УДК 546.548.232.6:546.[657+571+289]'23
DOI https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-3

***Назарій БЛАШКО***
*старший лаборант кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025*
***ORCID:*** *0000-0001-6484-3283*

***Олег МАРЧУК***
*кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025*
***ORCID:*** *0000-0002-5618-7156*

**Бібліографічний опис статті:** Блашко, Н., Марчук, О. (2024). Кристалічна структура халькогенідів $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$ (x = 0.05; 0.10; 0.15). *Проблеми хімії та сталого розвитку, 3,* 19–25, doi: https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-3

# КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ХАЛЬКОГЕНІДІВ $ND_3AG_{4X}GE_{1.25-X}SE_7$ (X = 0.05; 0.10; 0.15)

*Три зразки стехіометричних складів $Nd_3Ag_{0.2}Ge_{1.2}Se_7$, $Nd_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$ і $Nd_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$, масою один грам кожен, отримані спіканням елементарних високочистих компонентів у вакуумованих кварцевих ампулах ($1.33\cdot10^{-2}$ Па) за максимальної температури синтезу 1150 °C. Кристалічна структура селенідів $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$ (x = 0.05; 0.10; 0.15): $Nd_3Ag_{0.2}Ge_{1.2}Se_7$ (a = 10.5661(1) Å, c = 6.0381(7) Å, $R_I$ = 0.0811, $R_p$ = 0.1978), $Nd_3Ag_{0.4}Ge_{1.15}Se_7$ (a = 10.5863(4) Å, c = 6.0359(4) Å, $R_I$ = 0.0883, $R_p$ = 0.2017) та $Nd_3Ag_{0.6}Ge_{1.1}Se_7$ (a = 10.6045(6) Å, c = 6.0446(5) Å, $R_I$ = 0.0880, $R_p$ = 0.1904) вивчена рентгенівським методом порошку. Досліджені структури належать до структурного типу $La_3CuSiS_7$ (ПГ $P6_3$; СП hP24). У їх структурі атоми неодиму розташовані в ПСТ 6c (x y z) і разом з атомами селену формують тригональні призми з двома додатковими атомами [Nd $Se_1$4$Se_2$3$Se_3$] (КЧ = 8). Атоми статистичних сумішей R1 (0.20 Ge + 0.20 Ag), R2 (0.15 Ge + 0.40 Ag) та R3 (0.10 Ge + 0.60 Ag), що займають ПСТ 2a (0 0 z) розташовані практично на одній з граней октаедра [R(Ag+Ge) 6Se]. За рахунок цього ці атоми лежать в площині трикутників [M 3$Se_2$]. Атоми Ge, що локалізовані в ПСТ 2b (1/3 2/3 z) мають тетраедричне оточення [Ge $Se_1$3$Se_3$] з атомів селену. Селен в кристалічній гратці має три атомні позиції: Se1(ПСТ 2b), Se2 та Se3 (ПСТ 6c). На елементарну комірку припадає дві формульні одиниці $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$. Тригональні призми [Nd 8Se] з'єднанні маж собою ребрами і формують "блоки" (по три призми в кожному). Октаедри [R(Ag+Ge) 6Se] мають спільні грані і утворюють "колони" в напрямку головної осі. Тригональні призми з октаедрами утворюють спільні грані. Тетраедри [Ge 4Se] є ізольовані один від одного. При збільшенні вмісту аргентуму спостерігається збільшення параметрів елементарної комірки за рахунок розмірного фактору. Германійвмісні селеніди $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$ (x = 0.05; 0.10; 0.15) на основі неодиму є перспективними халькогенідними фазами на основі яких можуть бути створені матеріали для нелінійної оптики. За рахунок наявності в структурі рідкісноземельних елементів матеріали на основі таких селенідів можуть прогнозовано володіти слабкими парамагнітними властивостями.*

***Ключові слова:*** *рідкісноземельні метали, халькогеніди, кристалічна структура, рентгенівський метод порошку.*

***Nazarii BLASHKO***
*Senior Laboratory Assistant at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, 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 Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025*
***ORCID:*** *0000-0002-5618-7156*

**To cite this article:** Blashko, N., Marchuk, O. (2024). Krystalichna struktura khalkohenidiv $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$ (x = 0.05; 0.10; 0.15) [Crystal structure of $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$ (x = 0.05; 0.10; 0.15) chalcogenides]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development,* 3, 19–25, doi: https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-3

## CRYSTAL STRUCTURE OF $ND_3AG_{4X}GE_{1.25-X}SE_7$ (X = 0.05; 0.10; 0.15) CHALCOGENIDES

*Three samples of stoichiometric compositions $Nd_3Ag_{0.2}Ge_{1.2}Se_7$, $Nd_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$ i $Nd_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$, weighing one gram each, were obtained by sintering elementary high-purity in vacuumed quartz ampoules (1.33·10-2 Pa) at a maximum synthesis temperature 1150 °C. Crystal structure of $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$ selenides (x = 0.05; 0.10; 0.15): $Nd_3Ag_{0.2}Ge_{1.2}Se_7$ (a = 10.5661(1) Å, c = 6.0381(7) Å, $R_I$ = 0.0811, $R_p$ = 0.1978), $Nd_3Ag_{0.4}Ge_{1.15}Se_7$ (a = 10.5863(4) Å, c = 6.0359(4) Å, $R_I$ = 0.0883, $R_p$ = 0.2017) and $Nd_3Ag_{0.6}Ge_{1.1}Se_7$ (a = 10.6045(6) Å, c = 6.0446(5) Å, $R_I$ = 0.0880, $R_p$ = 0.1904) was studied by X-ray powder method. The studied structures relate to the structural type $La_3CuSiS_7$ (SG $P6_3$; PS hP24). In their structure, Neodymium atoms are located in the site 6c (x y z) and, together with selenium atoms, form trigonal prisms with two additional atoms [Nd $Se_1 4Se_2 3Se_3$] (CN = 8). Atoms of statistical mixtures R1 (0.20 Ge + 0.20 Ag), R2 (0.15 Ge + 0.40 Ag) and R3 (0.10 Ge + 0.60 Ag) occupying the site 2a (0 0 z) are located practically on one of the faces of the octahedron [R(Ag +Ge) 6Se]. Due to this, these atoms lie in the plane of triangles [M 3Se2]. Ge atoms localized in the site 2b (1/3 2/3 z) have a tetrahedral environment [Ge $Se_1 3Se_3$] of selenium atoms. Selenium in the crystal lattice has three atomic positions: Se1 (site 2b), Se2 and Se3 (site 6c). There are two formula units of $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$ per unit cell. Trigonal prisms [Nd 8Se] are connected by edges and form "blocks" (three prisms in each). Octahedra [R(Ag+Ge) 6Se] have common faces and form "columns" in the direction of the main axis. Trigonal prisms with octahedra form common faces. [Ge 4Se] tetrahedra are isolated from each other. When the content of argentum increases, the unit cell parameters increase due to the size factor. Germanium-containing selenides $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$ (x = 0.05; 0.10; 0.15) based on neodymium are promising chalcogenide phases on the basis of which materials for nonlinear optics can be created. Due to the presence of rare earth elements in the structure, materials based on such selenides can predictably have weak paramagnetic properties.*

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

**Актуальність проблеми та аналіз останніх досліджень і публікацій.** Серед наукових напрямів сучасного матеріалознавства є пошук багатофункціональних матеріалів які не мають у своєму складі токсичних елементів. Значний інтерес для дослідження мають тетрарні катіон дефектні халькогеніди на основі РЗМ (Gulay, 2008; Смітюх, 2017; Daszkiewicz, 2018; Блашко, 2022). Особливістю цих структур є велике координаційне число атомів РЗМ, поліедри якого займають більшу частину атомного простору елементарної комірки. Атоми статистичної суміші R(Ag + Ge) розташовані в середині трикутників [R 3Se], які знаходяться на протилежних гранях октаедра [R 6Se]. Атоми Ge мають тетраедричне оточення. Оскільки такі халькогеніди кристалізуються в ПГ $P6_3$, що немає центру симетрії, вони прогнозовано можуть генерувати широкий спектр властивостей (Mei, 2012; Yin, 2012; Shi, 2015; Feng, 2014; Hao, 2014; Zhang, 2014; Kabanov, 2024).

**Мета дослідження.** Метою дослідження є вивчення кристалічної структури селенідів $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$ (x = 0.05; 0.10; 0.15), як перспективних матеріалів для нелінійної оптики.

**Експериментальна частина.** Три зразки стехіометричних складів $Nd_3A_{g0.20}Ge_{1.20}S_{e7}$, $Nd_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$ і $Nd_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$ готувались сплавлянням простих речовин Nd, Ag, Ge, Se високого ступеня чистоти у вакуумованих, до залишкового тиску (1.33·10-2 Па) кварцових ампулах. Загальна маса наважки для кожного

сплаву становила 1.0 г. Сплавляння здійснювали в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30 згідно технологічного режиму: нагрів до температури 1150 °С із швидкістю 12 °С/год; витримка за температури 1150 °С протягом чотирьох годин; охолодження до температури 500 °С із швидкістю 12 °С/год; гомогенізуючий відпал за температури 500 °С протягом двох місяців; гартування у воду кімнатної температури без розвакуумування. Кристалічну структуру синтезованих селенідів вивчали ретґенівським методом порошку. Експериментальні дифрактограми зразків були отримані на рентґенівському дифрактометрі ДРОН4-13 [CuKα-випромінювання (λ = 1.54185 Å), 10 ° ≤ 2Θ ≤ 100 ° крок сканування – 0.05 °, експозиція у кожній точці – 10 с]. Розрахунок кристалічної структури проведено методом Рітвельда [пакет програм WinCSD 4.19 (Grin, 2014)]. Для візуалізації структури використовували програму VESTA 3.5.7 (Momma, 2011).

**Результати та їх обговорення.** Кристалічна структура селенідів $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$ (x = 0.05; 0.10; 0.15) вивчена методами рентґенівської порошкової дифрактометрії. Дифрактограми досліджених зразків проіндесовані у гексагональній сингонії (СП *hP*24, ПГ $P6_3$). Умови рентґенівського експерименту та кристалографічні параметри представлені в таблиці 1. Аналіз індексів *hkl* та їх інтенсивностей вказав на приналежність структур синтезованих халькогенідів до структурного типу $La_3CuSiS_7$ (Guittard, 1972). Уточнення координат та ізотропних параметрів теплових коливань атомів (таблиця 2) у цій моделі призводить до задовільних значень факторів добротності. Спостережувані, розраховані та різницеві між ними дифрактограми селенідів $Nd_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$ (А), $Nd_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$ (Б) і $Nd_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$ (В) при цих параметрах атомів, наведені на рис. 1.

Координаційні поліедри [Nd 8Se], [Ge 4Se] і [R 3Se] та їх укладку у структурі селенідів зображено на рис. 2 (Г-Д).

Селеніди складу $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$ (x = 0.05; 0.10; 0.15) синтезовані на основі сполуки $Nd_3Ge_{1.5}Se_7$ (Guittard, 1970) шляхом часткового заміщення атомів германію в ПСТ 2*a* атомами одновалентного арґентуму. У структурах цих фаз атоми неодиму заселяють одну ПСТ 6*c* (*x y z*) і координують навколо себе вісім атомів селену, формуючи тригональні призми з двома додатковими атомами [Nd 8Se]. Ці призми між собою утворюють спільні вершини і ребра. Статистична суміш атомів R (Ag + Ge) локалізована в ПСТ *2a* (0 0 z). Склад цієї суміші:

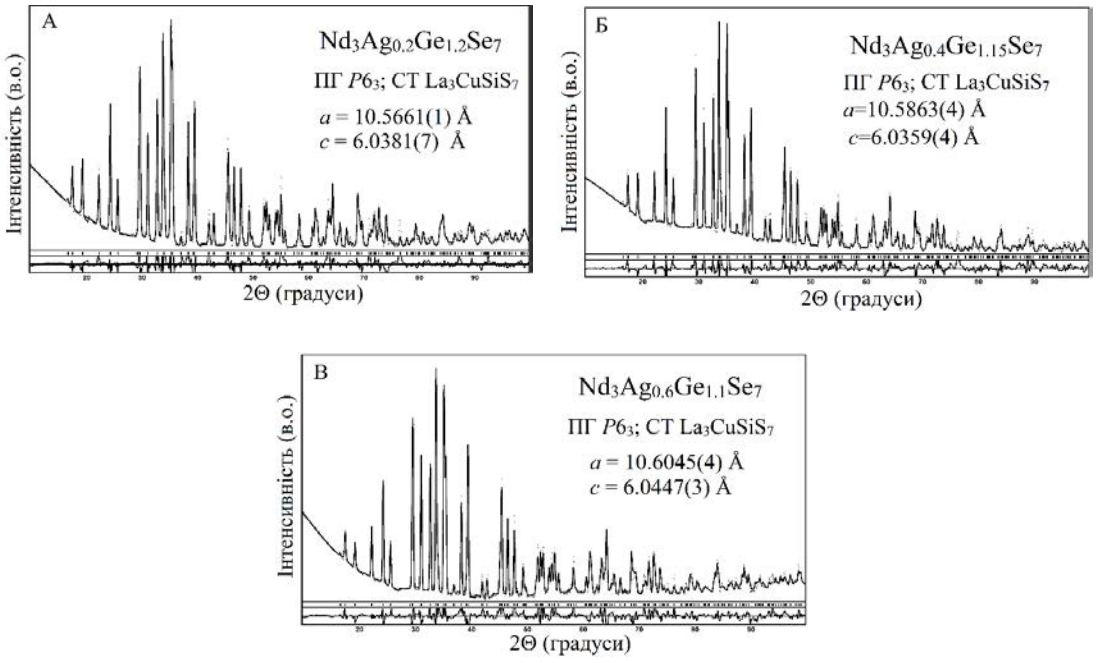


**Рис. 1. Спостережувані, розраховані та різницеві між ними дифрактограми селенідів: $Nd_3Ag_{0.2}Ge_{1.2}Se_7$ (А), $Nd_3Ag_{0.4}Ge_{1.15}Se_7$ (Б) та $Nd_3Ag_{0.6}Ge_{1.1}Se_7$ (В)**

Таблиця 1

**Умови проведення експерименту та результати уточнення кристалічної структури селенідів $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$ (x = 0.05; 0.10; 0.15)**

| Параметри | $Nd_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$ | $Nd_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$ | $Nd_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$ |
|---|---|---|---|
| Просторова група та її номер | $P6_3$ (173) | $P6_3$ (173) | $P6_3$ (173) |
| Символ Пірсона | *hP*22.8 | *hP*23.1 | *hP*23.6 |
| *a,* (Å) | 10.5661(1) | 10.5863(4) | 10.6045(4) |
| *c,* (Å) | 6.0381(7) | 6.0359(4) | 6.0447(3) |
| Об'єм комірки (Å $^3$) | 583.8(2) | 585.82(8) | 588.68(7) |
| Кількість атомів в комірці | 22.8 | 23.1 | 23.6 |
| Густина (обрахована) (г/см$^3$) | 6.224(2) | 6.3041(8) | 6.4155(8) |
| Абсорбційний коефіцієнт (1/см) | 1272.26 | 1292.88 | 1314.66 |
| Випромінювання і довжина хвилі (Å) | Cu 1.54185 | | |
| Дифрактометр | ДРОН 4-13 | | |
| Спосіб обрахунку | Повнопрофільний | | |
| Програма для обрахунку | WinCSD | | |
| Кількість атомних позицій | 6 | 6 | 6 |
| Кількість вільних параметрів | 2 | 2 | 2 |
| 2Q | 100.05; 0.497 | 100.00; 0.497 | 100.00; 0.497 |
| Фактори достовірності $R_I$ / $R_p$ | 0.0811/0.1978 | 0.0883/0.2017 | 0.0883/0.1908 |
| Фактор шкали | 0.36341(6) | 0.4367(2) | 0.4810(2) |
| Вісь текстури та його параметр | [1 3 4] 1.70(5) | [1 3 4] 1.62(0) | [1 3 0] 0.82(0) |

Таблиця 2

**Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі селенідів $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$ (x = 0.05; 0.10; 0.15)**

| Атом | ПСТ | x/a | y/b | z/c | $B_{iso}$ r |
|---|---|---|---|---|---|
| **$Nd_3Ag_{0.2}Ge_{1.2}Se_7$** | | | | | |
| Nd | 6*c* | 0.1299(3) | 0.3595(3) | 0.077(2) | 0.44(7) |
| Ge | 2*b* | 1/3 | 2/3 | 0.660(3) | 1.5(4) |
| R1 | 2*a* | 0 | 0 | 0.00000 * | 0.7(8) |
| Se1 | 2*b* | 1/3 | 2/3 | 0.269(3) | 1.0(4) |
| Se2 | 6*c* | 0.2598(5) | 0.1724(6) | 0.053(2) | 1.0(2) |
| Se3 | 6*c* | 0.5146(6) | 0.0933(5) | 0.3165(15) | 0.4(2) |
| R1 – 0.200 Ag + 0.200 Ge | | | | | |
| **$Nd_3Ag_{0.4}Ge_{1.15}Se_7$** | | | | | |
| Nd | 6*c* | 0.1284(4) | 0.3565(3) | 0.0707(15) | 0.59(7) |
| Ge | 2*b* | 1/3 | 2/3 | 0.656(3) | 0.7(4) |
| R2 | 2*a* | 0 | 0 | 0.00000* | 1.5(6) |
| Se1 | 2*b* | 1/3 | 2/3 | 0.272(3) | 1.3(4) |
| Se2 | 6*c* | 0.2650(6) | 0.1693(7) | 0.060(2) | 1.2(2) |
| Se3 | 6*c* | 0.5189(7) | 0.1002(7) | 0.3154(15) | 0.6(2) |
| R2 – 0.400 Ag + 0.150 Ge | | | | | |
| **$Nd_3Ag_{0.6}Ge_{1.1}Se_7$** | | | | | |
| Nd | 6*c* | 0.1286(3) | 0.3573(3) | 0.0744(13) | 0.32(7) |
| Ge | 2*b* | 1/3 | 2/3 | 0.655(2) | 1.1(4) |
| R3 | 2*a* | 0 | 0 | 0.00000* | 1.6(4) |
| Se1 | 2*b* | 1/3 | 2/3 | 0.271(3) | 0.9(4) |
| Se2 | 6*c* | 0.2690(6) | 0.1701(7) | 0.058(2) | 0.8(2) |
| Se3 | 6*c* | 0.5190(7) | 0.1017(7) | 0.3140(14) | 0.2(2) |
| R3 – 0.600 Ag + 0.100 Ge<br>* – зафіксовано | | | | | |

50 % Ag і 50 % Ge (для $Nd_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$), 73 % Ag і 27 % Ge (для $Nd_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$) та 86 % Ag і 14 % Ge (для $Nd_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$).

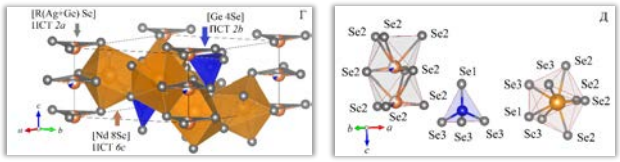


**Рис. 2. Укладка (Г) та координаційні поліедри (Д) для Nd, Ge та R(Ag+Ge) у структурі синтезованих селенідів**

Атоми R (Ag + Ge) розташовані практично на одній з граней октаедра [R (Ag + Ge) 6Se]. За рахунок цього ці атоми лежать в площині трикутників [M 3Se]. У структурі селенідів атоми германію заселяють ПСТ 2b (1/3 2/3 z) і координують навколо себе чотири атоми селену, утворюючи високосиметричні тетраедри [Ge 4Se], які є ізольовані один від одного. При збільшені вмісту арґентуму параметри комірки прогнозовано збільшуються. Параметр a від 10.5661(1) до 10.6045(4) Å; параметр c від 6.0381(7) до 6.0447(3) Å; параметр *c* від 583.8(2) до 588.68(7) Å3. Тригональні призми [КЧеф. = 7.63–7.99 (χ= 0.02542-0.02352)] та тетраедри [$КЧ_{еф}$ = 3.98-3.99 (χ= 0.00968–0.00598)] стають більш симетричні.

Середня довжина зв'язків δ(Nd–Se) та δ(R–Se) збільшується, а δ(Ge – Se) – зменшується. Розраховані величини середніх довжин зв'язків добре узгоджуються з сумами відповідних йонних радіусів [Shannon, 1976; Wiberg, 2007]. Параметри поліедрів у структурах синтезованих селенідів подано в таблиці 3.

**Висновки і перспективи подальших досліджень.** Вперше синтезовано, рентґенівським методом порошку вивчено та проаналізовано кристалічну структуру нових тетрарних селенідів $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1,25-x}Se_7$ (x = 0.05; 0.10; 0.15).

На основі аналізу масиву експериментально отриманих результатів встановлено, що ці халькогеніди кристалізуються у гексагональній сингонії (СТ $La_3CuSiS_7$, ПГ $P6_3$) з параметрами елементарної комірки: $a$ = 10.5661(1) Å, $c$ = 6.0381(7) Å та $V$ = 583.8(2) Å$^3$, $R_I$ = 0.0811, $R_p$ = 0.1978 (для $Nd_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$); $a$ = 10.5863(4) Å, $c$ = 6.0359(4) Å та $V$ = 585.82(8) Å$^3$, $R_I$ = 0.0833, $R_p$ = 0.2017 (для $Nd_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$) та $a$ = 10.6045(4) Å, $c$ = 6.0447(3) Å та $V$ = 588.68(7) Å$^3$ , $R_I$ = 0.0883, $R_p$ = 0.1908 (для $Nd_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$).

В подальших дослідженнях планується дослідження фізичних властивостей синтезованих халькогенідів (оптичних, електричних, магнітних, тощо).

Таблиця 3

**Параметри поліедрів у структурах $Nd_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$ (x = 0.05; 0.10; 0.15)**

| Параметри | $Nd_3Ag_{0.20}Ge_{1.20}Se_7$ | $Nd_3Ag_{0.40}Ge_{1.15}Se_7$ | $Nd_3Ag_{0.60}Ge_{1.10}Se_7$ |
|---|---|---|---|
| Тригональні призми [Nd 8Se] | | | |
| $\delta(Nd\text{-}Se)_{мін}$ – $\delta(Nd\text{-}Se)_{макс}$, Å | 2.920(9) –3.300(17) | 2.973(12) – 3.199(17) | 2.9686(8) –3.2287(12) |
| Середня довжина зв'язку $\delta(Nd – Se)_{сер}$, Å | 3.0685 | 3.0737 | 3.0796 |
| Об'єм поліедра, Å$^3$ | 50.1301 | 50.4232 | 50.6884 |
| Коефіцієнт дисторції (χ) | 0.02542 | 0.02396 | 0.02352 |
| $КЧ_{еф}$ | 7.63 | 7.76 | 7.76 |
| Тетраедри [Ge 4Se] | | | |
| $\delta(Ge\text{-}Se)_{мін}$ – $\delta(Ge\text{-}Se)_{макс}$, Å | 2.35(3) –2.417(10) | 2.32(3) –2.369(11) | 2.321(3) – 2.3586(8) |
| Середня довжина зв'язку, $\delta(Ge – Se)_{сер}$, Å | 2.4013 | 2.3565 | 2.3493 |
| Об'єм поліедра, Å$^3$ | 7.0684 | 6.6564 | 6.5937 |
| Коефіцієнт дисторції (χ) | 0.00968 | 0.00823 | 0.00598 |
| ∠ Se1 – Ge – Se3, (°) | 113.1(5) | 114.1(5) | 114.05(3) |
| ∠ Se3 – Ge – Se3, (°) | 105.6(6) | 104.5(6) | 104.53(3) |
| $КЧ_{еф}$ | 3.98 | 3.99 | 3.99 |
| Моноедри [ R(Ag+Ga) 3Se] | | | |
| δ(R-Se), Å | 2.439(6) | 2.485(6) | 2.5236(6) |
| $КЧ_{еф}$ | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| $\delta(Nd – Se)_{сер}$ = 0,125*e | | | |
| $\delta(Ge – Se)_{сер}$ = 0,25*[3* δ(Ge–Se3) + δ(Ge–Se1)]; | | | |

## ЛІТЕРАТУРА:


1. Gulay L., Lychmanyuk O. Crystal structure of the $R_3Si_{1.25}Se_7$ (R = Pr, Nd and Sm) compounds. *J. Alloys Compd*. 2008. 458. P. 174–177. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.127

2. Смітюх О., Марчук О., Олексеюк І., Федорчук А. Кристалічна структура сполук $Er_{1.5}La(Pr)_{1.5}Si_{1.67}Se_7$. *Вісн. Ужгор. нац. ун-ту. Серія «Хімія»*. 2017. 1(37). С. 44–47.

3. Daszkiewicz M., Smitiukh O., Marchuk O., Gulay L. The crystal structure of $Er_{2.34}La_{0.66}Ge_{1.28}S_7$ and the $La_xR_yGe_3S_{12}$ phases (R – Tb, Dy, Ho and Er). *J. Alloys Compd*. 2018. 738. P. 263–269. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.207

4. Блашко Н., Марчук О., Смітюх О., Федорчук А. Кристалічна структура $Pr_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$ (x=0.10; 0.15). *Вісн. Одеського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2022. 27. 3(83). С. 27–35. https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268609

5. Mei D., Yin W., Feng K., Lin Z., Bai L., Yao J., Wu Y. $LiGaGe_2Se_6$: A New IR Nonlinear Optical Material with Low Melting Point. *Inorganic Chem.* 2012. 51(2). P. 1035–1040. https://doi.org/10.1021/ic202202j

6. Yin W., Feng K., Hao W., Yao J., Wu Y. Syntheses, structures, and optical properties of $Ba_4MInSe_6$ (M = Cu, Ag). *J. Solid State Chem.* 2012. 192. P. 168–171. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.068

7. Feng K., Zhang X., Yin W., Shi Y., Yao J., Wu Y. New Quaternary Rare-Earth Chalcogenides $BaLnSn_2Q_6$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Q = S; Ln = Ce, Q = Se): Synthesis, Structure, and Magnetic Properties. *Inorganic Chem.* 2014. 53(4). P. 2248–2253. https://doi.org/10.1021/ic402934m

8. Hao W., Han Y., Huang R., Feng K, Yin W., Yao J., Wu Y. $Ag_{1.75}InSb_{5.75}Se_{11}$: A new noncentrosymmetric compound with congruent-melting behavior. *J. Solid State Chem.* 2014. 218. P. 196–201. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.06.026

9. Zhang X., Chen W., Mei D., Zheng C., Liao F., Li Y., Lin J., Huang F. Synthesis, structure, magnetic and photo response properties of $La_3CuGaSe_7$. *J. Alloys Comp.* 2014. 610. P. 671–675. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.086

10. Shi Y., Chen Y., Chen M., Wu L., Lin H., Zhou L., Chen L. Strongest Second Harmonic Generation in the Polar $R_3MTQ_7$ Family: Atomic Distribution Induced Nonlinear Optical Cooperation. *Chem. Mat*. 2015. 27(5). P. 1876–1884. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00177

11. Kabanov A., Morkhova Y., Osipov V., Rothenberger M., Leisegang T., Blatov V. A novel class of multivalent ionic conductors with the $La_3CuSiS_7$ structure type: results of stepwise ICSD screening. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2024. 26(3). P. 2622–2628. https://doi.org/10.1039/D3CP04510B

12. Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst*. 2014. 47(2). P. 803–805. https://doi:10.1107/s1600576714001058

13. 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. https://doi:10.1107/S0021889811038970

14. Guittard M., Julien-Pouzol M. Les composes hexagonaux de type $La_3CuSiS_7$. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972. 3. P. 2207–2209.

15. Guittard M., Julien-Pouzol M. Les composes hexagonaux de type $La_3CuSiS_7$. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970. 7. P. 2467–2469.

16. Shannon R. Revised effective ionic radii and systematic studied of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst*. 1976. 39. P. 751–767. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551

17. Wiberg N, Wiberg E, Holleman A. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. *Walter de Gruyter. 102. Auflage*, 2007. P. 2003–2004.


## REFERENCES:


1. Gulay, L., & Lychmanyuk, O. (2008). Crystal structure of the $R_3Si_{1.25}Se_7$ (R = Pr, Nd and Sm) compounds. *J. Alloys Compd*., 458, 174–177. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.127

2. Smitiukh, O., Marchuk, O., Olekseyuk, I., & Fedorchuk, A. (2017). Krystalichna struktura spoluk $Er_{1.5}La(Pr)_{1.5}Si_{1.67}Se_7$ [Crystal structure of $Er_{1.5}La(Pr)_{1.5}Si_{1.67}Se_7$ compounds]. *Visn. Uzhhor. nats. u-tu. Ser. Khimiya – Uzhgorod Nat.* Univ. Bull. Chemistry Series, 1(37), 44–47 [in Ukrainian].

3. Daszkiewicz, M., Smitiukh, O., Marchuk, O., & Gulay, L. (2018). The crystal structure of $Er_{2.34}La_{0.66}Ge_{1.28}S_7$ and the $La_xR_yGe_3S_{12}$ phases (R – Tb, Dy, Ho and Er). *J. Alloys Compd*., 738, 263–269. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.207

4. Blashko, N., Marchuk, O., Smitiukh, O., & Fedorchuk, A. (2022). Krystalichna struktura $Pr_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$ (x=0.10; 0.15) [Crystal structure of $Pr_3Ag_{4x}Ge_{1.25-x}Se_7$ (x = 0.10; 0.15)]. *Visn. Odes. nats. u-tu. Ser. Khimiya – Odessa Nat.* Univ. Bull. Chemistry Series, 3(83), 27–35 [in Ukrainian]. https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268609

5. Mei, D., Yin, W., Feng, K., Lin, Z., Bai, L., Yao, J., & Wu, Y. (2012). $LiGaGe_2Se_6$: A New IR Nonlinear Optical Material with Low Melting Point. *Inorganic Chem.* 51(2). P.1035–1040. https://doi.org/10.1021/ic202202j

6. Yin, W., Feng, K., Hao, W., Yao, J., & Wu, Y. (2012). Syntheses, structures, and optical properties of $Ba_4MInSe_6$ (M = Cu, Ag). *J. Solid State Chem.* 192. P.168–171. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.068

7. Feng, K., Zhang, X., Yin, W., Shi, Y., Yao, J., & Wu, Y. (2014). New Quaternary Rare-Earth Chalcogenides $BaLnSn_2Q_6$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Q = S; Ln = Ce, Q = Se): Synthesis, Structure, and Magnetic Properties. *Inorganic Chem.* 53(4). P.2248–2253. https://doi.org/10.1021/ic402934m

8. Hao, W., Han, Y., Huang, R., Feng, K, Yin, W., Yao, J., & Wu, Y. (2014). $Ag_{1.75}InSb_{5.75}Se_{11}$: A new noncentrosymmetric compound with congruent-melting behavior. *J. Solid State Chem.* 218. P. 196–201. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.06.026

9. Zhang, X., Chen, W., Mei, D., Zheng, C., Liao, F., Li, Y., Lin, J., & Huang, F. (2014). Synthesis, structure, magnetic and photo response properties of $La_3CuGaSe_7$. *J. Alloys Comp.* 610. P. 671–675. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.086

10. Shi, Y., Chen, Y., Chen, M., Wu, L., Lin, H., Zhou, L., & Chen, L. (2015). Strongest Second Harmonic Generation in the Polar $R_3MTQ_7$ Family: Atomic Distribution Induced Nonlinear Optical Cooperation. *Chem. Mat*. 27(5). P. 1876–1884. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00177

11. Kabanov, A., Morkhova, Y., Osipov, V., Rothenberger, M., Leisegang, T., Blatov, V. (2024). A novel class of multivalent ionic conductors with the $La_3CuSiS_7$ structure type: results of stepwise ICSD screening. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 26(3). P. 2622–2628. https://doi.org/10.1039/D3CP04510B

12. Grin, Y., & Akselrud, L. (2014). WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst*. 47(2). P. 803–805. https://doi:10.1107/s1600576714001058

13. Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst*. 44(6). P. 1272–1276. https://doi:10.1107/S0021889811038970

14. Guittard, M., & Julien-Pouzol, M. (1972). Les composes hexagonaux de type $La_3CuSiS_7$. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3. P. 2207–2209.

15. Guittard, M., & Julien-Pouzol, M. (1970). Les composes hexagonaux de type $La_3CuSiS_7$. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 7. P. 2467–2469.

16. Shannon, R. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studied of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst*. 39. P.751–767. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551

17. Wiberg, N., Wiberg, E., & Holleman, A. (2007). Lehrbuch der Anorganischen Chemie. *Walter de Gruyter. 102. Auflage*, P.2003–2004.