

Семейство низших смешанных халькогенидов никеля-*p*-элементов 14 группы с блочными структурами

Исаева Анна Анатольевна

аспирантка III г/о Факультета Наук о Материалах

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: a_isaeva@mail.ru

В результате цикла исследований, направленных на поиск и характеризацию соединений, чьи кристаллические структуры содержат квазидвумерные системы гетерометаллических связей, показано, что в богатых никелем областях тройных систем Ni-M-Ch ($M = p$ -элемент 14 группы; $Ch =$ халькоген) существуют только фазы, относящиеся к близким структурным типам $Ni_{7-x}MCh_2$ и $Ni_{10-x}M_2Ch_2$, которые можно описать как структуры сращения гетерометаллических блоков со структурой типа Cu_3Au и никель-халькогенидных блоков одинакового состава со структурой либо типа Cu_2Sb , либо типа Li_2O . Следует отметить, что фрагменты кубических решеток Cu_3Au и Li_2O в обсуждаемых структурах тройных халькогенидов, кристаллизующихся в пр. гр. $I4/mmm$, слегка тетрагонально искажены вдоль оси c . Стехиометрия соединения определяется составом гетерометаллического блока, который может быть однослойным или двухслойным. Нецелочисленность стехиометрии по d -металлу, присущая всем представителям данного семейства, связана исключительно с частичной заселенностью позиции металла в никель-халькогенидных блоках. Обсуждаемые структурные типы допускают разнообразные изо- и гетеровалентные замены любых элементов в блоках, чего не наблюдается ни в одном из остальных известных семейств низших смешанных халькогенидов d -металлов и p -элементов.

Ранее нами были выделены и структурно охарактеризованы методом РСТА монокристаллов 7 соединений в указанных выше системах: $Ni_{5.68(1)}SiSe_2$, $Ni_{5.46(1)}GeSe_2$, $Ni_{8.25(2)}Ge_2S_2$, $Ni_{5.98(3)}SnS_2$, $Ni_{8.93(1)}Sn_2S_2$, $Ni_{5.62(1)}SnSe_2$ и $Ni_{5.78(2)}SnTe_2$.

Недавно нам удалось определить кристаллическое строение 2 новых соединений по результатам рентгеноструктурного эксперимента (STOE IPDS-II, $MoK\alpha$, $T = -120^\circ C$): $Ni_{5.42(1)}GeTe_2$ ($a = 3.688(1) \text{ \AA}$, $c = 19.027(2) \text{ \AA}$, $R_1 = 0.0229$), изоструктурного $Ni_{5.68}SiSe_2$, $Ni_{5.62}SnSe_2$ и $Ni_{5.78}SnTe_2$, и $Ni_{8.5(2)}Ge_2Se_2$ ($a = 3.596(2) \text{ \AA}$, $c = 25.38(2) \text{ \AA}$, $R_1 = 0.0675$), изоструктурного $Ni_{8.25}Ge_2S_2$. Сопоставление структурных данных о новых представителях с ранее известными позволило выявить закономерности появления геометрических искажений и взаимной подстройки соразмерных блоков в структуре при заменах элементов в рядах p -элементов и халькогенов, а также объяснить отсутствие фаз подобного строения в системах Ni-Pb-Ch и Ni-Si-Te с точки зрения геометрических факторов.

Методом ДТА изучена термическая устойчивость фаз и показано, что $Ni_{7-x}MCh_2$ плавятся при следующих температурах: $Ni_{5.68}SiSe_2$ – при $753^\circ C$, $Ni_{5.46}GeSe_2$ – при $894^\circ C$, $Ni_{5.42}GeTe_2$ – при $991^\circ C$; в то время как фазы $Ni_{10-x}M_2Ch_2$ устойчивы в высокотемпературных интервалах: $Ni_{8.25}Ge_2S_2$ – при $533-798^\circ C$, $Ni_{8.5}Ge_2Se_2$ при $596-822^\circ C$. Эти данные позволили отработать методику роста монокристаллов соединений из раствора в расплаве флюса и методом высокотемпературной рекристаллизации.

Квантово-химические расчеты зонных структур и кривых плотностей состояния (метод Хартри-Фока, Crystal98) для упорядоченных моделей составов $Ni_{5.75}SiSe_2$ и $Ni_{5.75}GeSe_2$ предсказывают металлический тип проводимости соединений и наличие у них парамагнетизма Паули. Такие физические свойства также характерны для всех ранее известных представителей изучаемого семейства.

Измерения электропроводности на текстурированных таблетках чистых фаз $Ni_{5.68}SiSe_2$, $Ni_{5.46}GeSe_2$ и $Ni_{5.62}SnSe_2$ по двум перпендикулярным направлениям кристаллической решетки – вдоль гетерометаллических фрагментов и перпендикулярно им – демонстрируют закономерное увеличение анизотропии физических свойств при переходе от кремния к олову за счет усиления «металлического» характера p -элемента.

Работа выполнена при поддержке фондов ИНТАС (грант для молодых ученых № 05-109-4795) и РФФИ (грант № 06-03-32789-а).