

УДК 546.548.232.6:546.[655+663+681]22

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-3>**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 $Ce_{1.5}Tb_{1.5}Ga_{1.67}S_7$. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 4, 31–37, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-3>

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА $Ce_{1.5}Tb_{1.5}Ga_{1.67}S_7$

В роботі представлено результати дослідження кристалічної структури $Ce_{1.5}Tb_{1.5}Ga_{1.67}S_7$ як перспективного матеріалу, що прогнозовано може володіти цікавими нелінійно-оптичними властивостями. Синтез зразка стехіометричного складу $Ce_{1.5}Tb_{1.5}Ga_{1.67}S_7$ загальною масою 0.8 г, отримано сплавленням простих речовин у вакуумованому кварцевому контейнері до залишкового тиску 10^{-2} Па за максимальної температури синтезу 1100°C . Кристалічна структура $Ce_{1.5}Tb_{1.5}Ga_{1.67}S_7$ ($a = 10.0316(4)$ Å, $c = 6.0640(4)$ Å, $V = 528.48(6)$ Å³, $R_1 = 0.0498$, $R_p = 0.1553$) вивчена рентгенівським методом порошку. Встановлено приналежність структури синтезованого сульфїду до гексагональної сингонії (структурний тип La_3CuSiS_7 , просторова група $R\bar{3}_m$; символ Пірсона hP24). Сульфїд $Ce_{1.5}Tb_{1.5}Ga_{1.67}S_7$ синтезований на основі $La_3Ga_{1.67}S_7$ шляхом заміщення атомів лантану в правильній системі точок бс атомами статистичної суміші M ($0.5\text{Ce} + 0.5\text{Tb}$). Елементний склад зразка $Ce_{1.5}Tb_{1.5}Ga_{1.67}S_7$ (Ce: $7.56 \pm 1.34\%$; Tb: $16.82 \pm 3.18\%$; Ga: $15.93 \pm 1.44\%$; S: $59.70 \pm 3.07\%$) підтверджено EDAX-аналізом. У структурі дослідженого тетрарного сульфїду атоми статистичної суміші M ($0.5\text{Ce} + 0.5\text{Tb}$) локалізовані в ПСТ 6с і разом з атомами сульфуру формують тригональні призми, що мають один додатковий атом $[M_3S_1_3S_2_1S_3]$. Тригональні призми утворюють “блоки” $3[M_7S]$. У цих “блоках” тригональні призми між собою з’єднані ребрами. Из-за незначного індексу спотворення (розрахований за довжинами зв’язків) ефективно координаційне число атомів статистичної суміші M ($0.5\text{Ce} + 0.5\text{Tb}$) становить 6.84. Атоми Ga1 (заповнення 0.667), що сконцентровані в ПСТ 2а, формують октаедри $[Ga1_6S]$. Ці октаедри між собою з’єднані гранями та в напрямку осі с утворюють колони. Введення у структуру $La_3Ga_{1.67}S_7$ атомів статистичної суміші спричинює значне спотворення октаедрів $[Ga1_6S]$. В ПСТ 2b атоми Ga2 оточені чотирма атомами сульфуру $[Ga2_3S_2_1S_3]$. Незначний індекс спотворення (0.017 (розрахований за довжинами зв’язків)) тетраедрів свідчить про їх високу симетричність (ефективно координаційне число рівне 3.93).

Ключові слова: кристалічна структура, рідкісноземельні елементи, 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 $Ce_{1.5}Tb_{1.5}Ga_{1.67}S_7$. [The crystal structure of $Ce_{1.5}Tb_{1.5}Ga_{1.67}S_7$]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 4, 31–37, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-3>

THE CRYSTAL STRUCTURE OF $Ce_{1.5}Tb_{1.5}Ga_{1.67}S_7$

The paper presents the results of the investigation of the crystal structure of $Ce_{1.5}Tb_{1.5}Ga_{1.67}S_7$ as a promising material, which is predicted to have interesting nonlinear optical properties. The synthesis of a sample of stoichiometric composition $Ce_{1.5}Tb_{1.5}Ga_{1.67}S_7$ with a total weight 0.8 g, was obtained by fusing simple substances in vacuumed quartz container to a residual pressure of 10^{-2} Pa at a maximum synthesis temperature of 1100 °C. The crystal structure of $Ce_{1.5}Tb_{1.5}Ga_{1.67}S_7$ sulfide ($a = 10.0316(4)$ Å, $c = 6.0640(4)$ Å, $V = 528.48(6)$ Å³, $R_1 = 0.0498$, $R_p = 0.1553$) was studied by the X-ray powder method. It was established that the structure of the synthesized sulfide belongs to the hexagonal symmetry (La_3CuSiS_7 structural type, SG $P6_3$; Pearson code hP24). The $Ce_{1.5}Tb_{1.5}Ga_{1.67}S_7$ is synthesized on the basis of $La_3Ga_{1.67}S_7$ sulfide by replacement of lanthanum atoms in the site 6c by atoms of statistical mixture M (0.5 Ce + 0.5 Tb). The elemental composition of the $Ce_{1.5}Tb_{1.5}Ga_{1.67}S_7$ (Ce: 7.56 ± 1.34 %; Tb: 16.82 ± 3.18 %; Ga: 15.93 ± 1.44 %; S: 59.70 ± 3.07 %) was confirmed by EDAX analysis. In the structure of the investigated quaternary sulfide, atoms of the of statistical mixture M (0.5 Ce + 0.5 Tb) are localized in site 6c and, together with sulfur atoms, form trigonal prisms with one additional atom [$M 3S_1 3S_2 1S_3$]. Trigonal prisms form “blocks” of $3[M 7S]$. In these “blocks” trigonal prisms are connected to each other by ribs. The effective coordination number of atoms of the statistical mixture M (0.5 Ce + 0.5 Tb) is 6.84 due to the insignificant distortion index (calculated from bond lengths). The Ga1 (0.667) atoms, concentrated in site 2a, form octahedra [$Ga1 6S_1$]. These octahedra are interconnected by faces and form columns in the direction of the c axis. The introduction of statistical mixture atoms into the structure of the $La_3Ga_{1.67}S_7$ causes significant distortion of [$Ga1 6S_1$] octahedra. In site 2b, Ga2 atoms are surrounded by four sulfur atoms [$Ga2 3S_2 1S_3$]. The insignificant distortion index (0.017 (calculated from the bond lengths)) of the tetrahedra indicates their high symmetry (the effective coordination number is 3.93).

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

Актуальність проблеми та аналіз останніх досліджень і публікацій. Пошук, синтез та дослідження структури нових багатокомпонентних халькогенідів, що містять у своєму складі атоми різної природи є одним з основних напрямків сучасного напівпровідникового матеріалознавства (Celania, Mudring, 2019;

Shi, et al., 2021). Серед таких об'єктів значний інтерес викликають халькогеніди рідкісноземельних металів унаслідок своїх термічних (Tritt, 2005), електричних (Kolobov, Tominaga, 2012), напівпровідникових (Si, et al., 2016), магнітних (Spaldin, 2010, p. 14-21) та оптичних властивостей (Eggleton, et al. 2011). Значної

уваги заслуговують багатоконпонентні халькогеніди, до кристалічної ґратки яких входять декілька різних рідкісноземельних елементів (Ivashchenko, et al., 2016; Смітюх та інші, 2017, Smitiukh, et al., 2018; Мельничук, та інші, 2020).

У роботі представлено результати дослідження кристалічної структури тернарного сульфїду $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$ (СТ $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$) рентгенівським методом порошку, що кристалізується в примітивній комірці гексагональної сингонії. Сполуки цього структурного типу являють значний інтерес як потенційні магнітні матеріали, композити для нелінійної оптики та матеріали іонної провідності (Guo, et al., 2009; Poduska, et al., 2002; Daszkiewicz, Gulay, 2012).

Мета дослідження. Метою представленої роботи є вивчення кристалічної структури халькогенїду $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$, як перспективного матеріалу для нелінійної оптики.

Експериментальна частина. Синтез сплаву, загальною масою 0.8 грам, для дослідження кристалічної структури халькогенїду $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$ проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99.99 ваг. % в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Синтез здійснювали у вакуумованому до залишкового тиску (10^{-2} Па) кварцевому контейнері згідно технологічного режиму: нагрів до температури 700 °C зі швидкістю 40 °C/год; витримка за температури 700 °C (10 годин); 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 за кімнатної температури без розгерметизації.

Розрахунок основних параметрів структури $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$ проводили за дифрактограмою, що була отримана в межах $2\Theta = 10 - 100^\circ$ на рентгенівській установці ДРОН 4-13 з параметрами зйомки: $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання; крок сканування – $0,02^\circ$, експозиція у кожній точці – 20 с. Розрахунок кристалічної структури для $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$ проведено методом Рїтвельда (пакет програм WinCSD) (Grin, Akselrud, 2014). Візуалізацію кристалічної структури виконано за допомогою програми VESTA (Momma, Izumi, 2011).

Обговорення результатів. Зразок стехіометричного складу $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$ синтезували на основі халькогенїду $\text{La}_3\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$ (Patrie, Guittard, 1969) шляхом заміщення атомів лантану в ПСТ 6с атомами статистичної суміші М (0.5 Ce + 0.5 Tb).

Кристалічну структуру тетрарного халькогенїду $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$ вивчено рентгенівським методом порошку. Аналіз індексів hkl рефлексів та їх інтенсивностей вказав на приналежність структури синтезованого халькогенїду до структурного типу $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ (Guittard, Julien-Rouzol, 1972) (ПГ $P6_3$). У таблиці 1 наведено умови проведеного експерименту та кристалографічні характеристики структури халькогенїду $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$. Уточнення координат

Таблиця 1

Результати розрахунку кристалічної структури сульфїду $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$

Просторова група	$P6_3$ (173)
a , (Å); c , (Å)	10.0316(4); 6.0640(4)
Об'єм комірки (Å ³)	528.48(6)
Кількість атомів в комірці	23.3
Густина (обрахована) (г/см ³)	4.9591(6)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	1095.48
Випромінювання і довжина хвилі (Å)	Cu 1.54185
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	WinCSD
Кількість атомних позицій	6
Кількість вільних параметрів	13
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	100.02; 0.497
R_I	0.0498
R_p	0.1553
Фактор шкали	0.24540(1)

нат та ізотропних теплових параметрів атомів (таблиця 2) привело до задовільних значень фактора розбіжності. Експериментальна, теоретична та різницева між ними дифрактограми халькогеніду $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$ при цих параметрах атомів представлена на рисунку 1.

Елементарну комірку та координаційні поліедри для M, Ga1 і Ga2 у структурі синтезованого сульфіду зображено на рисунку 2.

Кристалічна структура синтезованого халькогеніду сформована тригональними призмами $[\text{M} 3\text{S}_1 3\text{S}_2 1\text{S}_3]$. Атоми статистичної суміші, заселяючи ПСТ $6c$, координують навколо себе по сім атомів сульфуру (рисунок 2). Тригональні призми утворюють “блоки” $3[\text{M} 7\text{S}]$. У цих “блоках” тригональні призми між собою з’єднані ребрами. Із-за незначного індексу спотворення (розрахова-

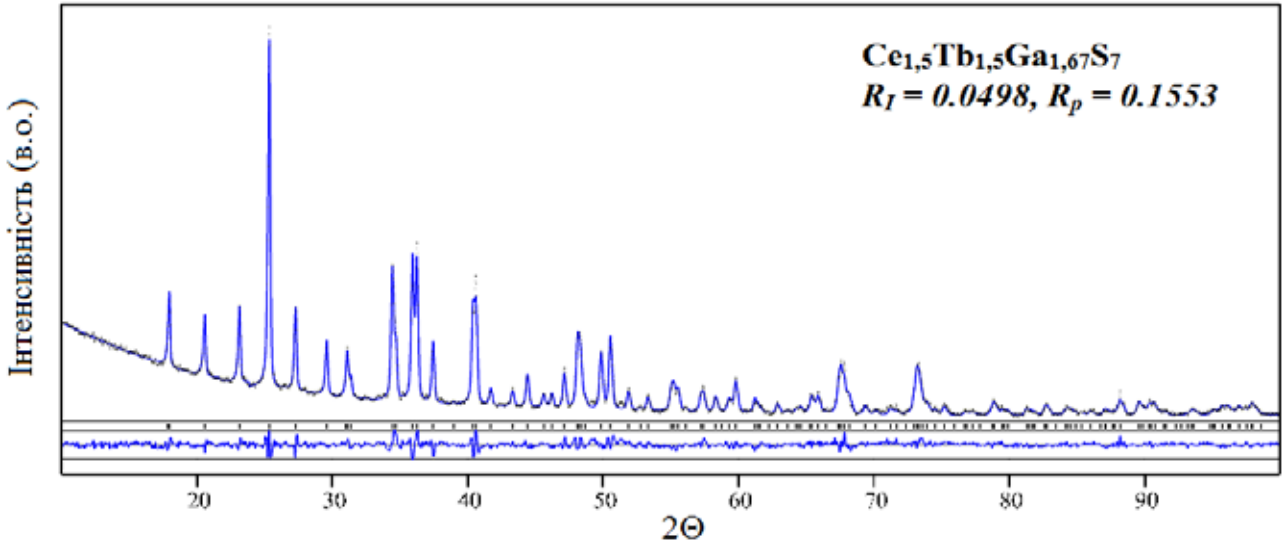


Рис. 1. Експериментальна і теоретична дифрактограми сульфіду $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$ та їх різницева

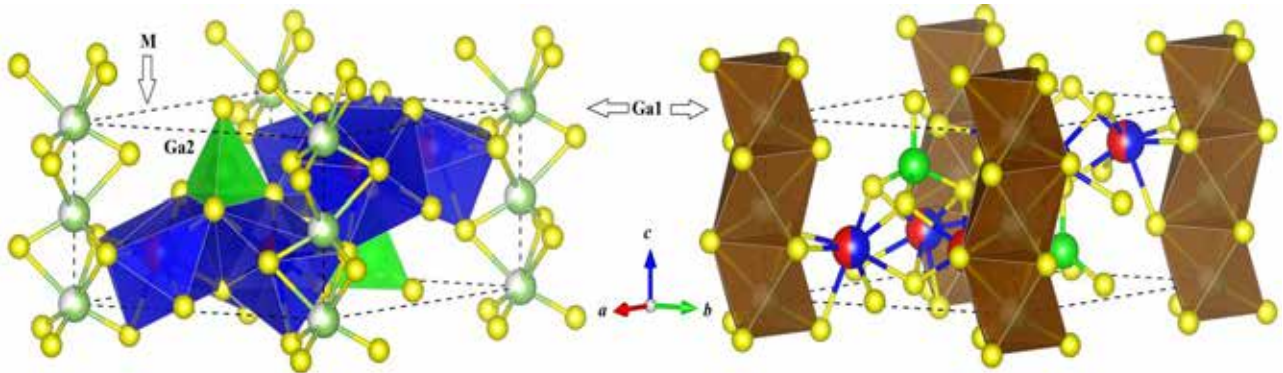


Рис. 2. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів M, Ga1 та Ga2 у структурі $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри теплових коливань атомів у структурі $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$

Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}} \times 10^2 (\text{Å}^2)$
M	$6c$	0.1453(1)	0.3744(1)	0.2368(4)	1.02(2)
Ga1	$2a$	0	0	-0.0449(11)	1.30(13)
Ga2	$2b$	1/3	2/3	0.6593(5)	0.97(10)
S1	$6c$	0.0991(5)	0.2421(5)	0.7818(7)	0.92(10)
S2	$6c$	0.4179(5)	0.5193(7)	0.5064(7)	1.10(11)
S3	$2b$	1/3	2/3	0.0115(13)	0.7(2)

M – 0.5 Ce + 0.5 Tb; Ga1 – 0.667 Ga

ний за довжинами зв'язків) ефективно координаційне число атомів статистичної суміші становить 6.84.

Різниця у спотворенні призм [La 7S] (для $\text{La}_3\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$) та [M 7S] (для $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$) є незначною і складає 4.1%

Для атомів Ga1 (0.667), що займають ПСТ 2a, характерною є октаедрична координація (КЧ = 6). Октаедри [Ga1 6S] мають спільні грані та в напрямку осі *c* та утворюють колони. Варто відзначити, що заміщення атомів лантану у структурі $\text{La}_3\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$ на атоми статистичної суміші спричинює значне спотворення октаедрів [Ga1 6S].

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$ наведено у таблиці 3.

Атоми Ga2, що локалізовані в ПСТ 2b, разом із атомами сульфуру формують тетраедри

[Ga2 4S]. Ці тетраедри орієнтовані в напрямку осі *c* та ізольовані один від одного. Величини індексу спотворення (0.017 (розрахована за довжинами зв'язків)) та ефективного координаційного числа (3.93) тетраедрів [Ga2 4S] свідчить про їх високу симетричність. Параметри багатогранників у структурах $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$ та $\text{La}_3\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$ (Patrie, Guittard, 1969) наведені в таблиці 4.

Елементний склад синтезованого халькогеніду було додатково оцінено за допомогою EDAX аналізу. Розраховані ат. % елементів для $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$: Ce: 12.85, Tb: 12.85, Ga: 14.31, S: 59.98 та знайдені ат.% Ce: 7.56, Tb: 16.82, Ga: 15.93, S: 59.70. Результати представлені на рисунку 3. Видно, що результати розрахунку структури та елементний аналіз добре узгоджуються між собою.

Висновки. Вперше синтезовано, рентгенівським методом порошку вивчено та проаналізо-

Таблиця 3

Міжатомні відстані (δ , Å) та КЧ атомів у структурі $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$

Атоми		δ , Å	КЧ
M	- 1S1	2.840(5)	7
	- 1S1	2.945(5)	
	- 1S1	2.995(5)	
	- 1S2	2.854(6)	
	- 1S2	2.879(6)	
	- 1S2	3.053(6)	
	- 1S3	2.911(4)	
Ga1	- 3S1	2.365(6)	6
	- 3S1	2.888(7)	
Ga2	- 3S2	2.242(6)	4
	- 1S3	2.139(8)	

Таблиця 4

Параметри многогранників у структурах $\text{La}_3\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$ та $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$

Параметри	$\text{La}_3\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$	$\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$
Тригональна призма з одним додатковим атомом [La(M) 7S]		
Середня довжина зв'язку, Å	2.9541	2.9253
Об'єм поліедра, Å ³	35.6060	34.7155
Коефіцієнт дисторсії	0.02032	0.02118
Ефективне координаційне число	6.8536	6.8390
Октаedr [Ga1 6S]		
Середня довжина зв'язку, Å	2.7570	2.6265
Об'єм поліедра, Å ³	27.7180	23.4429
Коефіцієнт дисторсії	0.03891	0.09941
Ефективне координаційне число	5.6315	3.7857
Тетраedr [Ga2 4S]		
Середня довжина зв'язку, Å	2.2629	2.2160
Об'єм поліедра, Å ³	5.8922	5.5304
Коефіцієнт дисторсії	0.00831	0.01743
Ефективне координаційне число	3.9862	3.9304

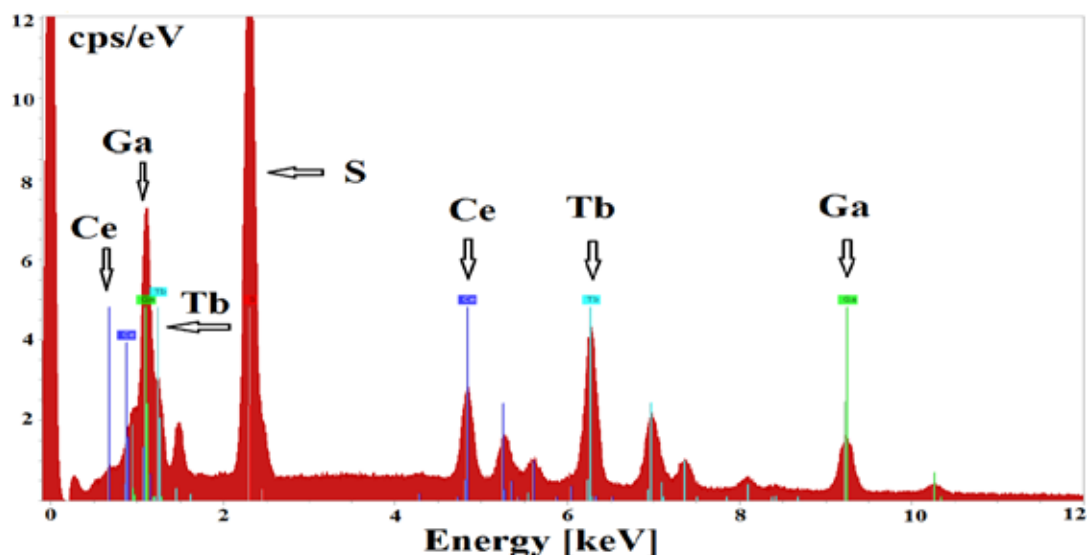


Рис. 3. EDAX спектр сульфїду $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$ (Ce: $7.56 \pm 1.34\%$; Tb: $16.82 \pm 3.18\%$; Ga: $15.93 \pm 1.44\%$; S: $59.70 \pm 3.07\%$)

вано кристалїчну структуру нового тетрагного халькогенїду $\text{Ce}_{1.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$.

На основї аналізу масиву експериментально отриманих результатїв встановлено, що цей халькогенїд кристалїзується у гексагональнїй сингонїї (СТ $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$; ПГ $P6_3$; СП $hP24$)

з параметрами елементарної комїрки: $a = 10.0316(4) \text{ \AA}$, $c = 6.0640(4) \text{ \AA}$ та $V = 528.48(6) \text{ \AA}^3$, $R_f = 0.0498$, $R_p = 0.1553$.

Елементний склад синтезованого сплаву було пїдтверджено методиками EDAX-аналїзу.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Celania Ch., Mudring A.V. Structures, properties, and potential applications of rare earth-noble metal tellurides. *J. Solid State Chem.* 2019. 274. P. 243-258. doi:10.1016/j.jssc.2019.03.009
2. Shi X.L., Zou J., Chen Z.G. Advanced Thermoelectric Design: From Materials and Structures to Devices. *Chem. Rev.* 2020. 120(15). P. 7399-7515. doi:10.1021/acs.chemrev.0c00026
3. Tritt T. Thermal Conductivity. *Physics of Solids and Liquids.* 2005. 1(4). P. 105-121. doi:10.1007/b136496
4. Kolobov A., Tominaga J. Chalcogenides: metastability and phase change phenomena. *Springer Science & Business Media.* 2012. 164. P. 284. doi:10.1007/978-3-642-44294-0
5. 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
6. Spaldin N. Magnetic Materials: Fundamentals and Applications. *Cambridge Univer. Press.* 2010. 2. P. 14-21. doi:10.1017/CBO9780511781599
7. Eggleton B., Luther-Davies B., Richardson K. Chalcogenide photonics. *Nat. Photon.* 2011. 5(3). P. 1410-148. doi:10.1038/nphoton.2011.309
8. Ivashchenko I., Danyliuk I., Gulay L., Halyan V., Tishchenko P., Oleksyuk I. The quasi-ternary system $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ and quaternary compounds of the composition $\text{La}(\text{Pr})_{1.5}\text{Tb}(\text{Y}, \text{Ho})_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$. *Chem. Met. All.* 2016. 9. P. 105-112. doi:10.30970/cma.9.0337
9. Смітюх О., Марчук О., Олексюк І., Федорчук А. Кристалїчна структура сполук $\text{Er}_{1.5}\text{La}(\text{Pr})_{1.5}\text{Si}_{1.67}\text{Se}_7$. *Наук. Вісн. Ужгород. у-ту. Сер. хїмїя.* 2017. 1(37). С. 44-47.
10. Smitiukh O., Marchuk O., Fedorchuk A., Grebenyk A. 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. P. 731-735. doi:10.1016/j.jallcom.2018.05.025
11. Мельничук Х., Смітюх О., Марчук О., Мазур Н., Юхимчук В. Структурнї дослідження халькогенїдїв $\text{Ce}_{0.5}\text{R}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ та $\text{Pr}_{1.5}\text{R}_{0.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Y}, \text{Er}$). *Наук. Вісн. Ужгород. у-ту. Сер. хїмїя.* 2020. 1(43). С. 6-15. doi:10.241444/2414-0260.2020.1.6-15
12. Guo S.P., Guo G.S., Wang M.S., Zou J.P., Xu G., Wang G.J., Huang J.S. A series of new infrared NLO and ferroelectric semiconductors, $\text{ZnY}_6\text{Si}_2\text{S}_{14}$ and $\text{Al}_{0.33-x}\text{Ln}_{3+x}\text{Si}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}$). *Inorg. Chem.* 2009. 48. P. 7059-7065. doi:10.1021/ic802443n

13. Poduska K., Disalvo F., Min K., Halasyamani P. Structure determination of $\text{La}_3\text{CuGeS}_7$ and $\text{La}_3\text{CuGeSe}_7$. *J. Alloys Compd.* 2002. 335. P. L5-L9. doi:10.1016/S0925-8388(01)01835-7
14. Daszkiewicz M., Gulay L. Pressure induced silver ion displacement $\text{La}_3\text{Ag}_{0.82}\text{SnS}_7$. *Mater. Res. Bull.* 2012. 47. P. 497-499. doi:10.1016/j.materresbull.2011.11.033
15. 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
16. 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
17. 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. P. 1136-1138.
18. Guittard M., Julien-Pouzol M. Les composés hexagonaux de type $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972. 3. P. 2207-2209.

REFERENCES:

1. Celania, Ch., Mudring, A.V. (2019). Structures, properties, and potential applications of rare earth-noble metal tellurides. *J. Solid State Chem.*, 274, 243-258. doi:10.1016/j.jssc.2019.03.009
2. Shi, X.L., Zou, J., Chen, Z.G. (2020) Advanced Thermoelectric Design: From Materials and Structures to Devices. *Chem. Rev.*, 120(15), 7399-7515. doi:10.1021/acs.chemrev.0c00026
3. Tritt, T. (2005). Thermal Conductivity. *Physics of Solids and Liquids.*, 1(4), 105-121. doi:10.1007/b136496
4. Kolobov, A., Tominaga, J. (2012) Chalcogenides: metastability and phase change phenomena. *Springer Science & Business Media*, 164, 284. doi:10.1007/978-3-642-44294-0
5. 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
6. Spaldin, N. (2010). Magnetic Materials: Fundamentals and Applications. *Cambridge Univer. Press.*, 2, 14-21. doi:10.1017/CBO9780511781599
7. Eggleton, B., Luther-Davies, B., Richardson, K. (2011). Chalcogenide photonics. *Nat. Photon.*, 5(3), 141-148. doi:10.1038/nphoton.2011.309
8. Ivashchenko, I., Danyliuk, I., Gulay, L., Halyan, V., Tishchenko, P., Olekseyuk, I. (2016) The quasi-ternary system $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ and quaternary compounds of the composition $\text{La}(\text{Pr})_{1.5}\text{Tb}(\text{Y}, \text{Ho})_{1.5}\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$. *Chem. Met. All.*, 9, 105-112. doi:10.30970/cma.9.0337
9. Smitiukh, O., Marchuk, O., Olekseyuk, I., Fedorchuk, A. (2017). Krystalichna struktura spoluk $\text{Er}_{1.5}\text{La}(\text{Pr})_{1.5}\text{Si}_{1.67}\text{Se}_7$. [The crystal structure of $\text{Er}_{1.5}\text{La}(\text{Pr})_{1.5}\text{Si}_{1.67}\text{Se}_7$ compounds]. *Nauk. Visn. Uzhhorod. u-tu. Ser. Khimiya. – Bulletin of Uzhhorod University. Chemistry series*, 1(37), 44-47 [in Ukrainian].
10. Smitiukh, O., Marchuk, O., Fedorchuk, A., Grebenyk, A. (2018) 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.*, 765, 731-735. doi:10.1016/j.jallcom.2018.05.0.25
11. Melnychuk, Kh., Smitiukh, O., Marchuk, O., Mazur, N., Yukhymchuk, V. (2020). Strukturni vlastyvoli khalkogenidiv $\text{Ce}_{0.5}\text{R}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ta $\text{Pr}_{0.5}\text{R}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Y}, \text{Er}$). [Structure investigation of chalcogenides $\text{Ce}_{0.5}\text{R}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ and $\text{Pr}_{0.5}\text{R}_{1.5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Y}, \text{Er}$) compounds]. *Nauk. Visn. Uzhhorod. u-tu. Ser. Khimiya. – Bulletin of Uzhhorod University. Chemistry series*, 1(43), 6-15 [in Ukrainian].
12. Guo, S.P., Guo, G.S., Wang, M.S., Zou, J.P., Xu, G., Wang, G.J., Huang, J.S. (2009) A series of new infrared NLO and ferroelectric semiconductors, $\text{ZnY}_6\text{Si}_2\text{S}_{14}$ and $\text{Al}_{0.33-x}\text{Ln}_{3+x}\text{Si}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}$). *Inorg. Chem.*, 48, 7059-7065. doi:10.1021/ic802443n
13. Poduska, K., Disalvo, F., Min, K., Halasyamani, P. (2002) Structure determination of $\text{La}_3\text{CuGeS}_7$ and $\text{La}_3\text{CuGeSe}_7$. *J. Alloys Compd.*, 335, L5-L9. doi:10.1016/S0925-8388(01)01835-7
14. Daszkiewicz, M., Gulay, L. (2012) Pressure induced silver ion displacement $\text{La}_3\text{Ag}_{0.82}\text{SnS}_7$. *Mater. Res. Bull.*, 47, 497-499. doi:10.1016/j.materresbull.2011.11.033
15. Grin, Y., Akselrud, L. (2014). WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.*, 47(2), 803-805. doi:10.1107/s1600576714001058
16. 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
17. Patrie, M., Guittard, M. (1969). Chimie minerale. Sur les composés du type $\text{Ce}_6\text{Al}_{10/3}\text{S}_{14}$. *C. R. Acad. Sci.*, 268, 1136-1138.
18. Guittard, M., Julien-Pouzol M. (1972). Les composés hexagonaux de type $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3, 2207-2209.