee, Chien-Hao Huang, Teng-Ming Chen. $\text{CaY}_2\text{Si}_2\text{S}_8:\text{Ce}^{3+}$: A novel green-emitting thiosilicate phosphor for white light-emitting diodes. *J. Mat. Chem. C.* 2014, 7, 8925–8931. Doi: 10.1039/C4TC01572J
8. Nanai Y., Suzuki K., Okuno T. Crystal structure and photoluminescence of $(\text{Gd,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$ and $(\text{Y,Ce})_4(\text{SiS}_4)_3$. *Mater. Res. Express.* 2015, 2(3), 036203. Doi: 10.1088/2053-1591/2/3/036203.
9. Smitiukh O.V., Marchuk O.V., Fedorchuk A.O., Grebenyuk A.G. Crystal structure of $\text{R}_3\text{Si}_{1.75}\text{Se}_7$ ($\text{R} = 1.5 \text{ Y} + 1.5 \text{ La}$). *J. Alloys Compd.* 2018, 765, 731–735. Doi: 10.1016/j.jallcom.2018.05.025.
10. Daszkiewicz M., Marchuk O.V., Gulay L.D., Kaczorowski D. Crystal structures and magnetic properties of $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R} = \text{Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho}$), $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$ ($\text{R} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd}$) and $\text{R}_2\text{PbGe}_2\text{S}_8$ ($\text{R} = \text{Ce, Pr}$) compounds. *J. Alloys Compd.* 2012, 519, 85–91. Doi: 10.1016/j.jallcom.2011.12.097.
11. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014, 47, 803–805. Doi: 10.1107/S1600576714001058.
12. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Ruda I.P., Marchuk O.V. $\text{La}_2\text{Pb}(\text{SiS}_4)_2$. *Acta Cryst.* 2010, 66(3), i19–i21. Doi: 10.1107/S0108270110000247.
13. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studied of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976, A.32, 751–767. Doi: 10.1107/S0567739476001551.

14. Litvinchuk A.P., Dzhagan V.M., Yukhymchuk V.O., Valakh M.Ya., Babichuk I.S., Parasyuk O.V., Piskach L.V., Gordan O.D., Zahn D.R.T. Electronic structure, optical properties, and lattice dynamics of orthorhombic $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$ semiconductors. *Physical Review*. 2014, 90(16), 165201. Doi: 10.1103/PhysRevB.90.165201.
15. Valakh M.Ya., Yukhymchuk V.O., Babichuk I.S., Havryliuk Ye.O., Parasyuk O.V., Piskach L.V., Litvinchuk A.P. Vibrational spectroscopy of orthorhombic $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ single crystal: low-temperature polarized Raman scattering and first principle calculations. *Vibrational Spectroscopy*. 2017, 89, 81–84. Doi: 10.1016/j.vibspec.2017.01.005.