

УДК 546.548.232.6:546.[656+492+817+681]23

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-3-2>

**Назарій БЛАШКО**

старший лаборант кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

**ORCID:** 0000-0001-6484-3283

**Олег МАРЧУК**

кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

**ORCID:** 0000-0002-5618-7156

**Анатолій ФЕДОРЧУК**

доктор хімічних наук, професор, професор кафедри біологічної та загальної хімії, Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, м. Львів, Львівська обл., Україна, 79010

**ORCID:** 0000-0002-9324-3719

**Ярослав РОМАНЮК**

PhD, керівник наукової групи Швейцарської федеральної лабораторії матеріалознавства і технологій (EMPA), Ueberlandstrasse 129, Дюбендорф, Швейцарія, 8600

**ORCID:** 0000-0002-0529-228X

**Бібліографічний опис статті:** Блашко, Н., Марчук, О., Федорчук, А., Романюк, Я. (2022). Кристалічна структура сполуки  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ . *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 3, 13–18. doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-3-2>

**КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА  $\text{PR}_3\text{HG}_{0.1}\text{GA}_{1.67}\text{SE}_7$**

Зразок стехіометричного складу  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  масою 0.8 г, отримано сплавленням простих речовин у вакуумованих ( $10^{-2}$  Па) кварцевих контейнерах за максимальної температури синтезу  $1100^\circ\text{C}$ . Кристалічна структура селеніду  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  ( $a = 1.03539(3)$  нм,  $c = 0.63842(3)$  нм.,  $R_1 = 0.0963$ ,  $R_p = 0.2041$ ) вивчена рентгенівським методом порошку. Встановлено приналежність структури синтезованої сполуки до структурного типу  $\text{La}_3\text{CuSi}_7$  (ПГ P6<sub>3</sub>; СП hP24). Елементний склад селеніду  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  (Pr:  $23.12 \pm 2.74\%$ ; Hg:  $0.49 \pm 0.14\%$ ; Ga:  $14.72 \pm 0.91\%$ ; Se:  $61.67 \pm 4.53\%$ ) підтверджено методиками EDAX-аналізу. У структурі дослідженого селеніду атоми празеодиму локалізовані в ПСТ 6с і разом з атомами селену формують тригональні призми, що мають один додатковий атом [Pr 3Se<sub>1</sub>3Se<sub>2</sub>1Se<sub>3</sub>]. Атоми статистичних сумішей M ( $0.088(5)$  Hg +  $0.61(2)$  Ga), що сконцентровані в ПСТ 2а, формують октаедри [M 6Se<sub>6</sub>]. Ці октаедри між собою з'єднані гранями та в напрямку осі с утворюють колони. В ПСТ 2b атоми Ga оточені чотирма атомами селену. Утворені тетраедри орієнтовані в напрямку осі с та ізольовані один від одного. Галійвмісний селенід  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  є перспективним халькогенідом на основі якого можуть бути створені матеріали для нелінійної оптики та термоелектрики.

**Ключові слова:** рідкісноземельні метали, селеніди, кристалічна структура, рентгенівський метод порошку, EDAX аналіз.

**Nazarii BLASHKO**

Senior Laboratory Assistant of the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0001-6484-3283

**Oleg MARCHUK**

PhD in Chemistry, Associate Professor, Senior Lecturer at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0002-5618-7156

**Anatolii FEDORCHUK**

Doctor of Chemistry, Professor, Professor of the Department of Biological and General Chemistry, Stepan Gzhytskyi National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, Pekarska Street, 50, Lviv, Lviv region, Ukraine, 79010

**ORCID:** 0000-0002-9324-3719

**Yaroslav ROMANYK**

PhD in Chemistry, Group leader, Laboratory for Thin Films and Photovoltaic, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology (Empa), Ueberlandstrasse 129, 8600 Dübendorf, Switzerland

**ORCID:** 0000-0002-0529-228X

**To cite this article:** Blashko, N., Marchuk, O., Fedorchuk, A., Romanyk, Ya. (2022). Krystalichna struktura spoluky  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  [The crystal structure of  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  compound]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 3, 13–18, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-3-2>

## THE CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.67}\text{Se}_7$ COMPOUND

A sample of the stoichiometric composition  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  weighing 0.8 g, obtained by fusing simple substances in vacuumed ( $10^{-2}$  Pa) quartz containers at a maximum synthesis temperature of 1100 °C. The crystal structure of selenide  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  ( $a = 1.03539(3)$  nm,  $c = 0.63842(3)$  nm,  $R_1 = 0.0963$ ,  $R_p = 0.2041$ ) was studied by the X-ray powder method. It was established that the structure of the synthesized compound belongs to the structural type  $\text{La}_3\text{CuSi}_7$  (SG  $P6_3$ ; SP hP24). The elemental composition of the  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  (Pr: 23.12±2.74%; Hg: 0.49±0.14%; Ga: 14.72±0.91%; Se: 61.67±4.53%) selenide was confirmed by EDAX analysis. In the structure, praseodymium atoms are localized in site 6c and, together with selenium atoms, form trigonal prisms with one additional atom [ $\text{Pr}_3\text{Se}_7$ ]. Atoms of statistical mixtures  $M$  (0.088(5) Hg + 0.61(2) Ga), concentrated in site 2a, form octahedra [ $M_6\text{Se}_6$ ]. These octahedra are interconnected by faces and form columns in the direction of the  $c$  axis. In site 2b, Ga 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 selenide  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  based on praseodymium are promising chalcogenides based on which materials for nonlinear optics and thermoelectricity can be created.

**Key words:** rare earth metals, selenides, crystal structure, X-ray powder method, EDAX analysis.

### 1. 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 (Si, Q., Yu, R., Abrahams, E., 2016; Tritt, 2005; Eggleton, B., Luther-Davies, B., Richardson, 2011), що зумовлені їх унікальною електронною структурою та впливом  $4f$  електронів. Сполуки на основі рідкісноземельних металів знайшли своє використання в техніці як високоефективні магніти. Зокрема для виготовлення магнетронів, магнітних систем ламп та в іншій радіоапаратурі (Spaldin, 2010). Таким чином, синтез, та

дослідження структур нових халькогенідів на основі рідкісноземельних металів є важливим кроком пошуку матеріалів для сучасної техніки (Eliseev, Kuzmichyeva, 1990).

Вивчення кристалічної структури РЗМ-вмісних тетрарних сполук та їх властивостей є одним з напрямків наукових досліджень що проводяться на факультеті хімії, екології та фармації Волинського національного університету імені Лесі Українки (Смітюх, 2018; Мельничук, 2021) і ін.

### 2. Експериментальна частина

Синтез сплаву, загальною масою 0.8 грам, для дослідження кристалічної структури селеніду  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99.99 ваг. % в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Сплавляння простих речовин здійснювали у вакуумованих ( $10^{-2}$  Па) кварцевих контейнерах згідно технологічного режиму: нагрів до температури 700 °C зі швидкістю 40 °C/год; витримка за темпера-

тури 700 °C (10 години); нагрів до температури 1100 °C зі швидкістю 12 °C/год; витримка за температури 1100 °C (2 години); охолодження до температури 500 °C зі швидкістю 6 °C/год; гомогенізуючий відпал за температури 500 °C (240 годин); гартування контейнера із синтезованим матеріалом у воду кімнатної температури без розвакуування.

Розрахунок основних параметрів структури  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  здійснювали за дифрактограмою, що була отримана в межах  $2\Theta = 10 - 100^\circ$  на рентгенівському апараті ДРОН 4-13 ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання; крок сканування –  $0,02^\circ$ , експозиція у кожній точці – 20 с). Розрахунок кристалічної структури для  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  проведено методом Рітвельда (пакет програм WinCSD (Grin, Akselrud, 2014). Візуалізацію кристалічної структури виконано за допомогою програми VESTA (Momma, Izumi, 2011).

### 3. Результати та їх обговорення

Селенід стехіометричного складу  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  синтезували на основі халькогеніду  $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1.65}\text{Se}_7$  (Patrie, Guittard, 1969) шляхом часткового заміщення атомів галію в ПСТ 2a атомами двохвалентного меркурію.

Кристалічна структура селеніду  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  вивчалася рентгенівським методом порошку. Аналіз індексів  $hkl$  рефлексів та їх інтенсивностей вказав на приналежність структури синтезованого селеніду до структурного

типу  $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$  (Guittard, Julien-Pouzol, 1972) (ПГ  $P6_3$ ). У таблиці 1 наведено умови проведення експерименту та кристалографічні характеристики структури селеніду  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ . Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів (таблиця 2) привело до задовільних значень фактора розбіжності. Експериментальна, теоретична та різницева між ними дифрактограма селеніду  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  при цих параметрах атомів представлена на рисунку 1.

Елементарну комірку та координаційні поліедри [Pr 7Se], [M 6Se] і [Ga 4Se] у структурі синтезованої сполуки  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  зображено на рисунку 2.

Кристалічна структура синтезованого селеніду сформована тригональними призмами [Pr 3Se<sub>1</sub>3Se<sub>2</sub>1Se<sub>3</sub>]. Атоми Pr, заселяючи ПСТ 6c, координують навколо себе по сім атомів селену (рисунок 2). Тригональні призми утворюють “блоки” 3[Pr 7Se]. У цих “блоках” тригональні призми між собою з’єднані ребрами. Із-за незначного індексу спотворення (розрахований за довжинами зв’язків) ефективно координаційне число атомів празеодиму становить  $\approx 6,93$ .

Для  $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1.65}\text{Se}_7$  призми [Pr 7Se] є більш спотворені ніж у структурі синтезованого селеніду. Індекс спотворення становить 0,02380 та 0,01265 відповідно.

Таблиця 1

### Результати розрахунку кристалічної структури сполуки $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$

Просторова група	$P6_3$ (173)
$a$ , (нм)	1,03539(3)
$c$ , (нм)	0,63842(3)
Об’єм комірки (нм <sup>3</sup> )	0,52848(6)
Кількість атомів в комірці	23,4
Густина (обрахована) (г/см <sup>3</sup> )	6,1941(6)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	1206,82
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154185
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	WinCSD
Кількість атомних позицій	6
Кількість вільних параметрів	19
$2\Theta$ та $\sin/\lambda$ (макс.)	100,02; 0,497
$R_I$	0,0963
$R_p$	0,2041
Фактор шкали	0,23223(1)

Для атомів статистичної суміші М (0.088(5) Hg + 0.61(2) Ga) що займають ПСТ  $2a$ , характерною є октаедрична координація (КЧ = 6). Окта-

едри [M 6Se] мають спільні грані та в напрямку осі  $c$  утворюють колони. Варто відзначити, що введення у структуру селеніду  $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  ато-

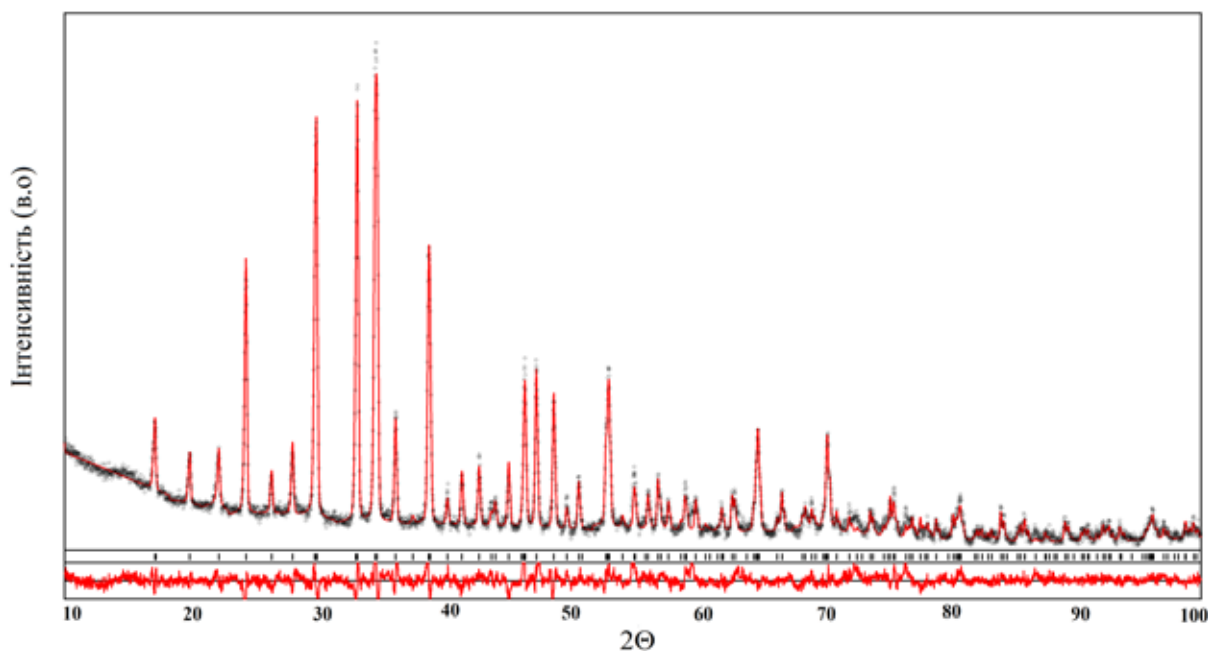


Рис. 1. Експериментальна і теоретична дифрактограми сполуки  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  та їх різницева

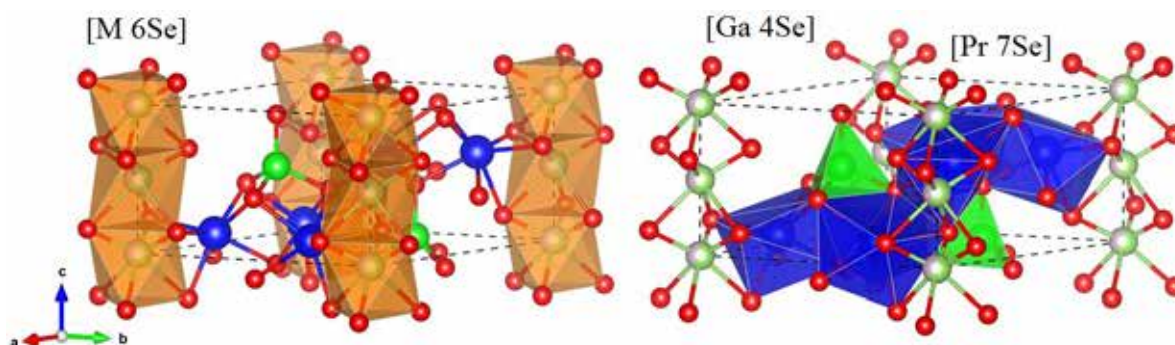


Рис. 2. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів Pr, М та Ga у структурі сполуки  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$

Таблиця 2

Параметри атомів для сполуки  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$

Атоми	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{130} \times 10^2 (\text{Å}^2)$
Pr	$6c$	0,3772(2)	0,2234(2)	0,2017(5)	1,75(8)
Ga	$2b$	$2/3$	$1/3$	0,6435(10)	1,5(2)
M	$2a$	0	0	0,091(2)	5,3(4)
Se1	$6c$	0,1015(3)	0,2474(3)	0,2740(5)	0,90(13)
Se2	$6c$	0,5141(4)	0,0839(4)	0,4832(6)	2,3(2)
Se3	$2b$	$2/3$	$1/3$	-0,0093(8)	1,1(2)

M – 0,088(5) Hg + 0,61(2) Ga

мів двохвалентного металу спричинює значне спотворення октаєдрів [Ga 6Se].

Атоми Ga, що локалізовані в ПСТ 2b, разом із атомами селену формують тетраедри [Ga 4Se]. Ці тетраедри орієнтовані в напрямку осі *c* та ізольовані один від одного. Величина індексу спотворення (0.03976 (розрахована за довжинами зв'язків)) та ефективного координаційного числа (3.50) тетраєдрів [Ga 4Se] свідчить про їх незначну асиметрію.

Елементний склад синтезованого селеніду було додатково оцінено за допомогою EDAX аналізу. Розраховані ат.% елементів для  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ , Pr: 25.64, Hg: 0.85, Ga: 13.68, Se: 59.83 та знайдені ат.% Pr: 23.12, Hg: 0.49, Ga: 14.72, Se: 61.67. Результати представлені на рисунку 3. Видно, що результати розрахунку структури та елементний аналіз добре узгоджуються між собою.

#### 4. Висновки

Рентгенівським методом порошку вивчено кристалічну структуру нового галійвмісного селеніду  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  на основі празеодиму. За результатами проведених досліджень встановлено, що цей селенід кристалізується у гексагональній сингонії (СТ  $\text{La}_3\text{CuSi}_7$ ; ПГ  $P6_3$ ; СП  $hP24$ ) з параметрами елементарної комірки:  $a = 1.03539(3)$  нм,  $c = 0.63842(3)$  нм.,  $V = 0.52848(6)$  нм<sup>3</sup>.

Асиметрична кристалічна структура синтезованого селеніду вказує на його нелінійні оптичні властивості. Додавання атомів ртуті до структури сполуки  $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1.67}\text{Se}_7$  підвищує ймовірність появи іонної складової міжатомного зв'язку, що сприятиме покращенню термоелектричних властивостей матеріалу.

Елементний склад синтезованих сплавів було підтверджено методиками EDAX- аналізу.

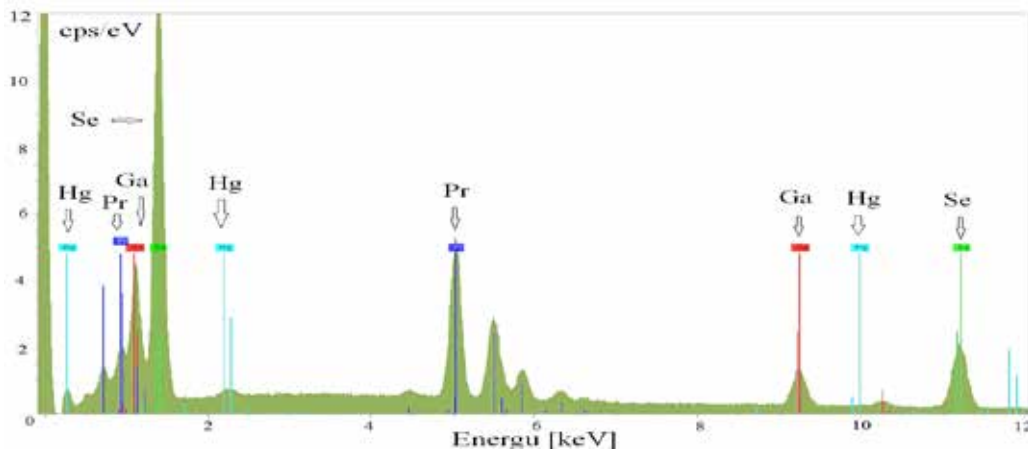


Рис. 3. EDAX спектр для сполуки  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$  (Pr: 23.12±2.74%; Hg: 0.49±0.14%; Ga: 14.72±0.91%; Se: 61.67±4.53%)

Таблиця 3

Міжатомні відстані ( $\delta$ , нм) та КЧ атомів у сполуці  $\text{Pr}_3\text{Hg}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$

АТОМИ		$\delta$ , нм	КЧ
Pr	- 1Se3	0.2946(3)	7
	- 1Se1	0.2971(4)	
	- 1Se1	0.3022(4)	
	- 1Se2	0.3029(5)	
	- 1Se1	0.3034(4)	
	- 1Se2	0.3061(5)	
	- 1Se2	0.3107(4)	
Ga	- 1Se3	0.2217(8)	4
	- 3Se2	0.2476(5)	
M	- 3Se1	0.2518(6)	6
	- 3Se1	0.3010(8)	

**ЛІТЕРАТУРА:**

1. Si, Q., Yu, R., Abrahams, E. High-temperature superconductivity in iron pnictides and chalcogenides. *Nat. Rev. Mater.* 2016. 1(4). P. 1-10. doi:10.1038/natrevmats.2016.17
2. Tritt, T. Thermal Conductivity. *Physics of Solids and Liquids.* 2005. 1(4). P. 105-121. doi:10.1007/b136496
3. Eggleton, B., Luther-Davies, B., Richardson, K. Chalcogenide photonics. *Nat. Photon.* 2011. 5(3). P. 141-148. doi:10.1038/nphoton.2011.309
4. Spaldin, N. Magnetic Materials: Fundamentals and Applications. *Cambridge Univer. Press.* 2010. 2. P. 14-21. doi:10.1017/CBO9780511781599
5. Eliseev, A., Kuzmichyeva, G. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. *Elsevier Science Publishers B.* 1990. 13(89). P. 191-281.
6. Смітюх О.В. Фазові рівноваги і кристалічна структура проміжних фаз у системах  $R_2X_3 - R'_2X_3 - PbX (D^{IV}X_2)$  (R, R' – Y, La, Ce, Pr, Tb, Dy, Ho, Er;  $D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$ ) за температури 770 K : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01. Ужгород, 2018. 168 с.
7. Мельничук, Х. Системи на основі сполук  $R_2S_3, MeS, Sn(Si)S_2$  (R – PЗМ, Me – Pb, Fe, Co, Ni): Фазові рівноваги, кристалічна структура і властивості сульфідних фаз: дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01. Ужгород, 2021. 202 с.
8. Blashko, N., Smitiukh, O., Marchuk, O. The crystal structure of  $La_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  and  $Pr_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  compounds. *Physics and chemistry of solid state.* 2022. 23(1). P. 96-100. doi:10.15330/pcss.23.1.96-10
9. Grin, Y., Akselrud, L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014. 47(2). P. 803-805. doi:10.1107/s1600576714001058
10. Momma, K., Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 2011. 44(6). P. 1272-1276. doi:10.1107/S0021889811038970
11. Patrie, M., Guittard, M. Chimie minerale. Sur les composés du type  $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$ . *C. R. Acad. Sci.* 1969. 268. P. 1136-1138.
12. Guittard, M., Julien-Pouzol M. Les composés hexagonaux de type  $La_3CuSiS_7$ . *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972. 3. P. 2207-2209.

**REFERENCES:**

1. Si, Q., Yu, R., Abrahams, E. (2016). High-temperature superconductivity in iron pnictides and chalcogenides. *Nat. Rev. Mater.*, 1(4), 1-10. doi:10.1038/natrevmats.2016.17
2. Tritt, T. (2005). Thermal Conductivity. *Physics of Solids and Liquids.*, 1(4), 105-121. doi:10.1007/b136496
3. Eggleton, B., Luther-Davies, B., Richardson, K. (2011). Chalcogenide photonics. *Nat. Photon.*, 5(3), 141-148. doi:10.1038/nphoton.2011.309
4. Spaldin, N. (2010). Magnetic Materials: Fundamentals and Applications. *Cambridge Univer. Press.*, 2, 14-21. doi:10.1017/CBO9780511781599
5. Eliseev, A., Kuzmichyeva, G. (1990). Handbook on the physics and chemistry of rare earths. *Elsevier Science Publishers B.*, 13(89), 191-281.
6. Smitiukh, O. Fazovi rivnovahy i krystalichna struktura promizhnykh faz u systemach  $R_2X_3 - R'_2X_3 - PbX (D^{IV}X_2)$  (de R, R' – Y, La, Ce, Pr, Tb, Dy, Ho, Er;  $D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$ ) za temperatury 770 K [Phase equilibria and crystal structure of intermediate phases in the  $R_2X_3 - R'_2X_3 - PbX (D^{IV}X_2)$  systems (where R, R' – Y, La, Ce, Pr, Tb, Dy, Ho, Er;  $D^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$ ) at temperature 770 K]. *Candidate's thesis.* Uzhhorod [in Ukrainian].
7. Melnychuk, Kh. Systemy na osnovi spolk R<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MeS, Sn(Si)S<sub>2</sub> (R – Ln, Me – Pb, Fe, Co, Ni): Fazovi rivnovahy, krystalichna struktura i vlastyivosti sulfidnykh faz [Systems based on the compounds  $R_2S_3, MeS, Sn(Si)S_2$  (R – Ln, Me – Pb, Fe, Co, Ni): Phase equilibria, crystal structure and properties sulfide phases]. *Candidate's thesis.* Uzhhorod [in Ukrainian].
8. Blashko, N., Smitiukh, O., Marchuk, O. (2022). The crystal structure of  $La_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  and  $Pr_3Pb_{0.1}Ga_{1.6}S_7$  compounds. *Physics and chemistry of solid state.*, 23(1), 96-100. doi:10.15330/pcss.23.1.96-10
9. Grin, Y., Akselrud, L. (2014). WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.*, 47(2), 803-805. doi:10.1107/s1600576714001058
10. Momma, K., Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.*, 44(6), 1272-1276. doi:10.1107/S0021889811038970
11. Patrie, M., Guittard, M. (1969). Chimie minerale. Sur les composés du type  $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$ . *C. R. Acad. Sci.*, 268, 1136-1138.
12. Guittard, M., Julien-Pouzol M. (1972). Les composés hexagonaux de type  $La_3CuSiS_7$ . *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3, 2207-2209.