中国科学 B辑:化学 2009 年 第 39 卷 第 10 期: 1167 ~ 1174
www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

五个无心四元硫化物$Al_xLn_3(Si_yAl_{1-y})S_7$ (Ln = Y, Gd, Dy) 和 $In_{0.33}Sm_3SiS_7$的合成、结构及性质

郭胜平, 郭国聪*, 黄锦顺

结构化学国家重点实验室, 中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002

* 通讯作者, E-mail: gcguo@fjirsm.ac.cn

收稿日期: 2009-07-05; 接受日期: 2009-08-10

摘要 使用一种新的高温固相反应方法合成得到了五个新的异质同构的四元稀土硫化物. 它们结晶于六方晶系的手性空间群$P6_3$, 属于ALn_3EQ_7(A: 碱金属或货币金属; Ln: 稀土元素; E: 第IVA族元素; E: 硫属元素)结构类型, 晶胞参数为a = 9.621(1) ~ 10.038(2) Å, c = 5.672 (2)~5.939(1) Å, V = 476.1(1)~494.9(2) Å^3, Z = 2. 它们的晶体结构可以描述为: LnS_8双帽三棱柱之间相互连接成三维框架结构, 而A位和E位原子分别占据所形成的八面体和四面体空隙. 化合物 **4** 的光学和磁性质的研究表明: 它是光学带隙为 2.34 eV的半导体, 并表现出类似于反铁磁相互作用的磁行为.

关键词
硫化物
稀土
固相反应
晶体结构
磁性质

1 引言

由于其丰富的结构和性质, 稀土硫属化合物得到了广泛的研究[1~3]. 在过去的几十年里, 一些稀土硫属化合物体系相继被报道, 如ALn_3EQ_7 [4~9]、$ALnEQ_4$[10~13]、$BaLn_2MS_5$[14,15]、$ALnMQ_3$体系 (A: 碱或货币金属; Ln: 稀土元素; E: IVA族元素; M: 二价过渡金属; Q: 硫属元素)[16~21], 等. ALn_3EQ_7体系化合物中, A位原子多是货币金属离子Ag^+或Cu^+, 少数化合物中是碱金属、二价过渡金属或Mg^{2+}离子. 只有两个化合物, $Al_{0.44}La_3Si_{0.93}S_7$[22] 和$In_{0.67}La_6Si_2S_{14}$[23], A 位被三价主族金属离子占据. 此外, 除$Al_{0.44}La_3Si_{0.93}S_7$[22]外, 其他$ALn_3EQ_7$体系化合物中, 常由IVA族元素(Si、Ge和Sn)占据的E位都不存在无序的情况. 本文报道了五个新的ALn_3EQ_7体系化合物的合成、晶体结构、光学和磁性质, 它们分别是: $Al_{0.57}Gd_3(Si_{0.27}Al_{0.73})S_7$ (**1**)、$Al_{0.55}Dy_3(Si_{0.34}Al_{0.66})S_7$ (**2**)、$Al_{0.50}Y_3(Si_{0.50}Al_{0.50})S_7$ (**3**)、$Al_{0.44}Gd_3(Si_{0.70}Al_{0.30})S_7$ (**4**)和$In_{0.33}Sm_3SiS_7$ (**5**). 它们的A位被三价主族元素离子Al^{3+}或In^{3+}占据, 且在 **1**–**4** 中, E位由Si和Al共占据.

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

试验中所用的试剂均为分析纯或以上纯度, Al (99%)、Si (99%)、S (99.999%)、Gd_2O_3 (99.9%)、Y_2O_3 (99.9%)、Dy_2O_3 (99.9%)、Sm_2O_3 (99.9%)、B (99%)和In_2O_3 (99.99%). 晶体结构数据在Rigaku AFC7R四圆单晶衍射仪上收集, 采用经石墨单色器单色化的Mo-$K\alpha$ radiation (λ = 0.71073 Å), 环境温度为 293 K, 以ω-2θ 扫描方式. 粉末衍射数据在PANalytical X'Pert Pro粉末X射线衍射仪上收集, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA. 紫外漫反射光谱由Lambda 900 UV–Vis–NIR谱仪得到, 波长范围为 300~1700 nm, 使用$BaSO_4$白板为背景, 漫反射谱由Kubelka-Munk公式$\alpha/S = (1-R)^2/2R$计算得到, α、S和R分别是吸收系

数、散射系数和反射系数[24,25]. 变温磁化率数据在Quantum Design PPMS model 6000 磁力计上收集, 温度范围为 2~300 K, 磁场为 5000 Oe. 使用Pascal常数对所有的原子进行抗磁校正, 磁矩由公式 $U_{eff} = 2.828(\chi_M T)^{1/2}$计算得到.

2.2 合成

每个配方的原料的总质量为 500 mg, 外加 400 mg的KI用作助熔剂. 合成 **1**~**4** 的原料为Al、Si、S、Ln_2O_3和B, 其摩尔比为Al : Si : S : Ln_2O_3 : B = 1/3 : 2 : 8 : 1 : 6. 合成 **5** 的原料为In_2O_3、Si、S、Sm_2O_3和B, 其摩尔比为In_2O_3 : Si : S : Sm_2O_3 : B = 1 : 2 : 8 : 1 : 10. 原料混合后在玛瑙研钵里研磨均匀, 然后压成约 11 mm直径大小的圆片, 装到石英管中. 石英管抽真空至 1×10^{-4} torr, 用氢氧焰密封. 将封好的石英管放入箱式炉中, 5 h内从室温加热至 300℃, 保温 10 h; 5 h内加热至 650℃, 保温 10 h; 5 h内加热至 950℃, 保温 10 天; 然后 5 天内冷却至 300℃, 关掉炉子, 得到 **1**~**5** 的块状晶体, 它们在空气和水中都很稳定. 用粉末X射线衍射(PXRD)表征了 **4** 的纯度(图 1).

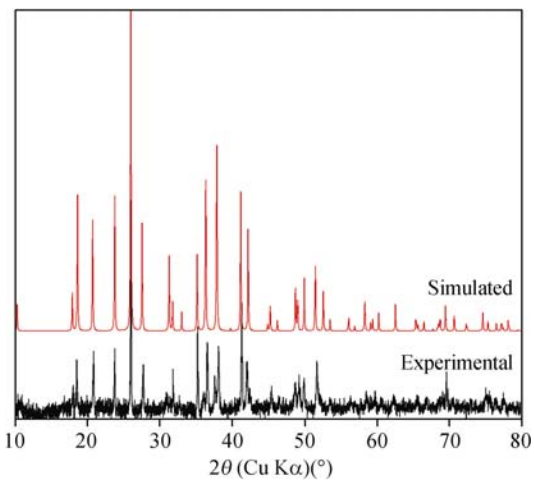

图 1 化合物 4 的粉末衍射图

2.3 晶体结构测定

晶胞参数的精修和数据还原由CrystalStructure程序完成[26]. 化合物结构使用直接法解析并用SHELXTL™ Version 5 程序包进行结构精修[27]. 对所有原子的坐标及其各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法精修. 化合物的化学式是在综合考虑了晶体学上精修得到的组成和电荷平衡的需要的基础上得到的.

晶体学数据列于表 1 中, 表 2 列出了主要的键长, 表 3 列出了原子坐标和温度因子. ICSD 存储编号: CSD-420795 (**1**)、CSD-420791 (**2**)、CSD-420793 (**3**)、CSD-420794 (**4**)和 CSD-420792 (**5**).

3 结果与讨论

3.1 合成和晶体结构

五个化合物均由一种新的固相合成路线合成[28~31]. 传统的多元硫属化合物的合成方法主要是: 二元金属硫属化合物或金属单质用做金属源, 且由于大多数反应物在空气中不稳定, 所有的操作过程均须在手套箱中进行. 与传统方法不同, 我们使用金属氧化物Ln_2O_3和In_2O_3为Ln和In源, 同时, 将亲氧的B加入到反应体系中, 用它做还原剂, 夺取金属氧化物中的氧并防止空气、水和石英管对合成过程的不利影响.

化合物 **1**~**5** 与ALn_3EQ_7体系化合物异质同构, 都结晶于手性空间群$P6_3$. 迄今, 大量的ALn_3EQ_7体系化合物被合成出来, 但是无序仅出现于极少数的化合物的结构中. 有趣的是, 化合物 **1**~**5** 的结构中都存在无序: (1) 化合物 **1**~**4** 的结构中, A位原子Al^{3+}的占有率分别被精修到 0.57、0.55、0.50 和 0.44, 同时, Si^{4+}和Al^{3+}以不同的比例共同占据E位; (2) 化合物 **5** 的结构中A位的In^{3+}的占有率被精修到 0.33.

化合物 **1**~**4**, $Al_{0.50}Dy_3(Si_{0.50}Al_{0.50})S_7$和$Al_{0.38}Dy_3(Si_{0.85}Al_{0.15})S_7$[29], 具有上面说到的相同的无序类型, 这些化合物是首例ALn_3EQ_7体系化合物中Si和Al原子共同占据E位. 它们具有化学通式: $Al_xLn_3(Al_ySi_z)S_7$, x、y和z之间满足两个方程: $y + z = 1$ 和 $3x + 3y + 4z = 5$. 应用SHELXTL程序中的“sump”命令来确定A位的Al和E位的Al和Si的占有率. 由于Al^{3+}和Si^{4+}离子大小相近, 将Si和Al作统计分布是合理的. 一般地, ALn_3EQ_7体系化合物中A位多被一价的碱金属或货币金属离子, 如Na^+、Ag^+和Cu^+, 或二价的主族金属离子Mg^{2+}占据. 只有三个化合物, $Al_{0.33}Sm_3SiS_7$[29]、$Al_{0.44}La_3Si_{0.93}S_7$[22] 和

表 1　化合物 1~5 的晶体数据和结构优化参数

Empirical formula	$Al_{0.57}Gd_3(Si_{0.27}Al_{0.73})S_7$	$Al_{0.55}Dy_3(Si_{0.34}Al_{0.66})S_7$	$Al_{0.50}Y_3(Si_{0.50}Al_{0.50})S_7$
	(1)	**(2)**	**(3)**
Formula weight	738.83	754.12	532.18
Crystal size (mm^3)	0.08×0.06×0.02	0.16×0.12×0.10	0.10×0.10×0.10
T (K)	293(2)	293(2)	293(2)
λ (Mo Kα, Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
Space group	$P6_3$ (173)	$P6_3$ (173)	$P6_3$ (173)
a (Å)	9.828 (2)	9.784 (3)	9.621(1)
c (Å)	5.793 (1)	5.846 (4)	5.939(1)
V ($Å^3$)	484.6 (2)	484.6 (4)	476.1(1)
Z	2	2	2
D_{calcd} ($g\cdot cm^{-3}$)	5.064	5.168	3.712
μ (mm^{-1})	21.877	24.475	19.748
F (000)	649	661	498
θ_{range} (°)	4.15 to 25.35	2.40 to 25.46	2.44 to 25.50
Measd. reflns	1977	1073	425
Indep. reflns/R_{int}	332/0.1372	333/0.0778	338/0.0309
Obs. Reflns	331	333	302
$R1$[a] ($I > 2\sigma(I)$)	0.0480	0.0285	0.0480
$wR2$[b] (all data)	0.0994	0.0710	0.0956
GOF on F^2	1.003	1.036	1.046
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, ($e/Å^3$)	2.478/–2.946	2.001/–1.969	1.284/–1.134

a) $R1 = ||F_o| - |F_c||/|F_o|$. b) $wR2 = [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/[w(F_o^2)^2]^{1/2}$

$In_{0.67}La_6Si_2S_{14}$[23]，A位被三价离子占据．有趣的是，五个化合物中A位均由三价的Al^{3+}或In^{3+}离子占据，说明使用我们的合成方法，三价金属离子很容易就能被引入到ALn_3EQ_7体系化合物中的A位．当E位被Si^{4+}完全占据时，A位的Al^{3+}或In^{3+}的占有率被精修到0.33；如果Si^{4+} 的占有率小于1，或者一些Si^{4+}被Al^{3+}取代，则A位的三价离子的占有率就大于 0.33.

图 2 为 **3** 的配位图．Y原子周围有一个S1、三个S2 和四个S3 原子，Al原子周围有六个S3 原子，Si/Al原子周围有一个S1 和三个S2 原子．化合物 **3** 的晶体结构(图 3(a))由三种结构单元构筑而成，即YS_8双帽三棱柱(btp)、AlS_6八面体和$(Si/Al)S_4$四面体，其主体结构可以描述为 3-D开放框架，由Y—S键相互连接而成．六个YS_8 btps通过共面连接形成八面体空隙，被Al^{3+}占据；三个YS_8 btps 通过共顶点连接形成四面体空隙，被Si^{4+}/Al^{3+}占据．$(Si/Al)S_4$四面体之间是相互独立的，但是AlS_6八面体之间则通过共面形成沿c方向的1-D链(图 3(b))．Y—S键长为 2.714(3)~3.537(4) Å，与NaY_3SiS_7[5]中的相当；Al—S和Si—S键长分别为 2.504(7)~2.506(7) 和 2.156(9)~2.189(4) Å，分别与$Al_{0.44}La_3Si_{0.93}S_7$[22]中 2.582(7)~2.590(7) 和 2.110(4)~2.166(2) Å一致.

其它化合物的结构与 **3** 相同，不同仅在于 **1~4** 中由不同的稀土离子占据 Ln 位，且 A 位的 Al 和 E 位的 Si/Al 的占有率不同．化合物 **5** 中 In—S 键长为

表 2　化合物 1~5 的的原子坐标(×10^4)和平衡各向同性位移参数(Å^2×10^3)

atom	*x*	*y*	*z*	*U* (eq)
		1		
Gd(1)	8631.2(5)	6355.7(5)	1274.1(17)	12.21(16)
Al(1)	10000	10000	417(2)	2.3(2)
Si(1)	6667	3333	5480(9)	6.7(10)
Al(2)	6667	3333	5480(9)	6.7(10)
S(1)	9000(2)	4212(3)	3987(5)	11.6(6)
S(2)	10914(3)	12406(3)	1645(5)	15.9(6)
S(3)	6667	3333	9149(8)	11.6(9)
		2		
Dy(1)	6330.2(6)	8596.8(6)	3910(3)	9.3(3)
Al(1)	10000	10000	1880(20)	9(3)
Si(1)	6667	13333	3122(14)	3.4(13)
Al(2)	6667	13333	3122(14)	3.4(13)
S(1)	5770(3)	10984(3)	1615(9)	6.1(7)
S(2)	6667	13333	6777(13)	4.8(11)
S(3)	9067(4)	11462(3)	4356(10)	9.1(7)
		3		
Y(1)	2201.7(12)	8517.4(11)	203(3)	10.1(2)
Al(1)	0	1	–1620(2)	4.0(6)
Si(1)	3333	6667	4436(10)	5.9(6)
Al(2)	3333	6667	4436(10)	5.9(6)
S(1)	3333	6667	8066(10)	8.7(11)
S(2)	953(3)	5717(3)	2925(6)	9.8(7)
S(3)	–1004(3)	7590(3)	878(5)	11.1(5)
		4		
Gd(1)	6400.7(6)	8681.9(6)	2434(2)	11.5(3)
Al(1)	10000	10000	4620(30)	8.0(4)
Si(1)	3333	6667	8268(12)	6.6(14)
Al(2)	3333	6667	8268(12)	6.6(14)
S(1)	3333	6667	4589(11)	9.7(12)
S(2)	1047(4)	5223(4)	9743(6)	10.7(7)
S(3)	7552(4)	9093(4)	7147(7)	13.6(7)
		5		
Sm(1)	6416.3(7)	8743.1(7)	782(3)	11.7(3)
In(1)	10000	1	–1865(19)	7.0(9)
S(3)	8349(4)	7462(4)	624(8)	8.8(7)
S(1)	5874(4)	11105(4)	3095(7)	8.6(7)
S(2)	3333	06667	2959(13)	9.9(9)
Si(1)	6667	13333	1652(13)	7.2(10)

表 3　化合物 1~5 的主要键长(Å)[a)]

Bond	Dist.	Bond	Dist.	Bond	Dist.
1					
Gd(1)—S(2)#1	2.759(3)	Gd(1)-S(3)#4	2.887(2)	Al(1)—S(2)	2.533(8)
Gd(1)—S(2)#2	2.778(3)	Gd(1)-S(1)#5	2.889(3)	Al(1)—S(2)#7	2.516(8)
Gd(1)—S(1)	2.793(3)	Gd(1)-S(1)#6	2.964(3)	Si(1)—S(1)	2.185(3)
Gd(1)—S(2)#3	2.885(3)	Gd(1)-S(2)#7	3.289(3)	Si(1)—S(3)	2.125(7)
2					
Dy(1)—S(3)	2.755(3)	Dy(1)-S(1)#4	2.873(5)	Al(1)—S(3)	2.507(8)
Dy(1)—S(1)#1	2.782(5)	Dy(1)-S(3)#5	2.877(7)	Al(1)—S(3)#5	2.522(8)
Dy(1)—S(3)#2	2.788(3)	Dy(1)-S(1)	2.972(4)	Si(1)—S(2)	2.137(8)
Dy(1)—S(2)#3	2.860(4)	Dy(1)-S(3)#4	3.366(6)	Si(1)—S(1)	2.194(4)
3					
Y(1)—S(3)#1	2.714(3)	Y(1)-S(1)#4	2.811(3)	Al(1)—S(3)#3	2.504(7)
Y(1)—S(2)#2	2.774(4)	Y(1)-S(2)	2.843(3)	Al(1)—S(3)	2.506(7)
Y(1)—S(3)	2.778(3)	Y(1)-S(2)#3	3.000(3)	Si(1)—S(1)	2.156(9)
Y(1)—S(3)#3	2.783(4)	Y(1)-S(3)	3.537(4)	Si(1)—S(2)	2.189(4)
4					
Gd(1)—S(3)#1	2.749(3)	Gd(1)-S(2)#4	2.892(4)	Al(1)—S(3)	2.560(11)
Gd(1)—S(3)#2	2.768(3)	Gd(1)-S(1)	2.935(3)	Al(1)—S(3)#1	2.545(11)
Gd(1)—S(2)#3	2.800(4)	Gd(1)-S(2)#5	2.974(3)	Si(1)—S(1)	2.101(9)
Gd(1)—S(3)	2.870(5)	Gd(1)-S(3)#6	3.179(5)	Si(1)—S(2)	2.149(4)
5					
Sm(1)—S(3)	2.814(3)	Sm(1)-S(1)#4	2.930(4)	In(1)—S(3)	2.647(7)
Sm(1)—S(3)#1	2.821(3)	Sm(1)-S(1)	2.988(4)	In(1)—S(3)#5	2.654(7)
Sm(1)—S(1)#2	2.826(4)	Sm(1)-S(2)	2.999(3)	Si(1)—S(1)	2.128(5)
Sm(1)—S(3)#3	2.897(5)	Sm(1)-S(3)#5	3.067(5)	Si(1)—S(2)#2	2.095(9)

a) 对称码 **1**: #1 $-x+y+1, -x+2, z$; #2 $-y+2, x-y+1$, z; #3 $-x+2, -y+2, z-1/2$; #4 $x, y, z-1$; #5 $-y+1, x-y, z$; #6 $-x+2, -y+1, z-1/2$; #7 $-x+2, -y+2, z+1/2$. **2**: #1 $-x+1, -y+2, z+1/2$; #2 $-y+2, x-y+1, z$; #3 $-x+1, -y+2, z-1/2$; #4 $x-y+1, x, z+1/2$; #5 $x-y+1, x, z-1/2$. **3**: #1 $-y+1, x-y+2, z$; #2 $-x+y, -x+1, z$; #3 $x-y+1, x+1, z-1/2$; #4 $x, y, z-1$; #5 $y-1, -x+y, z-1/2$; #6 $-x, -y+2, z-1/2$. **4**: #1 $y, -x+y+1, z-1/2$; #2 $x-y+1, x, z-1/2$; #3 $-x+y, -x+1, z-1$; #4 $-y+1, x-y+1, z-1$; #5 $x-y+1, x+1, z-1/2$; #6 $x, y, z-1$. **5**: #1 $-x+y+1, -x+2, z$; #2 $-x+1, -y+2, z-1/2$; #3 $y, -x+y+1, z+1/2$; #4 $x-y+1, x, z-1/2$; #5 $y, -x+y+1, z-1/2$

2.647(7)和 2.657(7) Å, 与$In_{0.67}La_6Si_2S_{14}$[23]中的 2.676 和 2.731 Å是一致的.

3.2　光学和磁性质

紫外漫反射光谱如图 4, 分析结果表明, 化合物 **4** 的光学带隙为 2.34 eV, 说明它是半导体, 且与其晶体的黄色相一致.

变温磁化率曲线如图 5, 分析结果表明, 室温下, 化合物中三个孤立的Gd^{3+}的有效磁矩是 13.13 μ_B, 接近于理论值 13.75 μ_B. 300 K时, $\chi_M T$为 21.56

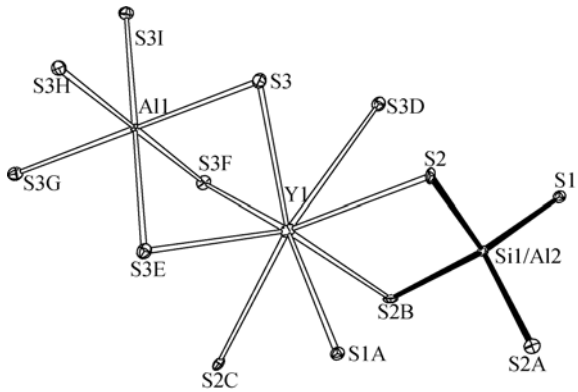

图 2　化合物 3 的配位图(30%热椭球)

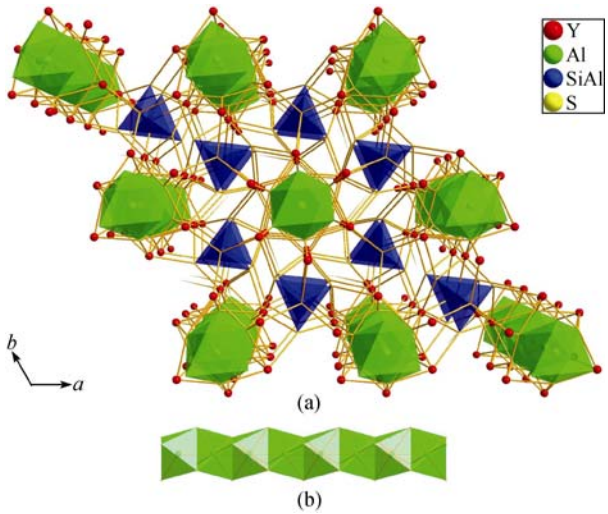

图 3　化合物 3 沿*c*方向的晶体结构(a)和AlS_6八面体间共面形成的沿*c*方向的 1-D链(b)

$cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$. 当温度降低时, $\chi_M T$不断减小, 2 K时, 减小到 4.21 $cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$. 化合物 **4** 的磁性数据表明低温时$Gd^{3+}$离子之间存在类似于反铁磁相互作用的作用.

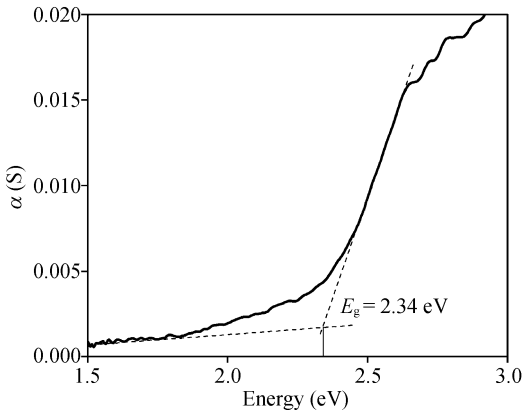

图 4　化合物 4 的漫反射光谱图

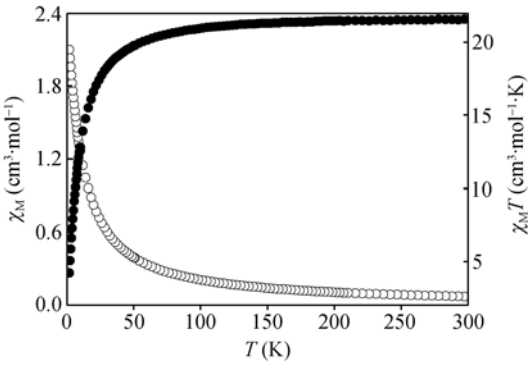

图 5　化合物 4 的χ_M 和 $\chi_M T$ vs *T*图

4　结论

本文报道了五个新的四元硫化物的合成、结构和性质. 它们都是使用一种新的固相合成方法得到的, 该方法表明, 使用B作还原剂, 可以将金属从金属氧化物中释放出来, 并把金属引入到硫化物中去. 文中的五个化合物的结构中都存在无序, 这在ALn_3EQ_7体系化合物中是很少见的. 此外, 化合物 **4** 的光学带隙为 2.34 eV, 表明是它是半导体; 它还表现出类似于反铁磁相互作用的磁行为.

致谢　本工作得到国家自然科学基金(批准号: 20701037)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2009CB939801)、中国科学院重点项目(批准号: KJCX2YWM10, KJCX2YW319)和福建省自然科学基金(批准号: 2006L2005)资助, 特此一并致谢.

参考文献

1 Mitchell K, Ibers J A. Rare-earth transition-metal chalcogenides. Chem Rev, 2002, 102(6): 1929—1952, and references therein[DOI]

2 Vaqueiro P, Szkoda I, Sanchez R D, Powell A V. Ternary erbium chromium sulfides: Structural relationships and magnetic properties. Inorg Chem, 2009, 48(4): 1284—1292[DOI]

3 Yao J Y, Wells D M, Chan G H, Zeng H Y, Ellis D E, Van Duyne R P, Ibers J A. Syntheses, structures, physical properties, and electronic properties of some $AMUQ_3$ compounds (A = Alkali Metal, M = Cu or Ag, Q = S or Se). Inorg Chem, 2008, 47(15): 6873—6879

4 Hwu S J, Bucher K, Carpenter J D, Taylor S P. A solid-state diastereomer, $AgLa_3GeS_7$. Inorg Chem, 1995, 34(8): 1979—1980[DOI]

5 Hartenbach I, Schleid T. $NaY_3S_3[SiS_4]$: A sodium-containing yttrium sulfide thiosilicate with channel structure. J Solid State Chem, 2003, 171(1-2): 382—386[DOI]

6 Gitzendanner R L, Spencer C M, DiSalvo F J, Pell M A, Ibers J A. Synthesis and structure of a new quaternary rare-earth sulfide, $La_6MgGe_2S_{14}$, and the related compound $La_6MgSi_2S_{14}$. J Solid State Chem, 1997, 131(2): 399—404[DOI]

7 Daszkiewicz M, Gulay L D, Pietraszko A, Shemet V Ya. Crystal structures of the $La_3AgSnSe_7$ and $R_3Ag_{1-\delta}SnS_7$ (R = La, Ce; δ = 0.18~0.19) compounds. J Solid State Chem, 2007, 180(7): 2053—2060[DOI]

8 Zeng H Y, Zheng F K, Guo G C, Huang J S. Syntheses and single-crystal structures of La_3AgSnS_7, $Ln_3M_xMS_7$ (Ln = La, Ho, Er; M = Ge, Sn; $1/4 \leqslant x \leqslant 1/2$). J Alloys Compd, 2008, 458(1-2): 123—129[DOI]

9 Daszkiewicz M, Gulay L D, Lychmanyuk O S, Pietraszko A. Crystal structures of the $R_3Ag_{1-\delta}TSe_7$ (R = La – Nd, Sm, Gd – Dy, δ = 0 – 0.30; T = Ge, Si) compounds. J Alloys Compd, 2009, 467(1-2): 168—172[DOI]

10 Wu P, Ibers J A. Synthesis and structure of the quaternary chalcogenides of the type $KLnMQ_4$ (Ln = La, Nd, Gd, Y; M = Si, Ge; Q = S, Se). J Solid State Chem, 1993, 107(2): 347—355[DOI]

11 Martin B R, Dorhout P K. Molten flux synthesis of an analogous series of layered alkali samarium selenogermanate compounds. Inorg Chem, 2004, 43(1): 385—391[DOI]

12 Bucher C K, Hwu S J. $CsSmGeS_4$: A novel layered mixed-metal sulfide crystallizing in the noncentrosymmetric space group $P2_12_12_1$. Inorg Chem, 1994, 33(25): 5831—5835[DOI]

13 Choudhury A, Dorhout P K. Destruction of noncentrosymmetry through chalcogenides salt inclusion. Inorg Chem, 2006, 45(14): 5245—5247[DOI]

14 Wakeshima M, Hinatsu Y. Crystal structures and magnetic properties of quaternary manganese sulfides, $BaLn_2MnS_5$ (Ln = La, Ce, and Pr). J Solid State Chem, 2000, 153(2): 330—335[DOI]

15 Wakeshima M, Hinatsu Y. Crystal structures and magnetic properties of new quaternary sulfides $BaLn_2MS_5$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd; M = Co, Zn) and $BaNd_2MnS_5$. J Solid State Chem, 2001, 159(1): 163—169[DOI]

16 Huang F Q, Mitchell K, Ibers J A. New layered materials: Syntheses, structures, and optical and magnetic properties of $CsGdZnSe_3$, $CsZrCuSe_3$, $CsUCuSe_3$, and $BaGdCuSe_3$. Inorg Chem, 2001, 40(20): 5123—5126[DOI]

17 Mitchell K, Haynes C L, McFarland A D, Van Duyne R P, Ibers J A. Tuning of optical band gaps: syntheses, structures, magnetic properties, and optical properties of $CsLnZnSe_3$ (Ln = Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Y). Inorg Chem, 2002, 41(5): 1199—1204[DOI]

18 Mitchell K, Huang F Q, McFarland A D, Haynes C L, Somers R C, Van Duyne R P, Ibers J A. The $CsLnMSe_3$ semiconductors (Ln = Rare-Earth Element, Y; M = Zn, Cd, Hg). Inorg Chem, 2003, 42(13): 4109—4116[DOI]

19 Mitchell K, Huang F Q, Caspi E N, McFarland A D, Haynes C L, Somers R C, Jorgensen J D, Van Duyne R P, Ibers J A. Syntheses, structure, and selected physical properties of $CsLnMnSe_3$ (Ln = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y) and $AYbZnQ_3$ (A = Rb, Cs; Q = S, Se, Te). Inorg Chem, 2004, 43(3): 1082—1089[DOI]

20 Yao J Y, Deng B, Sherry L J, McFarland A D, Ellis D E, van Duyne R P, Ibers J A. Syntheses, structure, some band gaps, and electronic structures of $CsLnZnTe_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y). Inorg Chem, 2004, 43(24): 7735—7740

21 Liu Y, Chen L, Wu L M. Syntheses, crystal and band structures, and magnetic and optical properties of new $CsLnCdTe_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd – Tm, and Lu). Inorg Chem, 2008, 47(3): 855—862[DOI]

22 Yang Y T, Ibers J A. Accidental silicon-containing compounds: Crystal structures of $La_3Al_{0.44}Si_{0.93}S_7$, $BaSm_4(SiO_4)_3Se$, and monoclinic and orthorhombic $Ln_2(SiO_4)Te$ (Ln = Nd and Sm). J Solid State Chem, 2000, 155(2): 433—440[DOI]

23 Collin G, Etienne J, Laruelle P. Composes hexagonaux $L_6B_2C_2X_{14}$ lacunaires ordonnes. Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie, 1973, 96: 12—17

24 Wendlandt W W, Hecht H G. Reflectance spectroscopy. New York: Interscience Publishers, 1966

25 Kortüm G. Reflectance Spectroscopy. Springer, 1969

26 Rigaku, CrystalStructure Version 3.6.0. Rigaku Corporation, 2002

27 Siemens, SHELXTLTM Version 5 Reference Manual. Siemens Energy & Automation Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1994

28 Guo S P, Guo G C, Wang M S, Zou J P, Zeng H Y, Cai L Z, Huang J S. A facile approach to hexanary chalcogenoborate featuring 3-D chiral honeycomb-like open-framework constructed from rare-earth consolidating thiogallate-*closo*-dodecaborate. Chem Commun, 2009, 4366—4368

29 Guo S P, Guo G C, Wang M S, Zou J P, Xu G, Wang G J, Long X F, Huang J S. A series of new infrared NLO semiconductors, $ZnY_6Si_2S_{14}$, $Al_xDy_3(Si_yAl_{1-y})S_7$ and $Al_{0.33}Sm_3SiS_7$. Inorg Chem, 2009, 48(15): 7059—7065

30 Guo S P, Zeng H Y, Guo G C, Zou J P, Xu G, Huang J S. Syntheses, structures and band gaps of $KLnSiS_4$ (Ln = Sm, Yb). Chin J Struct Chem, 2008, 27(12): 1543—1548

31 Lin S H, Mao J G, Guo G C, Huang J S. Synthesis and crystal structure of a new quaternary compound: La_3AgSe_7Si. J Alloy Compd, 1997, 252(1-2): L8—L11[DOI]

Syntheses, structures and properties of five chiral quaternary sulfides, $Al_xLn_3(Si_yAl_{1-y})S_7$ (Ln = Y, Gd, Dy) and $In_{0.33}Sm_3SiS_7$

GUO ShengPing, GUO GuoCong* & HUANG JinShun

State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China

Abstract: Five new quaternary isostructural rare-earth sulfides, $Al_{0.57}Gd_3(Si_{0.27}Al_{0.73})S_7$ (**1**), $Al_{0.55}Dy_3(Si_{0.34}Al_{0.66})S_7$ (**2**), $Al_{0.50}Y_3(Si_{0.50}Al_{0.50})S_7$ (**3**), $Al_{0.44}Gd_3(Si_{0.70}Al_{0.30})S_7$ (**4**) and $In_{0.33}Sm_3SiS_7$ (**5**), have been synthesized by facile solid-state reactions. They crystallize in the 3-D ALn_3EQ_7 structure type in the hexagonal chiral space group $P6_3$. The structures feature a 3-D host framework constructed by Ln–S bicapped trigonal prisms, in which the octahedral and tetrahedral interspaces are occupied by A and E atoms, respectively. The investigation of optical and magnetic properties of **4** indicates that it is a semiconductor and behaves antiferromagnetic-like interaction.

Keywords: sulfide, rare-earth, solid-state reaction, crystal structure, magnetic property