

УДК 538.911

PACS number(s): 77.84.Bw, 71.20.Eh

СТРУКТУРНІ ТИПИ РЬ-ВМІСНИХ СПОЛУК СИСТЕМ $R_2X_3-Cu_2X-PbX$ (R-РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИЙ ЕЛЕМЕНТ, X=S, Se)

Л. Гулай, І. Олексеюк

Волинський державний університет імені Лесі Українки
кафедра загальної та неорганічної хімії
проспект Волі, 13, 43009 Луцьк, Україна
e-mail: gulay@univer.lutsk.ua

Шари атомів S (Se) та вакансій структур сполук систем R_2X_3-PbX та $R_2X_3-Cu_2X-PbX$ (X=S, Se) формують деформовані найщільніші упаковки. Атоми R, Pb (R+Pb) і Cu заповнюють октаедричні, тригонально-призматичні і тетраедричні порожнечі, відповідно.

Ключові слова: халькогеніди, сполуки РЗМ, сполуки РЬ, кристалічна структура, структурний тип.

Існування сполук складу R_2PbS_4 (R=Ho, Er, Tm, Yb і Lu) та R_2PbSe_4 (R=Er, Tm, Yb і Lu) із структурою типу $CaFe_2O_4$ (просторова група $Pnma$) описано у праці [1]. Для цих сполук визначені лише параметри комірок. У дослідженні [1] також зазначено про існування сполук R_2PbSe_4 (R=Y, Dy, Ho) з невідомою структурою. Кристалічна структура сполуки Sc_2PbS_4 (структурний тип $CaFe_2O_4$, просторова група $Pnma$) досліджена у роботі [2] методами порошкової нейтронної графії. У праці [3] повторно досліджено кристалічну структуру сполуки Sc_2PbS_4 методом монокристала та досліджено кристалічну структуру нової сполуки Sc_2PbSe_4 (структурний тип $CaFe_2O_4$, просторова група $Pnma$). Є новий погляд щодо кристалічних структур сполук R_2PbSe_4 (R=Er, Tm, Yb і Lu) (структурний тип Tm_2PbSe_4 , просторова група $Pnma$) у роботах [4, 5], а також сполуки R_2PbS_4 (R=Y, Dy, Ho, Er, Tm і Yb) (структурний тип Er_2PbS_4 , просторова група $Cmc2_1$) і Lu_2PbS_4 (структурний тип Tm_2PbSe_4 , просторова група $Pnma$). Кристалічні структури нових сполук $R_6Pb_2Se_{11}$ (R=Y, Dy і Ho) (структурний тип $Y_6Pb_2Se_{11}$, просторова група $Pnma$) досліджені у праці [6]. Сполуку $Y_{4,2}Pb_{0,7}Se_7$ (структурний тип Y_5Se_7 , просторова група Cm) досліджено в роботі [7].

Сполука $LaCuPbS_3$ (структурний тип $LaCuPbS_3$, просторова група $Pnma$) виявлена у роботі [8]. У наших дослідженнях існування цієї сполуки не підтверджено. Кристалічні структури нових сполук $Y_{5+x}Cu_{1-x}Pb_{3-x}S_{11}$ ($x=0,28$), $Dy_5CuPb_3S_{11}$, $Ho_5Cu_{1+x}Pb_{3-x}S_{11}$ ($x=0,25$), $Er_5CuPb_3S_{11}$, $R_5CuPb_3Se_{11}$ (R=Er, Tm, Yb) (структурний тип $Er_5CuPb_3Se_{11}$, просторова група $Cmcm$) [9, 10], $R_{3,33}CuPb_{1,5}S_7$ (R=Y, Tb, Dy, Ho, Er і Lu) [11, 12], $Y_{3,33}CuPb_{1,5}Se_7$ [11]

(структурний тип $Y_{3,33}CuPb_{1,5}S_7$, просторова група Cm), $YCuPbS_3$ [13], $YCuPbSe_3$ [14], $RCuPbSe_3$ ($R=Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ і Lu) [15–17] (структурний тип $\beta-BaLaCuSe_3$, просторова група $Pnma$), $RCuPbS_3$ ($R=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ і Lu) (структурний тип $ErCuPbS_3$, просторова група $Cmcm$) [18], $R_{3,33}CuPb_{1,5}Se_7$ ($R=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ і Lu) (структурний тип $Lu_{3,33}CuPb_{1,5}Se_7$, просторова група Cm) [19] ми дослідили недавно.

Сполуки, які утворюються в R_2X_3-PbX та $R_2X_3-Cu_2X-PbX$ ($X=S, Se$), можна охарактеризувати так. Шари атомів S (Se) та вакансій формують деформовані найщільніші упаковки. Атоми R заповнюють октаедричні пустоти, атоми Cu – тетраедричні. У першому наближенні центровані атомами Pb чи статистичних сумішей M ($R+Pb$) багатогранники можуть бути охарактеризовані як октаедри ($5X + 1V$), де V – вакансія. Завдяки наявності вакантного шару два шари з атомів X зміщуються у напрямі цього вакантного шару і центрований атомом Pb (M) багатогранник трансформується з октаедра ($5X + 1V$) у просту тригональну призму чи тригональну призму з одним (двома) додатковими атомами ($6X, 7X, 8X$) (рис. 1).

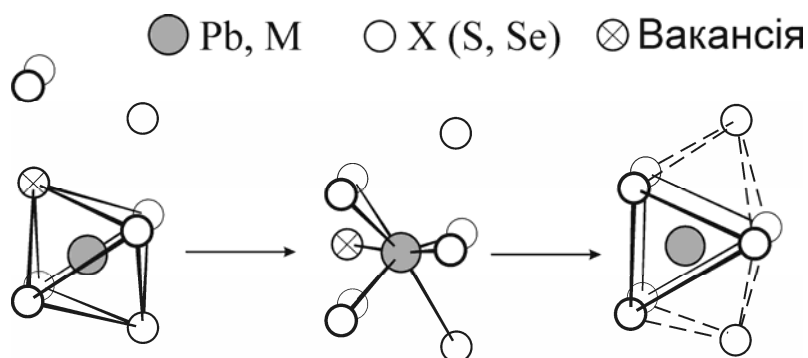


Рис. 1. Перехід від октаедра до тригональної призми

Відношення кількості атомів X до кількості вакансій дорівнює відношенню кількості положень атомів X до кількості положень катіонів з тригональнопризматичною координацією (табл. 1).

Таблиця 1

Відношення кількості атомів X до кількості вакансій в шарах гексагональної топології у структурах сполук систем R_2X_3 -PbX та R_2X_3 -Cu₂X-PbX (X=S, Se)

Сполука	Кількість атомів X: кількість вакансій
$Y_{4,2}Pb_{0,7}Se_7$ (структурний тип Y_5Se_7 , просторова група Cm)	7 : 2
$R_6Pb_2Se_{11}$ (R=Y, Dy, Ho) (структурний тип $Y_6Pb_2Se_{11}$, просторова група $Cmcm$)	11 : 3
Sc_2PbX_4 (X=S, Se) (структурний тип $CaFe_2O_4$, просторова група $Pnma$)	4 : 1
R_2PbSe_4 (R=Er, Tm, Yb, Lu) і Lu_2PbS_4 (структурний тип Tm_2PbSe_4 , просторова група $Pnma$)	4 : 1
R_2PbS_4 (R=Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) (структурний тип Er_2PbS_4 , просторова група $Cmc2_1$)	4 : 1
$R_5CuPb_3Se_{11}$ (R=Er, Tm, Yb) та $\sim R_5CuPb_3S_{11}$ (R=Y, Dy, Ho, Er) (структурний тип $Er_5CuPb_3Se_{11}$, просторова група $Cmcm$)	11 : 3
$R_{3,33}CuPb_{1,5}S_7$ (R=Y, Tb, Dy, Ho, Er, Lu) та $Y_{3,33}CuPb_{1,5}Se_7$ (структурний тип $Y_{3,33}CuPb_{1,5}S_7$, просторова група Cm)	7 : 2
$R_{3,33}CuPb_{1,5}Se_7$ (R=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) (структурний тип $Lu_{3,33}CuPb_{1,5}Se_7$, просторова група Cm)	7 : 2
$RCuPbS_3$ (R=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) (структурний тип $ErCuPbS_3$, просторова група $Cmcm$)	3 : 1
$YCuPbS_3$ та $RCuPbSe_3$ (R=Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) (структурний тип β -BaLaCuSe ₃ , просторова група $Pnma$)	3 : 1

Взаємозв'язок кристалічних структур сполук систем R_2X_3 -PbX (X=S, Se) показано на рис. 2. Кристалічна структура сполуки Tm_2PbSe_4 може бути отримана шляхом розщеплення положень Pb сполуки Sc_2PbS_4 . Елементарна комірка сполуки Er_2PbS_4 може бути отримана шляхом подвоєння двох періодів комірки сполук Sc_2PbS_4 чи Tm_2PbSe_4 . Водночас кристалічна структура сполуки $Y_6Pb_2Se_{11}$ може бути побудована із фрагментів сполук $Y_{4,2}Pb_{0,7}Se_7$ і Sc_2PbS_4 (Tm_2PbSe_4 , Er_2PbS_4).

Елементарна комірка структури сполук $R_5CuPb_3Se_{11}$ може бути повністю побудована із фрагментів структур сполук $R_{3,33}CuPb_{1,5}Se_7$ і R_2PbSe_4 (рис. 3).

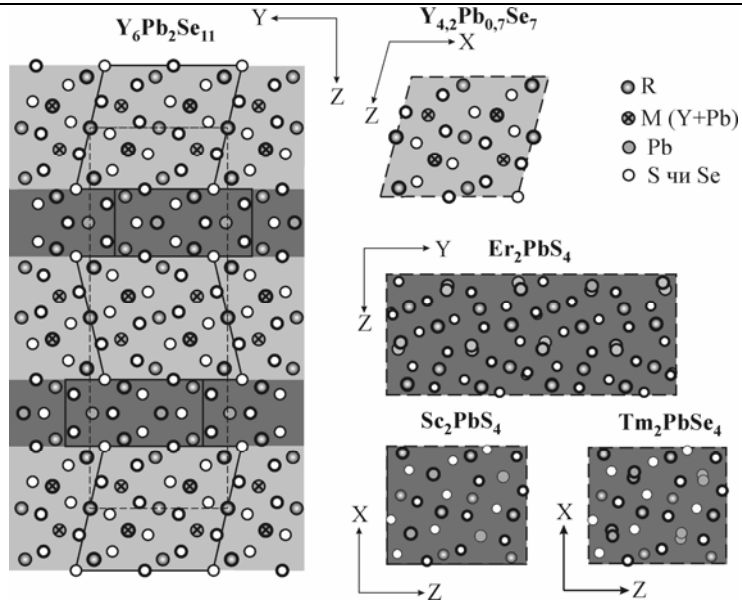


Рис. 2. Кристалічна структура сполуки $Y_6Pb_2Se_{11}$ (штрихова лінія) як комбінація фрагментів структур сполук $Y_{4.2}Pb_{0.7}Se_7$ і Sc_2PbS_4 (Tm_2PbSe_4 чи Er_2PbS_4)

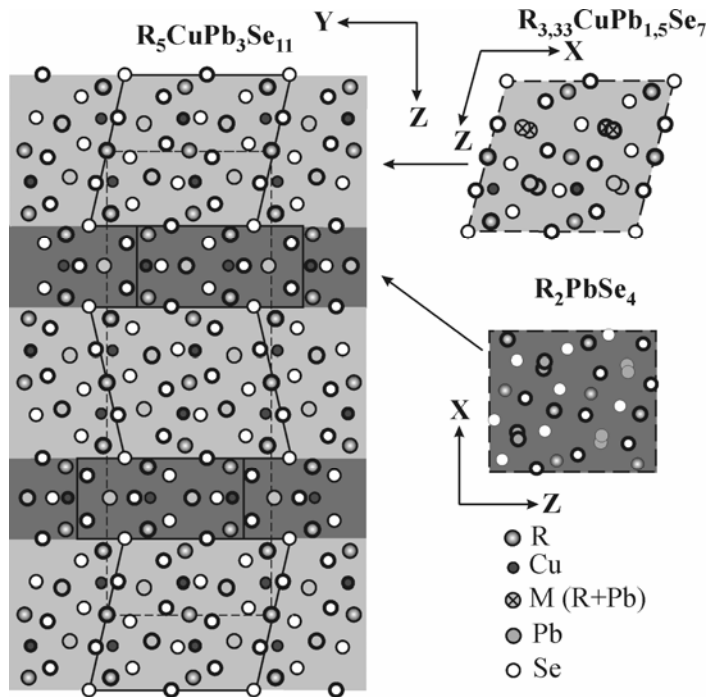


Рис. 3. Елементарна комірка структури сполук $R_5CuPb_3Se_{11}$ як комбінація фрагментів структур сполук $R_{3.33}CuPb_{1.5}Se_7$ і R_2PbSe_4

Певні відмінності існують для положень атомів Cu, яких немає у структурі сполук R_2PbSe_4 . Впорядковані положення атомів Pb сполук $R_5CuPb_3Se_{11}$ відповідають невпорядкованим положенням атомів Pb та атомів статистичних сумішей M (R+Pb) у структурах сполук $R_{3,33}CuPb_{1,5}Se_7$ і R_2PbSe_4 . Схожі структурні фрагменти виділяють в структурах сполук із S. Кристалічна структура сполуки $Er_5CuPb_3Se_{11}$ може бути отримана заміщенням одного тривалентного R (Y) структури сполуки $Y_6Pb_2Se_{11}$ одним двовалентним Pb та одним одновалентним Cu. Цей атом Pb (Pb1) розміщений у положенні заміщеного ним атома R і виникає додаткове положення атомів Cu. Положення решти атомів ідентичні. Водночас кристалічна структура сполуки $Y_6Pb_2Se_{11}$ може бути отримана заміщенням двох атомів Tm з тригональнопризматичною координацією сполуки Tm_8S_{11} [20] атомами статистичної суміші M ($0,5Y+0,5Pb$) (перший атом) і атомом Pb (другий атом). Положення атомів Y в сполуці $Y_6Pb_2Se_{11}$ і положення решти атомів Tm у сполуці Tm_8S_{11} ідентичні. Положення атомів S та Se також ідентичні для двох структур. Укладення центрованих атомами R октаєдрів, центрованих атомами R, M (Y+Pb) і Pb тригональних призм та центрованих атомами Cu тетраєдрів у структурах сполук Tm_8S_{11} , $Y_6Pb_2Se_{11}$ і $Er_5CuPb_3Se_{11}$ показано на рис. 4.

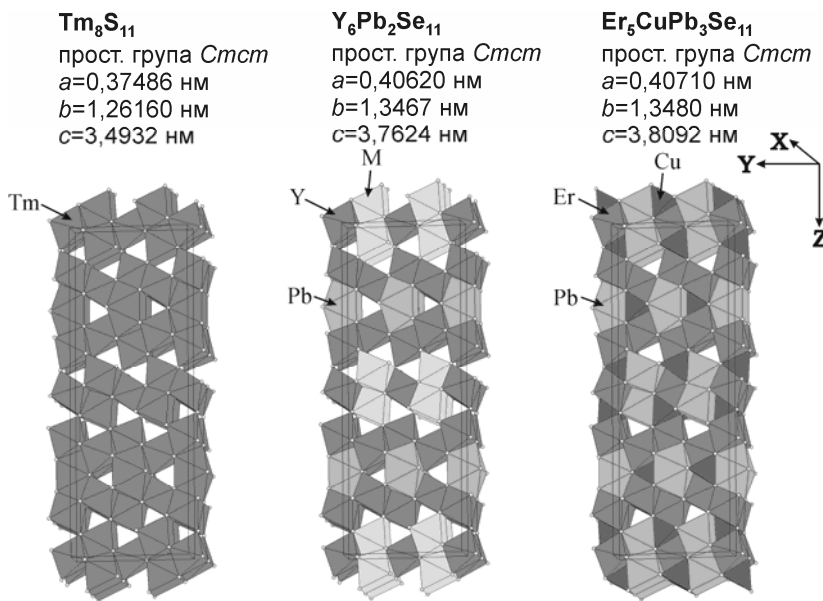


Рис. 4. Укладення центрованих атомами R октаєдрів, центрованих атомами R, M (Y+Pb) і Pb тригональних призм та центрованих атомами Cu тетраєдрів у структурах сполук Tm_8S_{11} , $Y_6Pb_2Se_{11}$ і $Er_5CuPb_3Se_{11}$

Кристалічна структура сполуки $Lu_{3,33}CuPb_{1,5}Se_7$, а також сполуки $Y_{3,33}CuPb_{1,5}Se_7$ може бути отримана із структур сполук Y_5Se_7 і $Y_{4,2}Pb_{0,7}Se_7$. Положення атомів Y (Lu) з октаєдричним оточенням у всіх структурах схожі. Положення атомів Y з тригональнопризматичною координацією в Y_5Se_7 відповідає положенням атомів статистичної суміші M (Y+Pb) у структурі

$Y_{4,2}Pb_{0,7}Se_7$ і положенням атомів статистичної суміші М (Y+Pb) і Pb в структурі $Y_{3,33}CuPb_{1,5}S_7$, а також положенням атомів статистичної суміші М (Lu+Pb) і Pb в структурі $Lu_{3,33}CuPb_{1,5}Se_7$. Додаткове положення атомів Cu з тетраедричною координацією є в структурі сполук $Y_{3,33}CuPb_{1,5}S_7$ та $Lu_{3,33}CuPb_{1,5}Se_7$, на відміну від сполук Y_5Se_7 і $Y_{4,2}Pb_{0,7}Se_7$. Положення атомів S(Se) в усіх сполуках ідентичні. Укладення центрованих Y(Lu) октаєдрів, центрованих Y (Lu, M і Pb) тригональних призм і центрованих Cu тетраєдрів у структурах сполук Y_5Se_7 , $Y_{4,2}Pb_{0,7}Se_7$, $Y_{3,33}CuPb_{1,5}S_7$ і $Lu_{3,33}CuPb_{1,5}Se_7$ показано на рис. 5. Елементарну комірку структури сполук $R_{3,33}CuPb_{1,5}Se_7$ можна побудувати з фрагментів структур сполук $RCuPbSe_3$ і R_2Se_3 [21] (рис. 6).

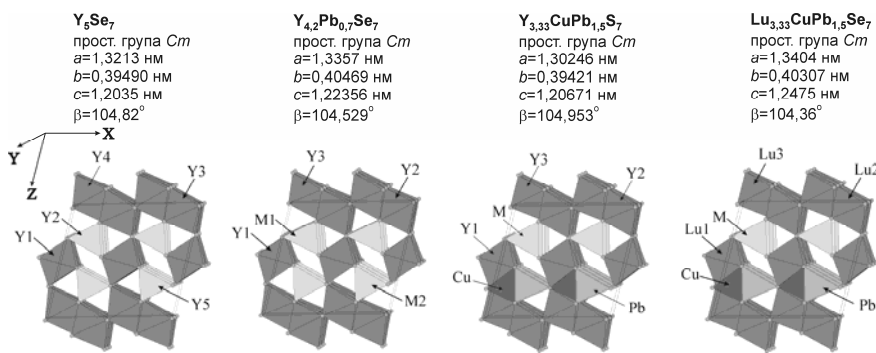


Рис. 5. Укладення центрованих Y(Lu) октаєдрів, центрованих Y (Lu, M і Pb) тригональних призм і центрованих Cu тетраєдрів у структурах сполук Y_5Se_7 , $Y_{4,2}Pb_{0,7}Se_7$, $Y_{3,33}CuPb_{1,5}S_7$ і $Lu_{3,33}CuPb_{1,5}Se_7$

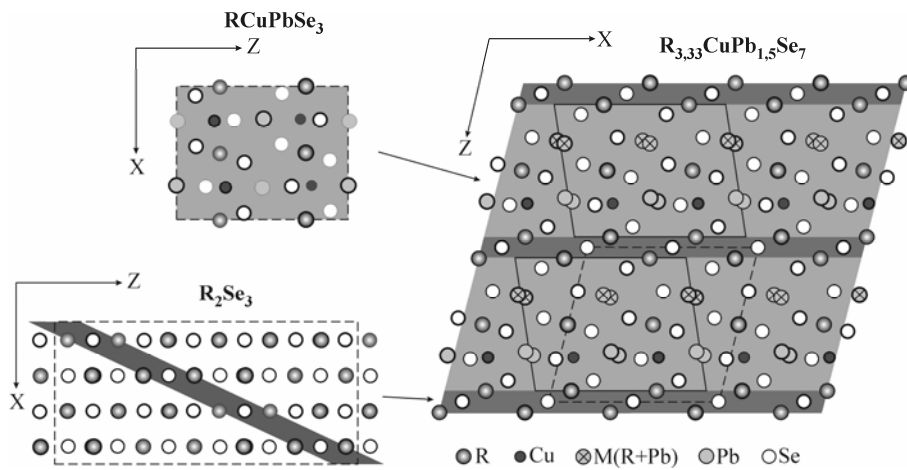


Рис. 6. Елементарна комірка структури сполук $R_{3,33}CuPb_{1,5}Se_7$ як комбінація фрагментів структур сполук $RCuPbSe_3$ і R_2Se_3 .

Подібні структурні фрагменти виділяють у структурах сполук із S.

1. *Patrie M., Guittard M., Pardo M.P.* Systèmes L_2X_3-PbX ($L =$ lanthanides, $X =$ S, Se, Te) // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969. P. 3832–3834.
2. *IJdo D.J.W.* Some ternary scandium sulphides. Structure refinement by powder neutron diffraction // *Acta Cryst.* 1982. Vol. B38. P. 1549–1551.
3. *Shemet V.Ya., Gulay L.D., Stepień-Damm J., Pietraszko A.* et al. Crystal structure of the Sc_2PbX_4 ($X=S, Se$) compounds // *J. Alloys Comp.* 2006. Vol. 407. P. 94–97.
4. *Gulay L.D., Wolcyrz M., Pietraszko A., Olekseyuk I.D.* Investigation of the $Tm_2Se_3-Cu_2Se-PbSe$ and $Lu_2Se_3-Cu_2Se-PbSe$ systems at 870 K // *Polish J. Chem.* (в друці).
5. *Gulay L.D., Daszkiewicz M., Stepień-Damm J., Pietraszko A.* Crystal structure of the R_2PbSe_4 ($R=Er$ and Yb) compounds // *J. Alloys Comp.* (в друці).
6. *Gulay L.D., Shemet V.Ya., Stepień-Damm J., Pietraszko A.* et al. Olekseyuk I.D. Crystal structure of the $R_6Pb_2Se_{11}$ ($R=Y, Dy$ and Ho) compounds // *J. Alloys Comp.* 2005. Vol. 403. P. 206–210.
7. *Shemet V.Ya., Gulay L.D., Olekseyuk I.D.* Isothermal sections of the $Y_2Se_3-Cu_2Se-Sn(Pb)Se$ systems at 870 K and crystal structure of the $Y_{4.2}Pb_{0.7}Se_7$ compound // *Polish J. Chem.* 2005. Vol. 79. P. 1315–1326.
8. *Brennan T.D., Ibers J.A.* $LaPbCuS_3$: Cu(I) insertion into the $\alpha-La_2S_3$ framework // *J. Solid State Chem.* 1992. Vol. 97. P. 377–382.
9. *Gulay L.D., Shemet V.Ya., Olekseyuk I.D., Stepień-Damm J.* et al. Investigation of the $R_2S_3-Cu_2S-PbS$ ($R=Y, Dy, Ho$ and Er) systems // *J. Alloys Comp.* (в друці).
10. *Gulay L.D., Stepień-Damm J., Pietraszko A., Olekseyuk I.D.* Crystal structure of the $R_5CuPb_3Se_{11}$ ($R=Er, Tm$ and Yb) compounds // *J. Alloys Comp.* 2006. Vol. 413. P. 90–95.
11. *Gulay L.D., Shemet V.Ya., Olekseyuk I.D.* Crystal structures of the $Y_{3.33}CuPb_{1.5}X_7$ ($X=S, Se$) compounds // *J. Alloys Comp.* 2005. Vol. 394. P. 250–254.
12. *Gulay L.D., Olekseyuk I.D.* Crystal structures of the $R_{3.33}CuPb_{1.5}S_7$ ($R = Tb, Dy, Ho, Er$ and Lu) compounds // *J. Alloys Comp.* 2006. Vol. 413. P. 122–126.
13. *Gulay L.D., Shemet V.Ya., Olekseyuk I.D.* Crystal structures of the compounds $YCuS_2, Y_3CuSnS_7$ and $YCuPbS_3$ // *J. Alloys Comp.* 2005. Vol. 388. P. 59–64.
14. *Gulay L.D., Shemet V.Ya., Olekseyuk I.D.* Crystal structures of the compounds $YCuPbSe_3, Y_3CuSnSe_7$ and $Y_3Cu_{0.685}Se_6$ // *J. Alloys Comp.* 2004. Vol. 385. P. 160–168.
15. *Gulay L.D., Olekseyuk I.D.* Crystal structures of the $RCuPbSe_3$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ and Lu) compounds // *J. Alloys Comp.* 2005. Vol. 387. P. 160–164.
16. *Gulay L.D., Olekseyuk I.D., Wolcyrz M., Stepień-Damm J.* et al. Investigation of the $Ho_2Se_3-Cu_2Se-PbSe$ and $Er_2Se_3-Cu_2Se-PbSe$ systems at 870 K // *J. Alloys Comp.* 2006. Vol. 416. P. 173–178.
17. *Gulay L.D., D. Kaczorowski, Pietraszko A.* Crystal structure and magnetic properties of $YbCuPbSe_3$ // *J. Alloys Comp.* 2006. Vol. 413. P. 26–28.
18. *Gulay L.D., Olekseyuk I.D., Wolcyrz M., Stepień-Damm J.* Crystal structures of the $RCuPbS_3$ ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ and Lu) compounds // *J. Alloys Comp.* 2005. Vol. 399. P. 189–195.

19. *Gulay L.D., Olekseyuk I.D.* Crystal structures of the $R_{3.33}CuPb_{1.5}Se_7$ ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ and Lu) compounds // *J. Alloys Comp.* 2005. Vol. 396. P. 233–239.
20. *Zhang Y., Franzen H.F., Harbrecht B.* Synthetis, crystal structure and magnetic properties of Tm_8S_{11} // *Journal of the Less-Common Metals.* 1990. Vol. 166. P. 135–140.
21. *Flahaut J., Laruelle P., Pardo M.P., Guittard M.* Les sulfures, seleniures et tellurures L_2X_3 de terres rares, d'yttrium et de scandium orthorhombiques du type Sc_2S_3 // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1965. P. 1399–1404.

**STRUCTURAL TYPE OF R_2X_3 - Cu_2X - PbX COMPOUNDS
(R-RARE EARTH ELEMENT, X=S, Se)**

L. Gulay, I. Oleksyuk

*Volyn National University of Lesya Ukrainka,
Chair of general and inorganic chemistry
13 Voli ave., 43009 Lutsk, Ukraine
e-mail: gulay@univer.lutsk.ua*

The S (Se) atoms and vacancies in the crystal structures of the compounds of the R_2X_3 - PbX and R_2X_3 - Cu_2X - PbX ($X=S, Se$) systems are stacked in a distorted close packed arrangement. The R, Pb (R+Pb) and Cu atoms occupy octahedral, trigonal prismatic and tetrahedral interstices, respectively.

Key words: chalcogenides, rare earth compounds, Pb-compounds, crystalline structure, structural type.

Стаття надійшла до редколегії 29.05.2006
Прийнята до друку 09.06.2008