

УДК 54-162(546.655+546.656+546.73+546.74+546.28+546.22)

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2021.66.134>

Олег МАРЧУК, Олександр СМІТЮХ

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СУЛЬФІДІВ $R_3Co(Ni)_{0,5}SiS_7$ ($R = Ce, Pr$)

Волинський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Волі, 13, 43025 Луцьк, Україна
e-mail: marchuk.oleg@ynu.edu.ua

Кристалічна структура сульфідів $Ce_3Co_{0,5}SiS_7$ ($a = 1,01283(6)$ нм; $c = 0,57005(4)$ нм), $Ce_3Ni_{0,5}SiS_7$ ($a = 1,01860(5)$ нм; $c = 0,57151(4)$ нм), $Pr_3Co_{0,5}SiS_7$ ($a = 1,01977(7)$ нм; $c = 0,57237(5)$ нм) і $Pr_3Ni_{0,5}SiS_7$ ($a = 1,01146(3)$ нм; $c = 0,57004(3)$ нм) вивчена рентгенівським методом порошку. Їхня структура належить до структурного типу $La_3Mn_{0,5}SiS_7$ (СП $hP23$, ПГ $P6_3$). У структурі вивчених сульфідів атоми $Ce(Pr)$ розташовані в ПСТ 6с і разом з атомами сульфуру формують тригональні призми з двома додатковими атомами. Атоми $Co(Ni)$ розташовані в ПСТ 2а ($K3П = 0,5$) і для них характерне октаедричне оточення з атомів сульфуру. Для атомів Si (ПСТ 2b) характерним є $KЧ = 4$. Центровані атомами $Co(Ni)$ октаедри утворюють нескінченні ланцюжки $[Co(Ni)_6S]_n$.

Ключові слова: тетрарні сульфіді, РЗМ, кристалічна структура, рентгенівський метод порошку.

Вступ

Серед різноманіття неорганічних сполук значний відсоток належить халькогенідам рідкісноземельних і перехідних металів [1]. В окрему групу можна виділити тетрарні халькогеніди $R_3Me_{1-x}Me'X_7$ ($R = РЗМ$; Me, Me' – метал або металоїд; $X = S, Se$), які вперше були синтезовані ще у минулому столітті, й стали багатим джерелом нових сполук і складних халькогенідних фаз на їхній основі [2–23]. Ці халькогеніди можуть виявляти широкий спектр фізичних властивостей, що є наслідком їх нецентросиметричної гексагональної структури (СП $hP23$, ПГ $P6_3$). Деякі з них проявляють нелінійно-оптичні властивості та володіють фотопровідністю [24–26]. Якщо компонентом Me є перехідний d-елемент періодичної системи, то тетрарні фази La_3MeAlS_7 ($Me = Mn, Fe, Co, Ni$), La_3MeInS_7 ($M = Fe, Co, Ni$), R_3MeGaX_7 ($Me = Fe, Co, Ni$; $X = S, Se$), $R_3Me_{0,5}Me'Se_7$ ($Me = Mn, Fe$; $Me' = Si, Ge$) виявляють магнітні властивості [27–30] та ін.

У нашій праці вперше подано результати вивчення кристалічної структури чотирьох халькогенідів $Ce_3Co_{0,5}SiS_7$, $Pr_3Co_{0,5}SiS_7$, $Ce_3Ni_{0,5}SiS_7$ і $Pr_3Ni_{0,5}SiS_7$, що кристалізуються у структурному типі $La_3Mn_{0,5}SiS_7$ (СП $hP23$, ПГ $P6_3$).

Методика експерименту

Зразки для досліджень стехіометричного складу $\text{Ce}(\text{Pr})_3\text{Co}(\text{Ni})_{0,5}\text{SiS}_7$ загальною масою 1,0 г готували сплавлянням простих речовин напівпровідникової чистоти у вакуумованих до залишкового тиску (10^{-2} Па) кварцових контейнерах. Сплавляння виконували в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30 згідно з технологічним режимом: нагрівання до температури 1320 К зі швидкістю 12 К/год; витримка за температури 1320 К (2 години); охолодження до температури 770 К зі швидкістю 12 К/год; гомогенізуюче відпалювання за температури 770 К (500 годин); гартування у воду кімнатної температури без розвакуування. Кристалічну структуру синтезованих сульфідів вивчали рентгенівським методом порошку. Дифрактограми сплавів були отримані на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-13 ($\text{CuK}\alpha$ – випромінювання (0,154185 нм), $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, експозиція у кожній точці 20 с). Розрахунок кристалічної структури $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$, $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$, $\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ і $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ проведено методом Рітвельда (пакет програм WinCSD [31]). Візуалізацію структури виконано з використанням програми VESTA [32].

Результати експерименту та обговорення

Отримані дифрактограми проіндексовані у гексагональній сингонії (ПГ $P6_3$). Умови рентгенівського експерименту та кристалографічні параметри тетраарних сульфідів наведено у табл. 1 і 2.

Таблиця 1

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення структури сполук $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ і $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$

Table 1

Experimental conditions for obtaining diffraction data arrays and results of refining the structure of $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ and $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ compounds

Формула	$\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$	$\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$
a , (нм)	1,01283(6)	1,01977(7)
c , (нм)	0,57005(4)	0,57237(5)
Об'єм комірки (нм ³)	0,5064(1)	0,5155(1)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,6059(9)	4,5400(1)
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	1173,06	1187,56
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	Повнопрофільний
Кількість атомних позицій	6	6
Кількість уточнюваних параметрів	19	19
2θ та $\sin \theta/\lambda$ (макс.)	100,00; 0,497	100,00; 0,497
Фактор шкали	0,5488(4)	0,3474(6)
Кінцеві R -фактори:		
R_I	0,0622	0,0652
R_P	0,2309	0,2449

Комплекс проведених розрахунків дає підстави констатувати про належність структури сполук $\text{Ce}(\text{Pr})_3\text{Co}(\text{Ni})_{0,5}\text{SiS}_7$ до структурного типу $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$ (СП $hP23$, ПГ $P6_3$) [2]. Результати уточнення координат та ізотропних параметрів зміщення атомів подані у табл. 3. Теоретичні, експериментальні та різницьові профілі дифрактограм для сполук $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$, $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$, $\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ і $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ зображені на рис. 1.

Таблиця 2

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення структури сполук $\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ і $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$

Table 2

Experimental conditions for obtaining arrays of diffraction data and the results of refining the structure of compounds $\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ and $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$

Формула	$\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$	$\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$
a , (нм)	1,01860(5)	1,01146(3)
c , (нм)	0,57151(4)	0,57004(3)
Об'єм комірки (нм ³)	0,51353(8)	0,50505(6)
Густина (розрахована) (г/см ³)	4,5414(7)	4,5522(5)
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	1105,87	1156,80
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	Повнопрофільний
Кількість атомних позицій	6	6
Кількість уточнюваних параметрів	19	19
2θ та $\sin\theta/\lambda$ (макс.)	100,00; 0,497	100,00; 0,497
Фактор шкали	0,5224(3)	0,5108(3)
Кінцеві R -фактори:		
R_I	0,0418	0,0548
R_P	0,1861	0,2206

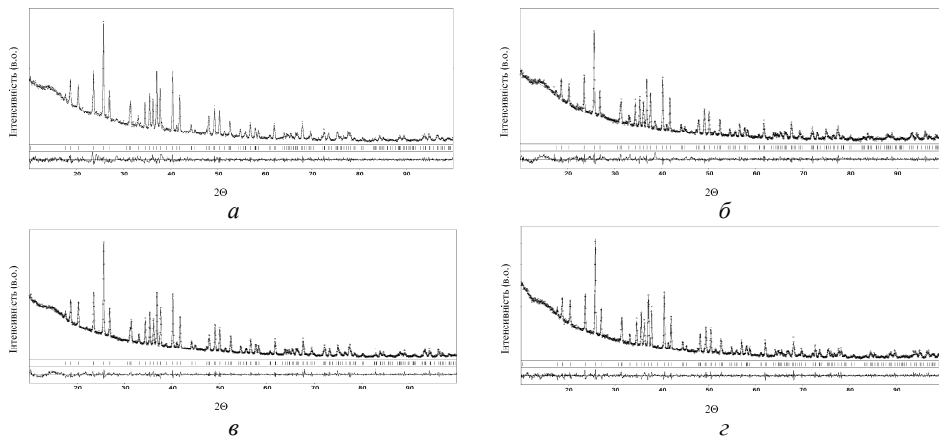


Рис. 1. Теоретичні (—), експериментальні (оооооо) та різницеві профілі дифрактограм для сполук $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (а), $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (б), $\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ (г) і $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ (з).

Fig. 1. Theoretical, experimental and difference profiles of diffractograms of $\text{Ce}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (a), $\text{Pr}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (b), $\text{Ce}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ (g) and $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0,5}\text{SiS}_7$ (z) compounds.

У табл. 4 подано результати розрахунку міжатомних відстаней (δ , нм) і координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполук $\text{Ce}_3\text{Co}(\text{Ni})_{0,5}\text{SiS}_7$ та $\text{Pr}_3\text{Co}(\text{Ni})_{0,5}\text{SiS}_7$. Розраховані міжатомні відстані корелюють із сумами відповідних іонних радіусів [33].

У структурі тетрарних сульфідів $R_3Co(Ni)_{0,5}SiS_7$ ($R = Ce, Pr$) атоми РЗМ заселяють одну ПСТ 6с і координують навколо себе вісім атомів сульфуру, утворюючи тригональні призми з двома додатковими атомами (рис. 2).

Атоми $Co(Ni)$ заселяють одну ПСТ 2а (КЗП = 0,5). Ці атоми координують навколо себе шість атомів сульфуру, утворюючи октаедри $[Co(Ni)S_6]$. Утворені октаедри мають спільні грані і в напрямі осі c утворюють «колони». Атоми Si заселяють ПСТ 2b, для них характерним є утворення симетричних тетраедрів $[SiS_4]$.

Таблиця 3

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурі сполук $Ce(Pr)_3Co(Ni)_{0,5}SiS_7$

Table 3

Coordinates and isotropic parameters of atomic displacement in the structure
of $Ce(Pr)_3Co(Ni)_{0,5}SiS_7$ compounds

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{iso} \times 10^2$ (Å^2)
$Ce_3Co_{0,5}SiS_7$						
Ce	6c	1,0	0,6442(2)	0,8762(2)	0,023(2)	1,00(3)
Co*	2a	0,5	0	0	0,2900*	0,9(4)
Si	2b	1,0	1/3	2/3	0,443(3)	1,0(5)
S1	6c	1,0	0,4822(13)	0,5940(10)	0,288(2)	1,0(2)
S2	6c	1,0	0,9165(9)	0,1614(9)	0,029(5)	1,0(2)
S3	2b	1,0	1/3	2/3	0,815(3)	1,0(2)
$Pr_3Co_{0,5}SiS_7$						
Pr	6c	1,0	0,6422(3)	0,8758(3)	0,015(2)	0,99(4)
Co*	2a	0,5	0	0	0,2900*	0,9(5)
Si	2b	1,0	1/3	2/3	0,442(3)	0,9(6)
S1	6c	1,0	0,4761(15)	0,5904(12)	0,292(2)	1,0(3)
S2	6c	1,0	0,9183(11)	0,1593(11)	0,039(3)	1,0(2)
S3	2b	1,0	1/3	2/3	0,784(4)	1,0(5)
$Ce_3Ni_{0,5}SiS_7$						
Ce	6c	1,0	0,6442(2)	0,8763(2)	0,0125(11)	1,00(3)
Ni*	2a	0,5	0	0	0,2900*	1,0(4)
Si	2b	1,0	1/3	2/3	0,433(3)	0,8(4)
S1	6c	1,0	0,4759(11)	0,5875(9)	0,292(2)	0,9(2)
S2	6c	1,0	0,9184(8)	0,1598(8)	0,042(2)	1,0(2)
S3	2b	1,0	1/3	2/3	0,795(3)	1,1(3)
$Pr_3Ni_{0,5}SiS_7$						
Pr	6c	1,0	0,6441(2)	0,8750(2)	0,0161(14)	0,99(3)
Ni*	2a	0,5	0	0	0,2900*	0,8(8)
Si	2b	1,0	1/3	2/3	0,430(3)	0,9(5)
S1	6c	1,0	0,4717(12)	0,5800(9)	0,279(2)	1,0(2)
S2	6c	1,0	0,9142(9)	0,1570(9)	0,036(3)	1,0(2)
S3	2b	1,0	1/3	2/3	0,795(3)	1,0(4)

* Зафіксовано.

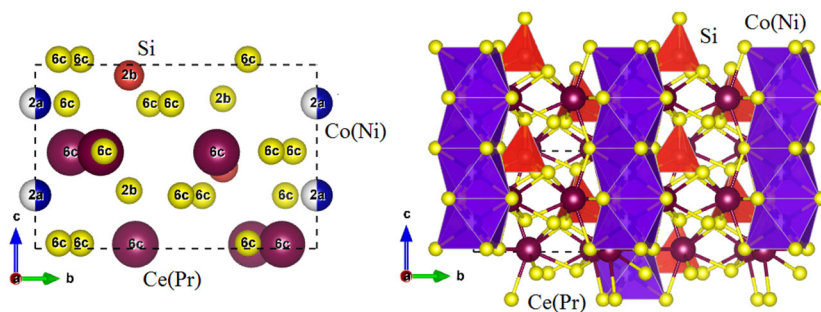


Рис. 2. Проекція елементарної комірки та координаційне оточення атомів у структурі тетрарних сульфідів $R_3Co(Ni)_{0.5}SiS_7$ ($R = Ce, Pr$).

Fig. 2. The projection of unit cell and coordinating surrounding of atoms in the structure of quaternary sulfides $R_3Co(Ni)_{0.5}SiS_7$ ($R = Ce, Pr$).

Таблиця 4

Міжатомні відстані (δ , nm) та КЧ атомів Ce, Pr, Co, Ni та Si

Table 4

Interatomic distances (δ , nm) and CN of Ce, Pr, Co, Ni and Si atoms

$Ce_3Co_{0.5}SiS_7$			$Pr_3Co_{0.5}SiS_7$			КЧ
АТОМИ	δ , nm		АТОМИ	δ , nm		
Ce – 1S1	0,2793(9)		Pr – 1S1	0,2819(11)		8
– 1S1	0,2826(9)		– 1S1	0,2857(11)		
– 1S1	0,2898(13)		– 1S1	0,2896(14)		
– 1S2	0,2906(13)		– 1S2	0,292(2)		
– 1S2	0,298(3)		– 1S2	0,2987(14)		
– 1S2	0,2995(13)		– 1S2	0,3018(14)		
– 1S2	0,3025(8)		– 1S2	0,3083(10)		
– 1S3	0,305(3)		– 1S3	0,317(2)		
Co – 3S2	0,2575		Co – 3S2	0,2592		6
– 3S2	0,2642		– 3S2	0,2598		
Si – 3S1	0,213(2)		Si – 3S1	0,196(3)		4
– 1S3	0,2168(13)		– 1S3	0,2143(15)		
$Ce_3Ni_{0.5}SiS_7$			$Pr_3Ni_{0.5}SiS_7$			КЧ
АТОМИ	δ , nm		АТОМИ	δ , nm		
Ce – 1S1	0,2800(8)		Pr – 1S1	0,2792(12)		8
– 1S1	0,2846(8)		– 1S1	0,2797(9)		
– 1S1	0,2878(12)		– 1S1	0,2807(9)		
– 1S2	0,2903(10)		– 1S2	0,292(2)		
– 1S2	0,3010(10)		– 1S2	0,2998(11)		
– 1S2	0,3016(10)		– 1S2	0,3047(8)		
– 1S2	0,3060(7)		– 1S2	0,3056(11)		
– 1S3	0,3192(12)		– 1S3	0,313(2)		
Ni – 3S2	0,2590		Ni – 3S2	0,2574		6
– 3S2	0,2600		– 3S2	0,2598		
Si – 3S1	0,207(2)		Si – 3S1	0,208(2)		4
– 1S3	0,2141(11)		– 1S3	0,2166(12)		

Висновки

Рентгенівським методом порошку вперше вивчено кристалічну структуру сульфідів $\text{Ce}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$ ($a = 1,01283(6)$ нм, $c = 0,57005(4)$ нм, $R_I = 0,0622$, $R_P = 0,0652$), $\text{Ce}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SiS}_7$ ($a = 1,01860(5)$ нм, $c = 0,57151(4)$ нм), $R_I = 0,0418$, $R_P = 0,0548$), $\text{Pr}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$ ($a = 1,01977(7)$ нм, $c = 0,57237(5)$ нм, $R_I = 0,2309$, $R_P = 0,2449$) і $\text{Pr}_3\text{Ni}_{0.5}\text{SiS}_7$ ($a = 1,01146(3)$ нм, $c = 0,57004(3)$ нм, $R_I = 0,1861$, $R_P = 0,2206$), Синтезовані сульфід кристалізуються у структурному типі $\text{La}_3\text{Mn}_{0.5}\text{SiS}_7$ (СП $hP23$, ПГ $P6_3$).

ЛІТЕРАТУРА

1. Mitchell K., Ibers J.A. Rare-Earth Transition-Metal Chalcogenides. Chem. Rev. 2002. Vol. 102. P. 1929 – 1952. (<https://doi.org/10.1021/cr010319h>).
2. Michelet A., Flahaut J. Chimie minerale. Sur les composes du type $\text{La}_6\text{MnSi}_2\text{S}_{14}$. C. R. Acad. Sci., Ser. C. 1969. Vol. 269. P. 1203–1205.
3. Collin G., Flahaut J. Chimie minerale. Sur une famille de composes de type $\text{La}_6\text{Mn}_2\text{Al}_2\text{S}_{14}$. C. R. Acad. Sci., Ser. C. 1970. Vol. 270. P. 488–490.
4. Guittard M., Julien-Pouzol M. Les composes hexagonaux de type $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$. Bull. Soc. Chim. Fr. 1970. Vol. 7. P. 2467–2469.
5. Collin G., Laruelle P. Structure de $\text{La}_6\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{S}_{14}$. Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 1971. Vol. 94. P. 175–176. (<https://doi.org/10.3406/bulmi.1971.6576>).
6. Collin G., Flahaut J. Sur plusieurs series de composes non lacunaires de formule $\text{L}_6\text{B}_2\text{C}_2\text{X}_{14}$. Bull. Soc. Chim. Fr. 1972. Vol. 6. P. 2207–2209.
7. Collin G., Étienne J., Laruelle P. Etude structurale des systemes $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$. Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 1973. Vol. 96. P. 12–17.
8. Perez G., Darriet-Duale M., Hagenmuller P. Les systèmes ternaires $\text{MS}_2 - \text{CdS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ à 1050 °C ($M = \text{Si}, \text{Ge}$) ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$). J. Solid State Chem. 1970. Vol. 2(1). P. 42–48. ([https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90031-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90031-9)).
9. Choudhury A., Dorhout P.K. Alkali-Metal Thiogermanates: Sodium Channels and Variations on the $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ Structure Type. Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. P. 1055–1065. (<https://doi.org/10.1021/ic502418s>).
10. Rodier N., Guittard M., Flahaut J. Structure cristalline de $\text{La}_6\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{S}_{14}$. C. R. Acad. Sci., Ser. C. 1983. Vol. 296. P. 65–70. (<https://doi.org/10.1002/chin.198319003>).
11. Van Calcar P.M., Dorhout P.K. A study of new rare earth metal group 13 chalcogenides: structural chemistry and optical properties. Mater. Sci. Forum. 1999. Vol. 315. P. 322–330. (<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.315-317.322>).
12. Yin W., Wang W., Kang L., Lin Z., Feng K., Shi Y., Hao W., Yao J. L., Wu Y. $\text{Ln}_3\text{FeGaQ}_7$: A new series of transition-metal rare-earth chalcogenides. 2013. Vol. 202. P. 269–275. (<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.03.029>).
13. Yin W., Shi Y., Kang B., Deng J., Yao J., Wu Y. J. Rare-earth transition-metal chalcogenides Ln_3MGaS_7 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}$; $M = \text{Co}, \text{Ni}$) and $\text{Ln}_3\text{MGaSe}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$; $M = \text{Co}$; $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$; $M = \text{Ni}$). Solid State Chem. 2014. Vol. 213. P. 87–92. (<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.01.033>).
14. Huch M.R., Gulay L.D., Oleksyuk I.D. Crystal structures of the $\text{R}_3\text{Mg}_{0.5}\text{GeS}_7$ ($R = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ and Er) compounds. J. Alloys Compd. 2006. Vol. 424. P. 114–118. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.12.025>).

15. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Huch M.R., Pietraszko A. $\text{Ce}_3\text{Mg}_{0.5}\text{GeS}_7$ from single-crystal data. *Acta Crystallogr., Sect. E*. 2007. Vol. 63. i187. (<https://doi.org/10.1107/S1600536807048593>).
16. 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. Vol. 38. P. 124–128. (<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.10.009>).
17. Strok O.M., Daszkiewicz M., Gulay L.D. Crystal structure of $\text{R}_3\text{Mg}_{0.5}\text{DS}_7$ (R = Ce, Pr; D = Si, Ge). *Chem. Met. Alloys*. 2015. Vol. 8. P. 16–21. (<https://doi.org/10.30970/cma8.0298>).
18. de Saint-Giniez D., Laruelle P., Flahaut J. Structure cristalline du sulfure double de cerium et d'aluminium $\text{Ce}_6\text{Al}_{3.33}\text{S}_{14}$. *C. R. Acad. Sci., Ser. C*. 1968. Vol. 267. P. 1029–1032.
19. Patrie M., Guittard M. Chimie minérale. Sur les composés du type $\text{Ce}_6\text{Al}_{10/3}\text{S}_{14}$. *C. R. Acad. Sci., Ser. C*. 1969. Vol. 268. P. 1136–1138.
20. Jaulmes S., Palazzi M., Laruelle P. Preparation et structure de $\text{La}_6(\text{Ga}, \text{Na})\text{Ga}_2\text{S}_{14}$. *Mater. Res. Bull.* 1988. Vol. 23. P. 831–835. ([https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90076-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90076-1)).
21. Hartenbach I., Nilges T., Schleid T. Thiosilicate der Selten Erd Elemente: IV. Die quasisostrukturellen Verbindungen $\text{NaSm}_3\text{S}_3[\text{SiS}_4]$, $\text{CuCe}_3\text{S}_3[\text{SiS}_4]$, $\text{Ag}_{0.63}\text{Ce}_3\text{S}_{2.63}\text{Cl}_{0.37}[\text{SiS}_4]$ und $\text{Sm}_3\text{S}_2\text{Cl}[\text{SiS}_4]$ – Synthese, kristallstruktur und untersuchungen zur silberionendynamik. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2007. Vol. 633. P. 2445–2452. (<https://doi.org/10.1002/zaac.200700356>).
22. Iyer A.K., Rudyk B.W., Lin X., Singh H., Sharma A.Z., Wiebe C.R., Mar A. Noncentrosymmetric rare-earth copper gallium chalcogenides $\text{RE}_3\text{CuGaCh}_7$ (RE = La – Nd; Ch = S, Se): An unexpected combination. *J. Solid State Chem.* 2015. Vol. 229. P. 150–159. (<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.05.016>).
23. Iyer A.K., Yin W., Rudyk B.W., Lin X., Nilges T., Mar A. Metal ion displacements in noncentrosymmetric chalcogenides $\text{La}_3\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$, $\text{La}_3\text{Ag}_{0.6}\text{GaCh}_7$ (Ch = S, Se) and $\text{La}_3\text{MGaSe}_7$ (M = Zn, Cd). *J. Solid State Chem.* 2016. Vol. 243. P. 221–231. (<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.08.031>).
24. Shi Y.F., Chen Y.K., Chen M.K., Wu L.M., Lin H., Zhou L.J., Chen L. Strongest second harmonic generation in the polar R_3MTQ_7 family: atomic distribution induced nonlinear optical cooperation. *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27. P. 1876–1884. (<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00177>).
25. Zhao H.J. Syntheses, crystal structures, and NLO properties of the quaternary sulfides $\text{RE}_3\text{Sb}_{0.33}\text{SiS}_7$ (RE = La, Pr). *J. Solid State Chem.* 2015. Vol. 227. P. 5–9. (<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.03.010>).
26. Zhang X., Chen W., Mei D., Zheng C., Liao F., Li Y., Lin J., Huang F. Synthesis, structure, magnetic and photo response properties of $\text{La}_3\text{CuGaSe}_7$. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 610. P. 671–675. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.086>).
27. Nanjundaswamy K.S., Gopalakrishnan J. Preparation, structure, and magnetic properties of isostructural La_3MAIS_7 and La_3MFeS_7 (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni or Zn). *J. Solid State Chem.* 1983. Vol. 49. P. 51–58. ([https://doi.org/10.1016/0022-4596\(83\)90215-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(83)90215-3)).
28. Rudyk B.W., Stoyko S.S., Mar A. Rare-earth transition-metal indium sulfides $\text{RE}_3\text{FeInS}_7$ (RE = La – Pr), $\text{RE}_3\text{CoInS}_7$ (RE = La, Ce) and $\text{La}_3\text{NiInS}_7$. *J. Solid State Chem.* 2013. Vol. 208. P. 78–85. (<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.09.035>).
29. Rudyk B.W., Stoyko S.S., Oliynyk A.O., Mar A. Rare-earth transition-metal gallium chalcogenides $\text{RE}_3\text{MGaCh}_7$ (M = Fe, Co, Ni; Ch = S, Se). *J. Solid State Chem.* 2014. Vol. 210. P. 79–88. (<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.11.003>).
30. 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. Vol. 5. P. 52629–52635. (<https://doi.org/10.1039/C5RA05629B>).

31. *Akselrud L., Grin Yu.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). J. Appl. Cryst. 2014. Vol. 47(2). P. 803–805. (<https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>).
32. *Momma K., Izumi F.* VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. J. Appl. Crystallogr. 2011. Vol. 44. P. 1272–1276. (<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>).
33. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studied of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Cryst. 1976. Vol. 39. P. 751–767. (<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>).

SUMMARY

Oleg MARCHUK, Oleksandr SMITIUKH

CRYSTAL STRUCTURE OF SULFIDES $R_3Co(Ni)_{0.5}SiS_7$ ($R = Ce, Pr$)

*Lesya Ukrainka Volyn National University,
Voli Ave. 13, 43025 Lutsk, Ukraine
e-mail: marchuk.oleg@vnu.edu.ua*

Samples with the nominal compositions $Ce(Pr)_3Co(Ni)_{0.5}SiS_7$ were prepared by fusion of the high-purity elemental constituents in evacuating silica ampoules. The purity of the starting materials was better than 99.9 wt. %. The crystalline structure of sulfides $Ce_3Co_{0.5}SiS_7$ ($a = 1.01283(6)$ nm; $c = 0.57005(4)$ nm, $R_I = 0.0622$, $R_p = 0.2309$), $Ce_3Ni_{0.5}SiS_7$ ($a = 1.01860(5)$ nm; $c = 0.57151(4)$ nm, $R_I = 0.0652$, $R_p = 0.2449$), $Pr_3Co_{0.5}SiS_7$ ($a = 1.01977(7)$ nm; $c = 0.57237(5)$ nm, $R_I = 0.0418$, $R_p = 0.1861$) and $Pr_3Ni_{0.5}SiS_7$ ($a = 1.01146(3)$ nm; $c = 0.57004(3)$ nm, $R_I = 0.0548$, $R_p = 0.2206$) was investigated by X-ray powder method ($CuK\alpha$ radiation, $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, step scan mode with a step size of 0.05° and a counting time of 20 s per data point).

The studied compounds belong to the structure type $La_3Mn_{0.5}SiS_7$ (PS $hP23$, SG $P6_3$). The crystal structure of $Ce_3Co_{0.5}SiS_7$, $Pr_3Co_{0.5}SiS_7$, $Ce_3Ni_{0.5}SiS_7$, and $Pr_3Ni_{0.5}SiS_7$ compounds was calculated by using the WinCSD software package. The atoms of cerium (praseodymium) occupy the 6c site and locate in trigonal prisms with two additional atoms. The atoms of cobalt (nickel) occupy the site 2a, in which they have octahedral surrounding of sulfur atoms respectively. The site occupancy factors of the atoms Co(Ni) are refined to values close to 0.50 for all the investigated compounds. In the final cycles, the occupancy factors of the Co(Ni) sites were fixed to 0.50 to satisfy charge balance requirements. The Si atoms occupy the site 2b and are at the center of the tetrahedral $[SiS_4]$. The tetrahedral series, which are formed by polyhedrals of atoms Si in a two-dimensional plane ab along the x-axis, is one of the most important features of the structure of $Ce(Pr)_3Co(Ni)_{0.5}SiS_7$ compounds. Octahedrals which are centered by Co(Ni) atoms build chains $[Co(Ni)S_6]_n$. The R – S atomic distances increase if we change atom Ce to Pr. The same situation is observed if we change atom Co to Ni. Basically, atoms which have bigger atomic radii lead to increasing of cell units. According to the crystal structure of the obtained $Ce(Pr)_3Co(Ni)_{0.5}SiS_7$ compounds, they may possess non-linear properties, and they are the prospective materials to materials science. The compounds may also possess magnetic properties as a consequence of the distribution of R^{3+} at the site 6c and atoms Co at the site 2a.

Keywords: quaternary sulfides, rare-earths, crystal structure, X-ray powder diffraction.

Стаття надійшла: 22.06.2021.
Після доопрацювання: 27.07.2021.
Прийнята до друку: 30.09.2021.