

УДК 544[015.3+022.4]:546[64/.66+815]22

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-3>

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

Олександр СМІТЮХ

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

ORCID: 0000-0003-1632-5849

Бібліографічний опис статті: Марчук, О., Смітюх, О. Аналіз кристалічних структур вихідних фаз квазіпотрійної системи $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 1, 13–25, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-3>

**АНАЛІЗ КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР ВИХІДНИХ ФАЗ
КВАЗІПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$**

У статті представлений теоретичний та експериментальний підхід вивчення квазіпотрійної системи $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$. Синтез вихідних зразків системи проводився з використанням твердофазних реакцій у вакуумованих кварцевих ампулах при залишковому тиску 10^{-2} . Максимальна температура синтезу становила 1323 К. Аналіз вихідних компонентів квазіпотрійної системи $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$ вказує на те, що вони мають евтектичний тип плавлення, а отже можуть виступати компонентами досліджуваної квазіпотрійної системи. Їх кристалічна структура описується октаедричним наповненням. Тернарні фази Y_2PbS_4 *Stc*2₁ ($a = 7.9301 \text{ \AA}$; $b = 28.6966 \text{ \AA}$; $c = 12.0511 \text{ \AA}$), $La_2PbS_4 - I\bar{4}3d$ ($a = 8.767 \text{ \AA}$) характеризуються базоцентрованою та об'ємноцентрованою коміркою відповідно. Збільшення кількості катіонного складу призводить до зростання параметрів елементарної комірки і водночасі атоми Y і Pb займають окремі позиції в структурі, а атоми La і Pb утворюють суміш $\{0.667 \text{ La} + 0.333 \text{ Pb}\}$, що локалізована у позиції 12a. На експериментальному етапі підтверджено існування тернарних фаз та з'ясовано, що в квазіпотрійній системі виникають квазібінарні рівноваги $Y_2S_3 - La_2PbS_4$ та $Y_2PbS_4 - La_2PbS_4$. Широка двофазна область $Y_2S_3 - La_2PbS_4$ обумовлена існуванням твердого розчину $La_{2+2,3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0 \div 0,69$). За результатами комплексу проведених досліджень побудовано ізотермічний переріз, який презентує експериментальний етап проведених досліджень. Зйомка дифрактограм порошкоподібних зразків проводилася за кімнатної температури на ДРОН-4-13. Кристалічна структура була проаналізована за допомогою пакету програм WINCSD (Версія 2016 р.)

Ключові слова: кристалічна структура, координаційне оточення, ізотермічний переріз, квазібінарну рівновагу.

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

Oleksandr SMITIUKH

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

ORCID: 0000-0003-1632-5849

To cite this article: Marchuk, O. & Smitiukh, O. (2021). Analiz krystalichnykh struktur vykhidnykh faz kvazipotriinoi systemy $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$ [Analysis of crystal structures of the output phases of the quasiternary $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$ system]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 1, 13–25, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-3>

**ANALYSIS OF CRYSTAL STRUCTURES OF THE OUTPUT PHASES
OF THE QUASITERNARY $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$ SYSTEM**

The articles present a theoretical and experimental approach to the study of the quasi-ternary $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$ system. The synthesis of the initial samples of the systems was carried out using solid-phase reactions in vacuum quartz

ampoules at a residual pressure of 10^{-2} . The maximum synthesis temperature is 1323 K. Analysis of the initial components of the quasi-ternary $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$ system indicates may be components of the studied quasi-ternary system. Their crystal structure is described by an octahedral filling. The ternary Y_2PbS_4 phases – $Cmc2_1$ ($a = 7.9301 \text{ \AA}$; $b = 28.6966 \text{ \AA}$; $c = 12.0511 \text{ \AA}$), $La_2PbS_4 - I\bar{4}3d$ ($a = 8.767 \text{ \AA}$) are determined by the base concentration and the volume-centered cell, respectively. A mobile decrease in the amount of cationic composition leads to an increase in the elementary cell parameters and at the same time the Y and Pb atoms occupy separate positions in the structure, and the La and Pb atoms form a mixture of $\{0.667 \text{ La} + 0.333 \text{ Pb}\}$, which is localized at site 12a. At the experimental stage, the existence of ternary phases was confirmed and it was determined that quasi-binary equilibria $Y_2S_3 - La_2PbS_4$ and $Y_2PbS_4 - La_2PbS_4$ are carried out in the quasi-triple system. The wide two-phase region $Y_2S_3 - La_2PbS_4$ is due to the existence of a solid solution of $La_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0 \div 0.69$). Based on the results of a set of studies, an isothermal section was constructed, which conducts experimental research activities. The diffraction pattern of powder samples was taken at room temperature on DRON-4-13. The crystal structure was analyzed using the WINCSD software package (Version 2016).

Key words: crystalline structure, coordinate setting, isothermal section, quasi-binary section.

Дослідження квазіпотрійних систем – це фундаментальне формування теоретичного та експериментального базису для полегшення пошуку нових перспективних матеріалів. Кристалічна структура сполук складає чималу частину усіх фундаментальних досліджень. Розуміючи просторове розміщення атомів, створюємо цілісну картину розподілу заряду по структурі, знаходимо відповідь на питання щільності, формування різноманітних дефектів та включень, що в свою чергу вносять значний вплив на сукупну палітру хімічних та фізичних властивостей. Варто зазначити, що халькогенідні фази в цілому характеризуються ковалентною природою міжатомних зв'язків, і можуть бути отримані і в аморфному, і в кристалічному стані. Насамперед вони цікаві з точки зору напівпровідності, оскільки ширина забороненої зони коливається в межах 1-3 eV. Вони особливі за своєю функціональністю, характеризуються оптичними, електричними та тепловими показниками. Їх нецентросиметричні структури цікаві для інфрачервоної та нелінійної оптики. [1-10].

Аналіз кристалічної структури фаз, що є вихідними для квазіпотрійної системи $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$ дозволить сформувати цілісну картину експериментального та теоретичного підходу для подальшого їх практичного використання. Деякі напрацювання з точки зору експерименту уже проведені в попередньому дослідженні [11]. Наразі важливо описати теоретичний базис кристалічної структури вихідних фаз. Вихідні фази мають евтектичний тип плавлення.

Діаграма стану системи Y – S не побудована. Експериментально підтверджено, що за умов проведення експерименту (770 K) вихідні фази кристалізуються в наступних просторових групах: $PbS - Fm\bar{3}m$ ($a = 5.9297 \text{ \AA}$) [14], $Y_2S_3 - P2_1/m$ ($a = 17.5333 \text{ \AA}$; $b = 4.0107 \text{ \AA}$; $c = 1.01736 \text{ \AA}$; $\beta = 98.601^\circ$) [15], $La_2S_3 - Pnma$ ($a = 7.66 \text{ \AA}$; $b = 4.22 \text{ \AA}$; $c = 15.95 \text{ \AA}$) [16], $Y_2PbS_4 - Cmc2_1$ ($a = 7.9301 \text{ \AA}$; $b = 28.6966 \text{ \AA}$; $c = 12.0511 \text{ \AA}$) [17], $La_2PbS_4 - I\bar{4}3d$ ($a = 8.767 \text{ \AA}$) [18].

Первинний аналіз кристалічної структури вказує на те, що між вихідними фазами малоімовірно утворення твердих розчинів, окрім фази La_2PbS_4 , на основі якої існує твердий

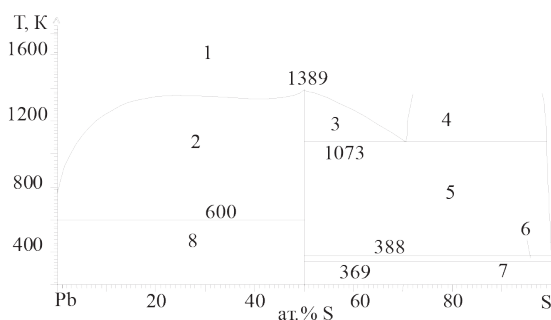


Рис. 1. Діаграма стану системи: Pb – S [12]: 1 – L, 2 – L + PbS, 3 – L + PbS, 4 – $L_1 + L_2$, 5 – L + PbS, 6 – PbS + β -S, 7 – PbS + α -S, 8 – Pb + PbS

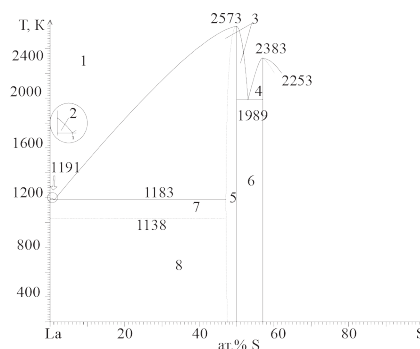
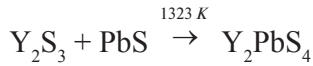


Рис. 2. Діаграма стану системи La – S [13]: 1 – L, 2 – L + La, 3 – L + δ -LaS, 4 – L + La_2S_3 , 5 – δ -LaS, 6 – δ -LaS + La_2S_3 , 7 – γ -La + δ -LaS, 8 – β -La + δ -LaS.

розчин $\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0 \div 0,69$). Для більш детального аналізу кристалічної структури наведемо проєкції їх елементарних комірок, у яких включено координаційне оточення для катіонів.

Тернарна фаза Y_2PbS_4 утворюється на перерізі $\text{Y}_2\text{S}_3 - \text{PbS}$. Вихідні фази характеризуються октаедричним просторовим наповненням. Після проведення твердофазної хімічної реакції (синтез проводився у вакуумованих кварцевих ампулах до залишкового тиску 10^{-2} Па):



Синтезована фаза має також октаедричне наповнення навколо атомів катіонів. В порів-

нянні з вихідними фазами комірka сполуки Y_2PbS_4 трансформована у базисно центровану і має значно вищі параметри елементарної комірки. Насамперед це пояснюється включенням у формульний склад фази атомів з різними атомними радіусами. Атомний радіус $\text{Pb} = 1.47 \text{ \AA}$, $r(\text{Pb}^{+2}) = 1.26 \text{ \AA}$, $r(\text{Ge}) = 1.22 \text{ \AA}$, $r(\text{Ge}^{+4}) = 0.44 \text{ \AA}$.

Тернарна фаза La_2PbS_4 утворюється на перерізі $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{PbS}$. Вихідна фаза PbS описується октаедричним наповненням. Це зрозуміло з тих міркувань, що для атомів Pb характерним є координаційне число, що є рівним 6. А от координаційне оточення атомів Лантану

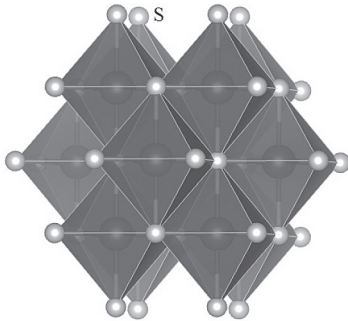


Рис. 3. Укладка катіонних багатогранників у структурі PbS

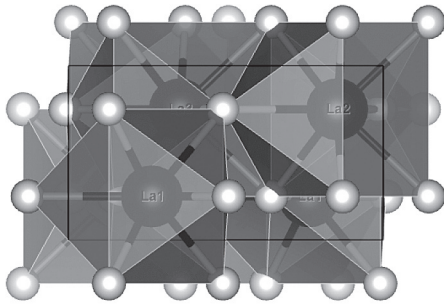


Рис. 5. Укладка катіонних багатогранників у структурі La_2S_3

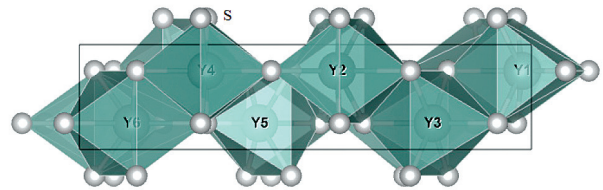


Рис. 4. Укладка катіонних багатогранників у структурі Y_2S_3

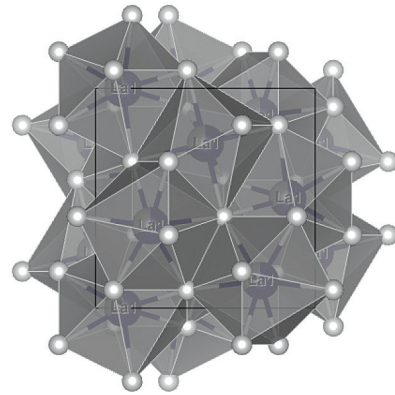


Рис. 6. Укладка катіонних багатогранників у структурі La_2PbS_4

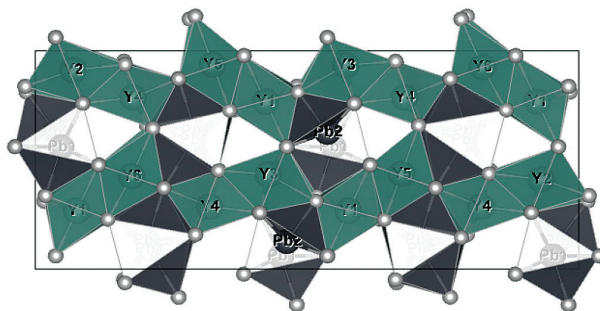


Рис. 7. Укладка катіонних багатогранників у структурі Y_2PbS_4

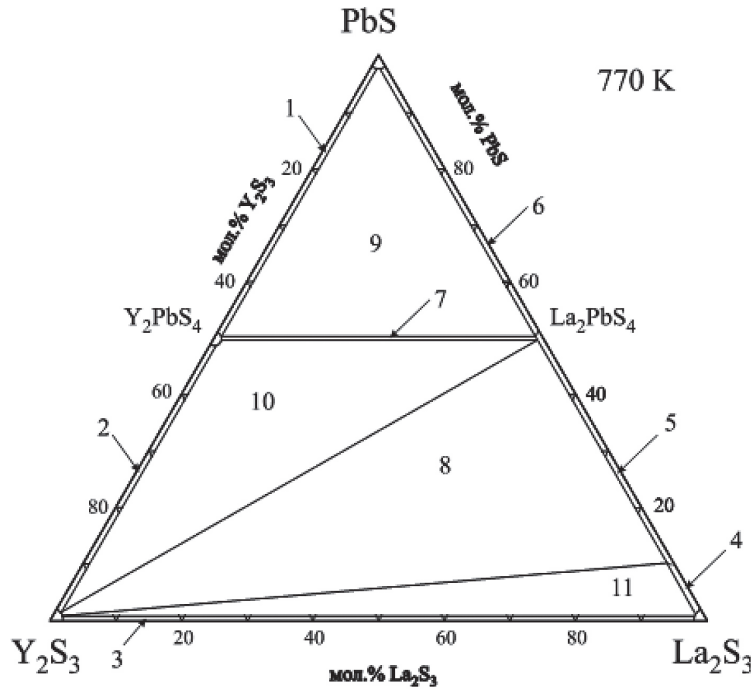
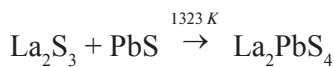


Рис. 8. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$:
1 – $PbS + Y_2PbS_4$; **2** – $Y_2S_3 + Y_2PbS_4$; **3** – $Y_2S_3 + La_2S_3$;
4 – $La_2S_3 + La_{2,57}Pb_{0,14}S_4$;
5 – $La_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0 - 0,86$); **6** – $PbS + La_2PbS_4$;
7 – $Y_2PbS_4 + La_2PbS_4$; **8** – $Y_2S_3 + La_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0 - 0,86$);
9 – $PbS + Y_2PbS_4 + La_2PbS_4$; **10** – $Y_2S_3 + Y_2PbS_4 + La_2PbS_4$;
11 – $Y_2S_3 + La_2S_3 + La_{2,57}Pb_{0,14}S_4$

у структурі сполуки La_2S_3 зростає до 8 і описується тригональною призмою з двома додатковими атомами. Сполука La_2PbS_4 отримується проведенням твердо фазного синтезу за температури 1323 K:



Структура тернарної фази описується об'ємноцентрованою елементарною коміркою в кубічній сингонії. Окрім того, у позиції 12a локалізована суміш атомів Pb і La {0.667 La + 0.333 Pb}. Координаційне число зростає до

9 і описується тригональною призмою з трьома додатковими атомами.

Комплекс проведених експериментальних досліджень дозволив побудувати ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$ за температури 770 K.

Існування тетрарних сполук не виявлено. Встановлено, що системи $Y_2S_3 - La_2PbS_4$ та $Y_2PbS_4 - La_2PbS_4$ є квазі-бінарними. Широка двофазна область $Y_2S_3 - La_2PbS_4$ (поле 12) обумовлена існуванням твердого розчину $La_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0 \div 0,69$; поле 5).

ЛІТЕРАТУРА:

1. Kuomoto K., Mori T. Thermoelectric nanomaterials: Materials Design and Applications. Berlin: Springer. 2013. Vol. 182.
2. Quansheng Guo, Jean-Baptiste Vaney, Raymond Virtudazo, Ryunosuke inami, Yuichi Michiue, Yoko Yamabe-Mitarai, and Takao Mori. Thermoelectric roperties of Variants of $Cu_4Mn_2Te_4$ with Spinel-Related Structure. *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57. P. 5258–5266.
3. G. Jeffrey Snyder T. Caillat J.-P. Fleurial. *Mat Res Innovat* (2001) 5:67–73 Thermoelectric Properties of Chalcogenides with the Spinel Structure. *Mat Res Innovat.* 2001. 5: 67–73.

4. Wei Hu, Ni Qin, Guangheng Wu, Yanting Lin, Shuwei Li, and Dinghua Bao. Opportunity of Spinel Ferrite Materials in Nonvolatile Memory Device Applications Based on Their Resistive Switching Performances. 2012. 134(36). P. 14658–14661.
5. K. Jin, G. He, X. Zhang, S. Maruyama, S. Yasui, R. Suchoski, J. Shin, Y. Jiang, H. S. Yu, J. Yuan, L. Shan, F. V. Kusmartsev, R. L. Greene, I. Takeuchi. Anomalous magnetoresistance in the spinel superconductor LiTi_2O_4 . *Nat. Commun.* 2015. 6: 7183.
6. Lu Zou, Xu Xiang, Min Wei, Feng Li*, and David G. Evans. Single-Crystalline ZnGa_2O_4 Spinel Phosphor via a Single-Source Inorganic Precursor Route. *Inorg. Chem.* 2008. 47(4). P.1361–1369.
7. Charles Gervas, Malik Dilshad Khan, Chunyang Zhang, Chen Zhao, Ram K Gupta, Emanuela Carleschi, Bryan P Doyle, Neerish Revaprasadu. Effect of cationic disorder on the energy generation and energy storage applications of $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{S}_4$ thiospinel. *RSC adv.* 2018. 8(42). P. 24049–24058.
8. Allison Wustrow, Baris Key, Patrick J Phillips, Niya Sa, Andrew S Lipton, Robert F Klie, John T Vaughey, Kenneth R Poeppelmeier. Synthesis and Characterization of MgCr_2S_4 . *Inorg Chem.* 2018. 57(14). P. 8634–8638.
9. Yudong Lang, Lin Pan, Changchun Chen, and Yifeng Wang. Thermoelectric Properties of Thiospinel-Type CuCo_2S_4 . *Journal of Electronic Materials.* 2019. Vol. 48. P. 4179–4187.
10. Cédric Bourgès, Ventrapati Pavan Kumar, Hiroki Nagai, Yuzuru Miyazaki, Bernard Raveau, Emmanuel Guilmeau. Role of cobalt for titanium substitution on the thermoelectric properties of the thiospinel CuTi_2S_4 . *Journal of Alloys and Compounds.* 2019. Vol. 781. P. 1169–1174.
11. Олексюк І.Д., Смітюх О.В., Марчук О.В., Гулай Л.Д. Система $\text{PbS}-\text{Y}_2\text{S}_3-\text{La}_2\text{S}_3$ за температури 770 К. Актуальні проблеми фундаментальних наук: матеріали I Міжнар. наук. конф. Луцьк : Вежа – Друк. 2015. С. 260–263.
12. Sharma R.C., Lin J.C., Chang Y.A. Metall. Trans. Data Base of Diagrams. *Inst. of Chem. Materials Problems.* 1999. V. 237. P.
13. Franzen H.F., Massalski T.B., Okamoto H. La – S (Lanthanum-Sulfur). Binary Alloy Phase Diagrams. Materials Park, Ohio: ASM International. 1990. V. 3. P. 2418–2421.
14. Noda Y., Masumoto K., Ohba S. Temperature Dependence of Atomic Thermal Parameters of Lead Chalcogenides, PbS , PbSe and PbTe . *Acta Cryst.* 1987. V. 43. P. 1443–1445.
15. Schleid Th. Crystal structure of $\text{D-Y}_2\text{S}_3$ and Y_2OS_2 . *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1992. V. 29. P. 1015–1028.
16. Basancon P., Adolphe C., Flahaut J., Laruelle P. Sur les varietes alpha et beta des sulfures L_2S_3 des terres rares. *Materials Research Bulletin.* 1969. V. 4. P. 227–238.
17. Gulay L. D., Daszkiewicz M., Shemet V. Ya. Crystal structure of the R_2PbS_4 ($\text{R} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ and Tm) compounds and a comparison with the crystal structures of other rare-earth lead chalcogenides. Wrocław: 50 Polish Crystallographic Meeting, 26-28 VI 2008: *Collected Abstracts.* 2008. P. 63.
18. Patrie M., Pardo P. Systemes $\text{L}_2\text{X}_3 - \text{PbX}$ ($\text{L} = \text{lanthanides}$, $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). *Bulletin de la Societe Chimique de France.* 1969. V. 11. P. 3832-3834.

REFERENCES:

1. Kuomoto, K., Mori, T. (2013). Thermoelectric nanomaterials: Materials Design and Applications. Berlin: Springer. (Vol. 182) [in English].
2. Quansheng Guo, Jean-Baptiste Vaney, Raymond Virtudazo, Ryunosuke Inami, Yuichi Michiue, Yoko Yamabe-Mitarai, and Takao Mori (2018). Thermoelectric properties of Variants of $\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Te}_4$ with Spinel-Related Structure. *Inorg. Chem.* 57, 5258–5266. [in English].
3. G. Jeffrey Snyder T. Caillat J.-P. Fleurial. *Mat Res Innovat* (2001) 5: 67–73 Thermoelectric Properties of Chalcogenides with the Spinel Structure. *Mat Res Innovat*, 2001, 5: 67–73 [in English].
4. Wei Hu, Ni Qin, Guangheng Wu, Yanting Lin, Shuwei Li, and Dinghua Bao (2012). Opportunity of Spinel Ferrite Materials in Nonvolatile Memory Device Applications Based on Their Resistive Switching Performances. 134(36), 14658–14661 [in English].
5. Jin K., He G., Zhang X., Maruyama S., Yasui S., Suchoski R., Shin J., Jiang Y., Yu H. S., Yuan J., Shan L., Kusmartsev F.V., Greene R.L., Takeuchi I. (2015). Anomalous magnetoresistance in the spinel superconductor LiTi_2O_4 . *Nat. Commun.*, 6: 7183 [in English].
6. Lu Zou, Xu Xiang, Min Wei, Feng Li, and David G. Evans. (2008). Single-Crystalline ZnGa_2O_4 Spinel Phosphor via a Single-Source Inorganic Precursor Route. *Inorg. Chem.* 47(4), 1361–1369 [in English].
7. Charles Gervas, Malik Dilshad Khan, Chunyang Zhang, Chen Zhao, Ram K Gupta, Emanuela Carleschi, Bryan P Doyle, Neerish Revaprasadu (2018). Effect of cationic disorder on the energy generation and energy storage applications of $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{S}_4$ thiospinel. *RSC adv.* 8(42), 24049-24058 [in English].
8. Allison Wustrow, Baris Key, Patrick J Phillips, Niya Sa, Andrew S Lipton, Robert F Klie, John T Vaughey, Kenneth R Poeppelmeier (2018). Synthesis and Characterization of MgCr_2S_4 . *Inorg Chem.* 57(14), 8634-8638. [in English].

9. Yudong Lang, Lin Pan, Changchun Chen, and Yifeng Wang (2019) Thermoelectric Properties of Thiospinel-Type CuCo_2S_4 . *Journal of Electronic Materials*, 48, 4179–4187. [in English].
10. Cédric Bourgès, Ventrapati Pavan Kumar, Hiroki Nagai, Yuzuru Miyazaki, Bernard Raveau, Emmanuel Guilmeau (2019). Role of cobalt for titanium substitution on the thermoelectric properties of the thiospinel CuTi_2S_4 . *Journal of Alloys and Compounds*, 781, 1169–1174 [in English].
11. Oleksejuk, I.D., Smitiukh, O.V., Marchuk, O.V., Hulai, L.D. (2015). *Systema PbS – Y₂S₃ – La₂S₃ za temperatury 770 K. Aktualni problemy fundamentalnykh nauk: materialy I Mizhnar. nauk. konf. [PbS – Y₂S₃ – La₂S₃ system for temperatures 770 K. Actual problems of basic sciences: materials I International. Science. Conf].* Lutsk: Vezha – Druk. 260–263 [In Ukrainian]
12. Sharma, R.C., Lin, J.C., Chang, Y.A. (1999). Metall. Trans. Data Base of Diagrams. *Inst. of Chem. Materials Problems*. V. 237 [in English].
13. Franzen, H.F., Massalski, T.B., Okamoto, H. La – S (Lanthanum-Sulfur). (1990). Binary Alloy Phase Diagrams. Materials Park, Ohio: ASM International, 3, 2418–2421. [in English].
14. Noda, Y., Masumoto, K., Ohba, S. (1987). Temperature Dependence of Atomic Thermal Parameters of Lead Chalcogenides, PbS, PbSe and PbTe. *Acta Cryst*, 43, 1443–1445 [in English].
15. Schleid Th. (1992). Crystal structurei of D-Y₂S₃ and Y₂OS₂. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 29, 1015–1028 [in English].
16. Basancon P., Adolphe C., Flahaut J., Laruelle P. (1969). Sur les varietes alpha et beta des sulfures L₂S₃ des terres rares. *Materials Research Bulletin*, 4, 227–238 [in French].
17. Gulay, L.D., Daszkiewicz, M., Shemet, V.Ya. (2008). Crystal structure of the R₂PbS₄ (R = Y, Dy, Ho, Er and Tm) compounds and a comparison with the crystal structures of other rare-earth lead chalcogenides. Wroclaw: 50 Polish Crystallographic Meeting, 26–28 VI 2008: *Collected Abstracts*, 63 [in English].
18. Patrie, M., Pardo, P. (1969). Systemes, L₂X₃ – PbX (L = lanthanides, X= S, Se, Te). *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 11, 3832–3834 [in English].