

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.74:546.24:546.02

“УХОДЯЩАЯ СВЕРХСТРУКТУРА”: КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Sn}$)

© 2023 г. Е. А. Строганова^a, С. М. Казаков^a,
П. Б. Фабричный^a, М. И. Афанасов^a, А. Н. Кузнецов^{a, *}

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alexei@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 19.07.2023 г.

После доработки 21.08.2023 г.

Принята к публикации 27.08.2023 г.

Высокотемпературным ампульным синтезом получены серии соединений $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Sn}$; $x = 0-1$), которые охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{121}Sb и ^{119}Sn . Показано, что для $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$ никель при изменении x от 1 до 0 распределяется по трем возможным позициям, две из которых дают суммарную заселенность, равную 1, и имеют упорядоченные вакансии, в то время как для $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ при x , отличном от $\sim 0.9-1.0$, упорядочение вакансий пропадает. Установлена температурная зависимость наличия или отсутствия упорядочения вакансий для Ni_2SbTe_2 , которое пропадает при нагреве выше 600°C и вновь наблюдается при охлаждении.

Ключевые слова: слоистые фазы, теллуриды никеля, гетерометаллические связи, твердофазный синтез, порошковая дифракция, мессбауэровская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X23601529, EDN: RJZGNB

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время особое внимание привлекают интерметаллические соединения и их производные с низкоразмерной, в особенности слоистой структурой, которая образуется за счет чередования двумерных гетерометаллических фрагментов, зачастую разделенных ван-дер-ваальсовой щелью. Данная особенность кристаллического строения позволяет создавать двумерные (2D) материалы со свойствами, которые часто сильно отличаются от свойств объемных материалов (3D).

В литературе описано большое разнообразие квазидвумерных соединений с гетерометаллическими связями, в том числе со связями никеля-*p*-металлов 13–15 групп. Известно, что никель способен образовывать два типа квазидвумерных соединений с гетерометаллическими связями. Первый тип — блочные халькогениды никеля-*p*-металлов, второй — слоистые соединения, которые представлены семейством теллуридов никеля-*p*-металлов 13–15 групп.

На данный момент известны и охарактеризованы 22 представителя блочных халькогенидов никеля-*p*-металлов со стехиометрией $\text{Ni}_{7-x}\text{MCh}_2$ и $\text{Ni}_{10-x}\text{M}_2\text{Ch}_2$, где $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ и $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ [1–11].

Все вышеперечисленные соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии в пр. гр. $I4/mmm$, $Z = 2$. Данные соединения можно рассматривать как структуры линейного срастания фрагментов двух типов: гетерометаллического и никель-халькогенидного блоков. Гетерометаллический блок состава ${}^2_\infty[\text{Ni}_3\text{M}]$ имеет структуру тетрагонально искаженного AuCu_3 в виду кубооктаэдра из никеля, центрированного атомом непреходного металла, в то время как никель-халькогенидный блок ${}^2_\infty[\text{Ni}_x\text{Ch}_2]$ имеет структуру типа антифлюорита Li_2O или структуру искаженного NaCl , которую также можно описывать как структуру дефектного Cu_2Sb . Гетерометаллические блоки образуют слои в плоскости *ab*, а никель-халькогенидные слои чередуются с ними вдоль оси *c*, что позволяет рассматривать данную структуру как квазидвумерную.

Второй тип квазидвумерных соединений со связями никель-*p*-металл — это семейство смешанных теллуридов никеля-*p*-металла, имеющих слоистую структуру и состав $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$, где $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ и $0 \leq x \leq 1$ [13–20]. Все эти соединения кристаллизуются в гексагональной сингонии и пр. гр. $P6_3/mmc$ и $Z = 2$, кроме $\text{Ni}_{2.58}\text{SnTe}_2$, структура которого описана в группе $P1c$, что связано с проявлением сверхструктуры. Структура слои-

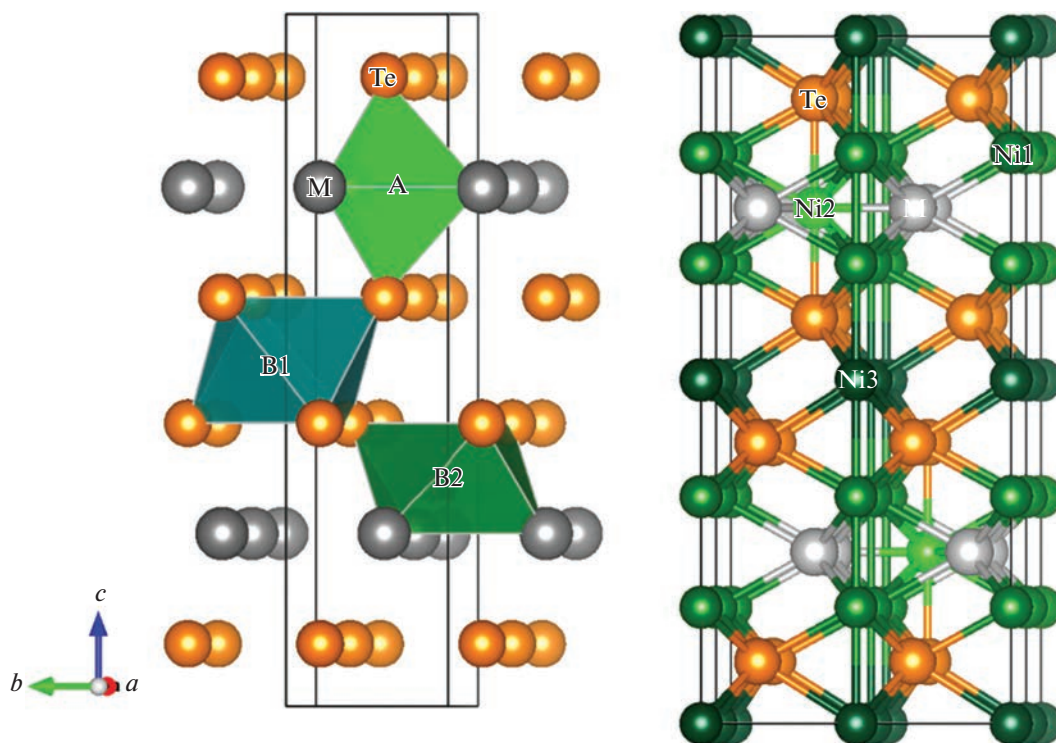


Рис. 1. Структура $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$: А — тригонально-бипирамидальная пустота (позиция Ni(2)), B1 (позиция Ni(3)) и B2 (позиция Ni(1)) — октаэдрические пустоты (слева атомы Ni опущены, справа атомы Ni указаны).

стых соединений является производной от комбинации структурного типа NiAs и структурного типа Ni_2In . Она основана на двумерно-бесконечных гетерометаллических фрагментах, ограниченных атомами теллура вдоль оси c , которые, в свою очередь, посредством слабых взаимодействий Te—Te образуют ван-дер-ваальсову щель.

Структура данных слоистых соединений представляет собой гексагональную плотнейшую упаковку, образованную атомами теллура и p -металлом, при этом атомы Ni располагаются в тригонально-бипирамидальной или октаэдрических пустотах (рис. 1). Первый тип октаэдрических пустот образован только атомами Te (пустота типа B1). Данной пустоте соответствует позиция никеля типа Ni(3), расположенная в ван-дер-ваальсовой щели. Позиция Ni(1) соответствует октаэдрическим пустотам типа B2, образованным тремя атомами Te и тремя атомами p -металла, а позиция Ni(2) соответствует тригонально-бипирамидальной пустоте типа А; обе эти позиции располагаются в гетерометаллическом слое. Стоит отметить, что во всех соединениях состава $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$ позиция Ni(1) полностью заселена атомами никеля, при этом позиции Ni(2) и Ni(3) заселены частично. Степень заселенности Ni(2) и Ni(3) зависит от количества никеля (от x) и типа непереходного металла в структуре $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$ [12–19].

Например, в $\text{Ni}_{3-x}\text{GaTe}_2$ при уменьшении общего содержания никеля внутри ван-дер-ваальсовой щели наблюдается относительно постоянная заселенность позиции Ni(3) (около 25–30%), при этом заселенность позиции Ni(2) внутри гетерометаллического фрагмента уменьшается по мере уменьшения общего содержания никеля (50% — в $\text{Ni}_{2.79}\text{GaTe}_2$, 36% в — $\text{Ni}_{2.58}\text{GaTe}_2$), но позиция Ni(2) в $\text{Ni}_{3-x}\text{GaTe}_2$, в отличие от Ni(3), не может быть полностью вакантной [13].

Соединения Ni_3InTe_2 , $\text{Ni}_{3.32}\text{InTe}_2$, $\text{Ni}_{3.12}\text{In}_{0.86}\text{Te}_{2.14}$ несколько отличаются от остальных рассматриваемых теллуридов никеля- p -металлов по стехиометрии, поскольку в теллуридах никеля-индия происходит совместное заселение позиций атомами индия и теллура, но, несмотря на это, они являются родственными семейству $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$. Составы Ni_3InTe_2 , $\text{Ni}_{3.32}\text{InTe}_2$ и $\text{Ni}_{3.12}\text{In}_{0.86}\text{Te}_{2.14}$ можно описать как область твердых растворов между NiTe_2 и Ni_2In с общей формулой $\text{Ni}_{3\pm x}\text{In}_{1-y}\text{Te}_{2-y}$. В данных фазах преимущественно заселяется позиция Ni(3), при этом при уменьшении общего количества никеля происходит монотонное уменьшение заселенностей обеих позиций: и Ni(2), и Ni(3). Для $\text{Ni}_{3.32}\text{InTe}_2$ они равны 0.497 и 0.809, для Ni_3InTe_2 — 0.371 и 0.702 соответственно [14, 15].

Для соединения $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$ ($x = 0.13$) было показано, что в рамках общего мотива структу-

ры $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$ на основе $\text{NiAs}/\text{Ni}_2\text{In}$ с утроенным параметром c доля последних фрагментов меньше, и большую степень заполнения имеет позиция никеля в ван-дер-ваальсовой щели (заселенность позиции $\text{Ni}(3)$ равна 65.7%, а $\text{Ni}(2)$ — 26.4%) [16]. Количественные оценки заселенности позиций были также даны для $\text{Ni}_{2.58}\text{SnTe}_2$ [17]. Показано, что для данной стехиометрии заселяется только позиция в ван-дер-ваальсовой щели (на 58%), следовательно, фрагменты типа Ni_2In не наблюдаются, что согласуется с преимущественным заселением позиции $\text{Ni}(3)$, и установлено, что при увеличении содержания никеля преимущественно заполняется ван-дер-ваальсова щель. Более поздние исследования серии $\text{Ni}_{3-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Te}_2$ методом просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции показали, что данная структура в зависимости от стехиометрии (главным образом по никелю) может быть как соразмерной с утроением параметра c ячейки по сравнению с NiAs (состав $\text{Ni}_{2.51}\text{Sn}_{0.84}\text{Te}_2$), так и несоразмерной (состав $\text{Ni}_{2.35}\text{Sn}_{0.76}\text{Te}_2$) с вектором модуляции $q = 0.7c^*$ [18]. Заметим также, что соотношение олова и теллура смещено от стандартного 1 : 2 в сторону теллура, но при этом, по-видимому, за счет уменьшения количества олова, хотя авторы и не исключают возможности частичного заселения позиций олова теллуrom.

Таким образом, для соединений, содержащих в качестве p -металла индий и олово, преимущественно заполняется ван-дер-ваальсова щель, а не позиция $\text{Ni}(2)$, а в случае галлиевых соединений наблюдается обратная ситуация.

Единственным охарактеризованным представителем слоистых соединений типа $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$, где непреходный металл — это металл 15 группы, на сегодняшний день является Ni_2SbTe_2 (т.е. $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ с $x = 1$) [19]. Для образования структуры Ni_2SbTe_2 необходимо удалить каждый третий слой атомов никеля из NiSb и заменить атомы сурьмы на теллур в двух из трех слоев сурьмы, благодаря чему происходит утроение элементарной ячейки вдоль оси c и наблюдается наличие только одной позиции никеля — $\text{Ni}(1)$, а ван-дер-ваальсова щель остается полностью пустой.

Для фаз данного типа обнаруженное упорядочение вакансий в позициях атомов никеля по мере уменьшения его количества дает возможность для направленного внедрения в эти вакансии других элементов, способных модифицировать свойства соединений. В литературе описано интеркалирование $\text{Ni}_{3-x}\text{GaTe}_2$ с помощью LiH [20] и железа [21]. Изучение интеркалирования $\text{Ni}_{3-x}\text{GaTe}_2$ с помощью LiH представляет интерес с точки зрения потенциального применения данных матриц в качестве материалов для литий-ионных аккумуляторов. Изучение внедрения железа в $\text{Ni}_{3-x}\text{GaTe}_2$

показало возможность направленного изменения магнитных свойств соединения. Данные магнитных измерений показывают переход от парамагнетизма Паули, характерного для $\text{Ni}_{3-x}\text{GaTe}_2$, к низкотемпературному ферромагнитному упорядочению для $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{GaTe}_2$, возникновение которого можно связать с упорядоченным расположением железа в структуре [21].

В настоящей работе мы сообщаем о синтезе, кристаллическом строении, а также о локальной структуре новых представителей слоистых соединений типа $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$, сравнении локальных структур $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ и $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$ и исследовании проявления упорядочения вакансий в $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали: никель (порошок, 99.98%), сурьму (порошок, 99.99%), олово (порошок, 99.99%), теллур (порошок, 99.999%). Никель предварительно прокалывали в течение нескольких часов при 550°C в токе сухого водорода хроматографической чистоты для восстановления оксидного слоя. Синтез всех теллуридов никеля- p -металла проводили по стандартной высокотемпературной ампульной методике. Стехиометрические смеси исходных простых веществ помещали в прокаленные кварцевые ампулы диаметром 8–15 мм и длиной 50–100 мм, которые затем вакуумировали до остаточного давления $(5-10) \times 10^{-3}$ мм рт. ст., отпайвали в пламени кислородной горелки и отжигали в печах 7 сут при 450, 550, 750°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) в зависимости от состава (табл. 1).

Уточнение кристаллических структур соединений по данным порошковой дифракции, полученным с помощью порошковых дифрактометров Bruker D8 Advance и Aeris (Panalytical) с геометрией съемки на отражение, без монохроматора (съемку осуществляли в режиме постоянного вращения образца, $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучение, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), проводили полнопрофильным методом Ритвельда, реализованным в пакете программ “TOPAS” версия 4.2 [22].

Порошковую *in situ* дифракцию проводили в диапазоне температур 26–550°C с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра высокого разрешения Rigaku SmartLab с двумерным полупроводниковым детектором HyPix-3000 с CuK_{α} -излучением. Вклад CuK_{β} удаляли с помощью никелевого фильтра. Измерения проводили в камере высокотемпературной печи Anton Paar НТК 1200N.

Мессбауэровские спектры ^{121}Sb и ^{119}Sn получали на спектрометре Ms-1104Em с источником $\text{Ca}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$ и $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ соответственно. Измерения на ядрах ^{121}Sb выполняли при температуре источника и исследуемого образца $T_s = T_a = 100 \text{ K}$;

Таблица 1. Заложенные составы и условия отжига образцов в системах Ni–Sb–Te, Ni–Fe–Sb–Te, Ni–Sn–Te

Заложенная стехиометрия	Режим отжига
Ni ₃ SbTe ₂	1 отжиг: $T = 750^{\circ}\text{C}$, $t = 180$ ч 2 отжиг: $T = 750^{\circ}\text{C}$, $t = 180$ ч 3 отжиг: $T = 450^{\circ}\text{C}$, $t = 180$ ч
Ni _{2.85} SbTe ₂	
Ni _{2.75} SbTe ₂	
Ni _{2.5} SbTe ₂	
Ni _{2.25} SbTe ₂	
Ni _{2.1} SbTe ₂	
Ni ₂ SbTe ₂	
Ni ₂ Fe _{0.2} SbTe ₂	1 и 2 отжиг: $T = 550^{\circ}\text{C}$, $t = 180$ ч
Ni ₂ SnTe ₂	1 отжиг: $T = 750^{\circ}\text{C}$, $t = 180$ ч
Ni _{2.5} SnTe ₂	
Ni _{2.6} SnTe ₂	
Ni _{2.7} SnTe ₂	
Ni _{2.8} SnTe ₂	
Ni ₃ SnTe ₂	

измерения на ядрах ¹¹⁹Sn проводили при комнатной температуре. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров использовали методы модельной расшифровки (программа “SPECTR” [23–27]) и восстановления функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров (программа “DISTRI” [27]).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В системе Ni–Sb–Te синтезированы однофазные образцы состава Ni_{3–x}SbTe₂, где $x = 0.15, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9, 1.0$, для образца с $x = 0$ обнаружена небольшая примесь NiSb. Рентгенограммы всех образцов были проиндексированы в предположении об изоструктурности ранее полученным слоистым теллуридам никеля-*p*-металла (пр. гр. $P6_3/mmc$) (табл. 2). Установлено, что в системе Ni–Sb–Te наличие сверхструктурных отражений на малых углах, обуславливающих утроение ячейки по *c* относительно простого типа NiAs, наблюдается при содержании никеля в диапазоне $0.9 < x < 0.75$, т.е. для составов Ni_{2.1}SbTe₂ и Ni_{2.25}SbTe₂, причем во втором составе сверхструктура выражена очень слабо (рис. 2).

Интересно отметить, что в литературе описан еще один случай отсутствия упорядочения по типу фаз Ni_{3–x}MTe₂ в родственных системах — это ряд твердых растворов PdTe_{1–x}Bi_x ($x < 0.8$), структура которого построена путем статистического замещения атомов Te в структуре PdTe (тип NiAs, гексагональная сингония, пр. гр. $P6_3/mmc$) на атомы Bi [28]. Заселенность позиции *p*-элемента статистическая, как в случае Ni_{3–x}SbTe₂ ($0 < x < 0.75$). Любопытно, что для платины фазы такого типа не образуются, как не образуется и теллурид со структурой NiAs, зато существует ряд упорядоченных интерметаллидов с никелем [29], тогда как для палладия более характерно наличие твердого раствора.

Рентгенографические данные по серии Ni_{3–x}SnTe₂ ($x = 0–1$) в целом согласуются с известными литературными сведениями. Все составы, за исключением $x = 0.9–1.0$, получены в ин-

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек тройных фаз Ni_{3–x}MTe₂ (M = Sb, Sn) по данным индексирования рентгенограмм (после третьего отжига)

Заложенный состав	a , Å	c , Å	V , Å ³
Ni ₃ SbTe ₂	3.9696(1)	5.2692(1)	71.905(3)
Ni _{2.85} SbTe ₂	3.9742(5)	5.2724(6)	72.12(1)
Ni _{2.75} SbTe ₂	3.9529(8)	5.2583(1)	71.16(1)
Ni _{2.5} SbTe ₂	3.9280(1)	5.2518(1)	70.17(2)
Ni _{2.25} SbTe ₂	3.9114(2)	5.2418(2)	69.451(4)
Ni _{2.1} SbTe ₂	3.9169(9)	15.738(9)	209.1(1)
Ni ₂ SbTe ₂	3.9048(9)	15.661(3)	206.80(6)
Ni ₃ SnTe ₂	3.9837(9)	15.779(2)	216.90(4)
Ni _{2.8} SnTe ₂	3.970(1)	15.788(5)	215.5(1)
Ni _{2.7} SnTe ₂	3.9709(6)	15.731(4)	214.81(6)
Ni _{2.6} SnTe ₂	3.9479(3)	15.760(1)	212.73(3)
Ni _{2.5} SnTe ₂	3.9417(7)	15.752(4)	211.95(7)
Ni _{2.1} SnTe ₂	3.931(3)	15.773(7)	211.08(7)

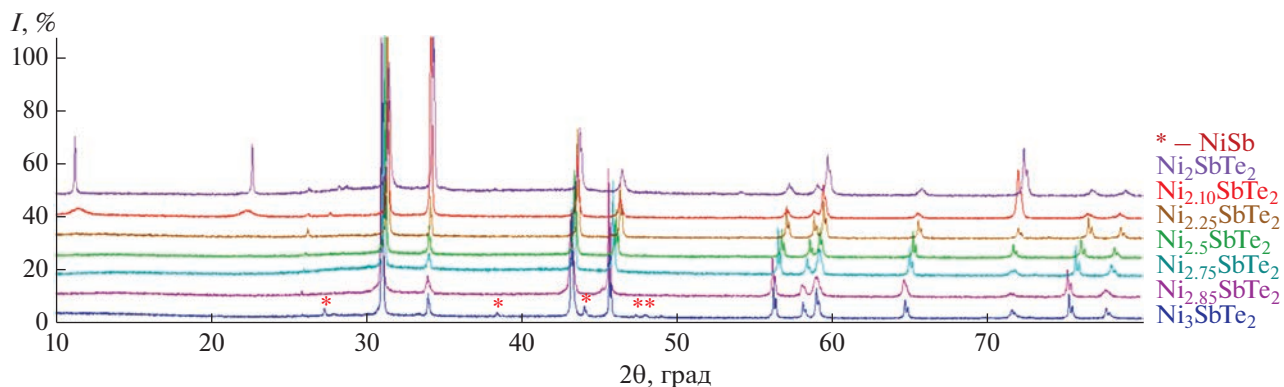


Рис. 2. Рентгенограммы $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$. Звездочкой показана примесь NiSb.

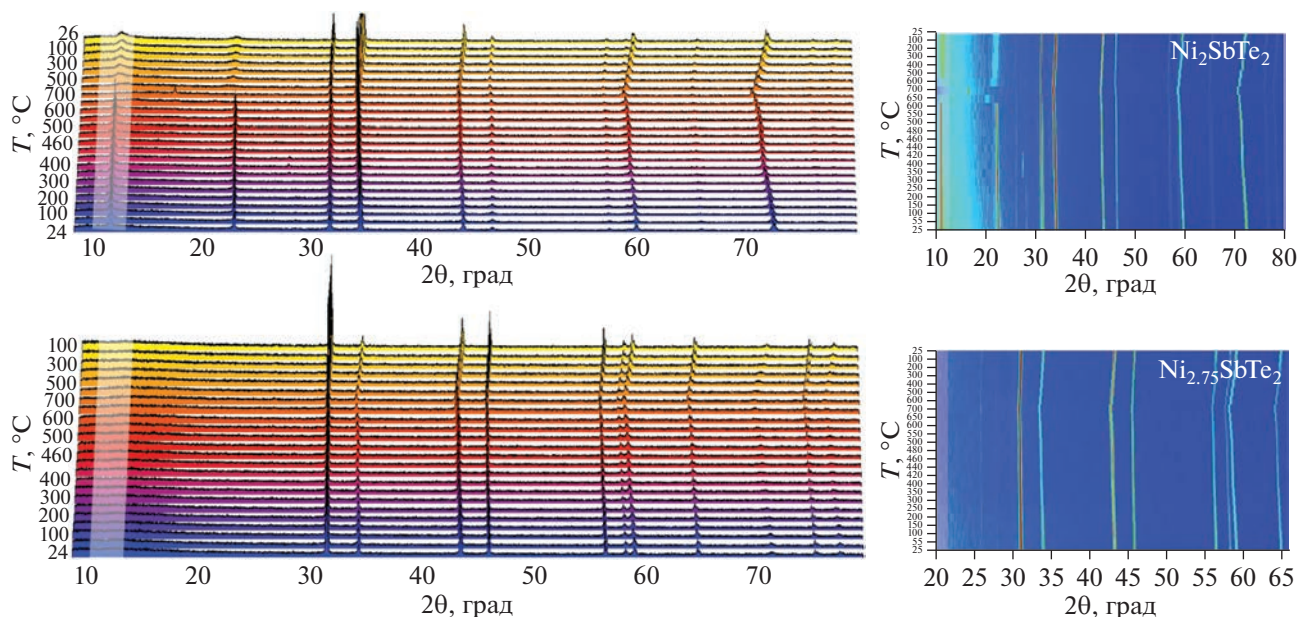


Рис. 3. 3D- и 2D-диффрактограммы *in situ* эксперимента Ni_2SbTe_2 (сверху) и $\text{Ni}_{2.75}\text{SbTe}_2$ (снизу).

дивидуальном состоянии по данным порошковой рентгенографии, для указанных значений x , являющихся самыми большими в серии, наблюдалась небольшая примесь SnTe. Образец $\text{Ni}_2\text{Fe}_{0.2}\text{SbTe}_2$ также был неоднородным и содержал примеси как теллурида олова, так и теллурида железа. Следует отметить, что наличие несоразмерных модуляций для соединений олова, показанное в [18] для составов, обедненных по никелю, не оказало существенного влияния на индифференцирование, все рентгенограммы было возможно проиндифференцировать с утроенным c по отношению к стандартному типу NiAs. По-видимому, это связано со слабым проявлением сверхструктуры для оловянных образцов в данных порошковой рентгенографии, отмеченным в [18].

Очень интересные данные были получены при изучении поведения образцов $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ при на-

гревании. По данным *in situ* рентгеновской дифракции показано, что на проявление упорядочения, помимо стехиометрии по никелю, также влияет температура, но только в случае Ni_2SbTe_2 (рис. 3). Сверхструктура в Ni_2SbTe_2 исчезает при $T \sim 600^\circ\text{C}$, в то время как для богатых никелем фаз проявлений сверхструктурных отражений нет во всем изученном диапазоне температур. Еще более интересным представляется факт, что сверхструктурные отражения, хотя и уширенные, начинают проявляться снова при охлаждении образца.

Кристаллические структуры $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ были уточнены полнопрофильным методом Ритвелда по данным порошковой дифракции. В качестве моделей для уточнения структур были использованы модель ячейки NiAs и структура Ni_2SbTe_2 , определенная ранее по данным монокристаллической рентгеновской дифракции [19]. Уточнение пара-

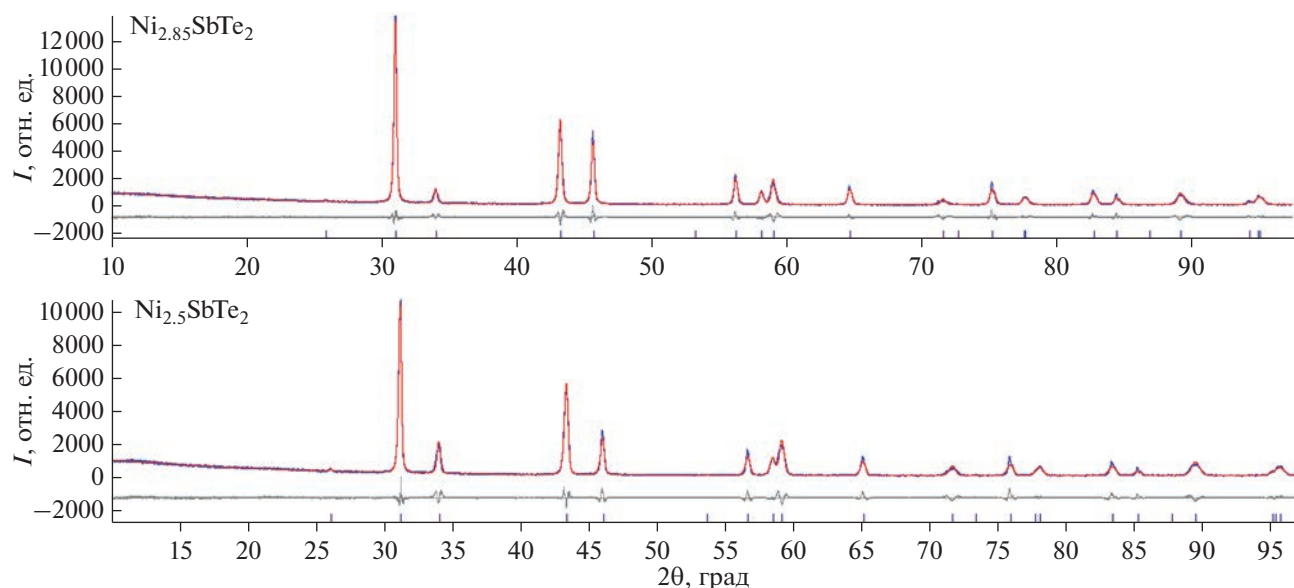


Рис. 4. Экспериментальные, расчетные и разностные профили рентгенограмм для $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$, где $x = 0.15, 0.50$ (уточнение в рамках статистической модели заселения позиций Sb и Te).

метров атомного смещения проводили в изотропном приближении. Для позиций никеля, заселенность которых уточнялась, параметры атомного смещения были зафиксированы.

Для образцов $\text{Ni}_{2.50}\text{SbTe}_2$ и $\text{Ni}_{2.85}\text{SbTe}_2$ в соответствии с данными индифференцирования и отсутствием отражения около $9^\circ 2\theta$ смогли уточнить структуру, используя полнопрофильный метод Ритвелда, с удовлетворительными значениями факторов достоверности: $R_{\text{Bragg}} = 2.55\%$, $R_p = 6.86\%$, $R_{\text{wp}} = 9.78\%$ для первого соединения и $R_{\text{Bragg}} = 1.76\%$, $R_p = 6.25\%$, $R_{\text{wp}} = 8.75\%$ для второго (рис. 4). Составы при этом были уточнены как $\text{Ni}_{2.40(12)}\text{SbTe}_2$ и $\text{Ni}_{2.80(8)}\text{SbTe}_2$ соответственно. Однако для $\text{Ni}_{2.75}\text{SbTe}_2$ в рамках однофазного уточнения разностный профиль и высокие R -факторы указывали на неудовлетворительное описание.

В случае $\text{Ni}_{2.50}\text{SbTe}_2$ и $\text{Ni}_{2.75}\text{SbTe}_2$ наименьших значений R -факторов, существенно уменьшившихся по сравнению с однофазным уточнением, удалось достичь при двухфазном уточнении, где доминирующая фаза имеет структуру, основанную на Ni_2SbTe_2 , а примесная представляет собой простую структуру типа NiAs. При этом по рентгеновским данным невозможно установить, содержит ли вторая фаза сурьму. Однако, основываясь на данных мессбауэровской спектроскопии (см. ниже), где параметры спектров практически совпадают для Ni_2SbTe_2 и $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$, предполагаем, что только основная фаза содержит сурьму, а вторая является бинарным теллуридом $\text{Ni}_{0.8}\text{Te}$ со структурой NiAs. Кроме того, мы решили уточнить все структуры в рамках упорядоченной мо-

дели заселения позиций сурьмы и теллура, что вызывает необходимость утроения параметра c по сравнению с со структурой NiAs. Очевидно, что такое упорядочение не может быть зафиксировано по рентгенографическим данным, а утроение параметра c связано с упорядочением вакансий в позициях никеля, которое заметно для составов возле $x \sim 1$. На наш взгляд, такое представление имеет смысл по следующим причинам: а) близость параметров мессбауэровских спектров для всей серии указывает на одинаковое окружение сурьмы в Ni_2SbTe_2 и $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$; б) при увеличении содержания никеля мы фактически добавляем никель в структуру Ni_2SbTe_2 , где позиции сурьмы и теллура разделены. Логично было бы предположить, что они остаются разделенными и далее. На рис. 5 показаны экспериментальный, уточненный и разностный профили для $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ в модели с разделением позиций сурьмы и теллура. Параметры уточнения и другие структурные параметры представлены в табл. 3–5. В табл. 3 для сравнения приведены параметры элементарной ячейки без утроения c для $x = 0.25$ и 0.5 .

При сравнении структурных параметров Ni_2SbTe_2 , полученных с помощью порошковой ($a = 3.9076(5) \text{ \AA}$, $b = 15.6742(1) \text{ \AA}$) и монокристалльной рентгеновской дифракции ($a = 3.9030(9) \text{ \AA}$, $c = 15.634(3) \text{ \AA}$) [19], видно, что значительных отличий нет, параметры имеют одинаковые значения в пределах погрешности.

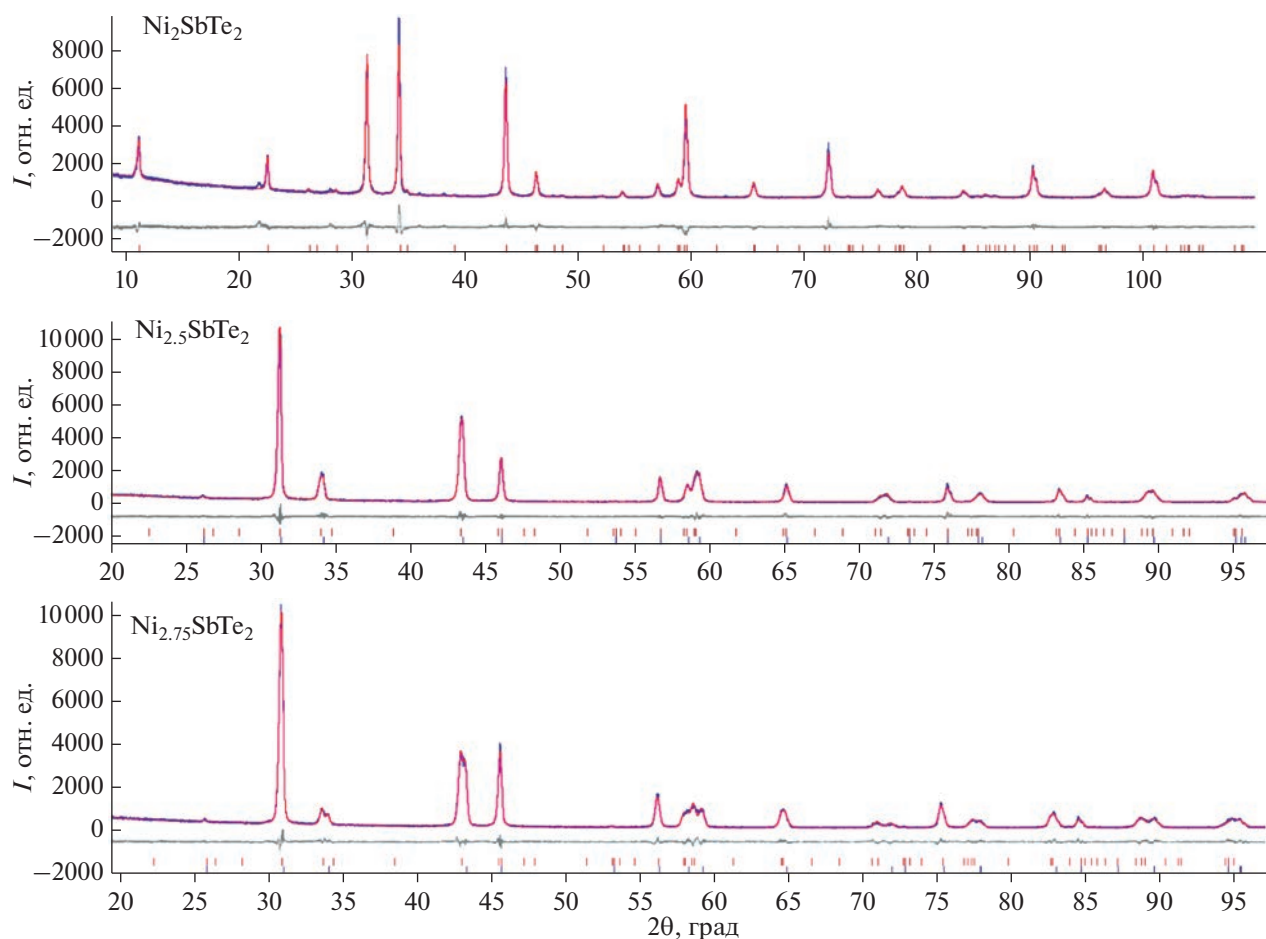


Рис. 5. Экспериментальные, расчетные и разностные профили рентгенограмм для $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$, где $x = 1, 0.5, 0.25$ (уточнение в рамках упорядоченной модели заселения позиций Sb и Te).

Мессбауэровская спектроскопия образцов $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ и $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$

Мессбауэровские спектры ^{121}Sb всех образцов серии $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$) содержат единственный синглет (или неразрешенный дублет, рис. 6). В случае состава Ni_2SbTe_2 это означает наличие только одной позиции никеля – Ni(1), при этом позиции Ni(2) и Ni(3) являются незаполненными. Как было упомянуто ранее, по данным рентгеновской дифракции для составов $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) пропадает упорядочение вакансий в позиции Ni(3). Присутствие в мессбауэровском спектре для всей серии единственного синглета (табл. 7) означает, что локальное окружение сурьмы не меняется по сравнению с таковым в Ni_2SbTe_2 и состоит из никеля в позиции Ni(1), а Ni(2) отсутствует. Переменная заселенность позиции Ni(3) не меняет ближайшее координационное окружение Sb. Наблюдаемые значения δ характерны для атомов Sb(0) в теллуридах сурьмы [30].

Картина локального окружения олова в зависимости от стехиометрии по никелю, по данным

мессбауэровской спектроскопии, заметно отличается от таковой для сурьмы (рис. 7). Анализ приведенных выше спектров $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$ показал, что в Ni_3SnTe_2 , $\text{Ni}_{2.8}\text{SnTe}_2$ и $\text{Ni}_{2.6}\text{SnTe}_2$ атомы олова занимают две неэквивалентные позиции, характеризующиеся низкой симметрией локального окружения, о чем свидетельствует присутствие в спектре ^{119}Sn двух дублетов квадрупольного расщепления, обозначенных Дублет 1 и Дублет 2. Они соответствуют двум возможным вариантам окружения олова в гетерометаллическом слое: без дополнительной позиции никеля (тригональная призма) и с дополнительной позицией (трехшпичная тригональная призма, отвечает появлению фрагментов структуры типа Ni_2In). При увеличении общего содержания никеля наблюдается увеличение интенсивности Дублета 2. В случае самого обедненного состава Ni_2SnTe_2 Дублет 2 полностью отсутствует. Такое изменение мессбауэровских спектров ^{119}Sn можно объяснить тем, что в соединениях $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$ при варьировании x от 1 до 0 сначала преимущественно происхо-

Таблица 3. Параметры уточнения структур $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$, где $x = 1, 0.5, 0.25$ по порошковым данным. Параметры ячеек даны как для упорядоченной (УМ), так и для статистической моделей (СМ) заселения позиций Sb и Te

Параметр	Ni ₂ SbTe ₂		Ni _{2.44(1)} SbTe ₂ *		Ni _{2.75(2)} SbTe ₂ *	
Тип излучения	CuK _α (λ = 1.54178 Å)					
Пр. гр.	P6 ₃ /mmc					
	УМ	УМ	СМ	УМ	СМ	
a, Å	3.9076(5)	3.9402(2)	3.9406(7)	3.9558(1)	3.9555(1)	
c, Å	15.6742(1)	15.8349(4)	5.2494(1)	15.8749(5)	5.2354(2)	
V, Å ³	207.273(6)	212.91(2)	70.595(3)	215.13(1)	70.939(6)	
Z	2					
Плотность, г/см ³	7.921(2)	8.115(15)		8.310(15)		
Коэффициент поглощения μ, см ⁻¹	22.32(2)	23.70(55)		17.36(27)		
Число уточняемых параметров	15	22		22		
R _p /R _w /R _{Bragg} , %	5.91/7.88/2.90	5.08/6.76/1.07		4.92/6.47/1.50		

* Уточнение структуры приведено в сверхячейке NiAs с утроенным параметром c .

Таблица 4. Координаты атомов, заселенности позиций, значения параметров атомного смещения для $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$, где $x = 1, 0.5, 0.25$

Атом	Кратность позиции	x/a	y/b	z/c	Заселенность позиции	$B_{\text{iso}}, \text{ \AA}^2$
Ni_2SbTe_2						
Ni(1)	4e	0	0	0.16652(9)	1	0.44(5)
Sb	2c	1/3	2/3	1/4	1	1.13(5)
Te	4f	1/3	2/3	0.58639(5)	1	0.98(4)
$\text{Ni}_{2.44(1)}\text{SbTe}_2$						
Ni(1)	4e	0	0	1/2	0.441(16)	1
Ni(3)*	2a	0	0	0.1671(4)	1	2.08(12)
Sb	2c	1/3	2/3	1/4	1	1.3(2)
Te	4f	1/3	1/6	0.5839(2)	1	0.97(10)
$\text{Ni}_{2.75(2)}\text{SbTe}_2$						
Ni(1)	4e	0	0	1/2	0.749(17)	1
Ni(3)*	2a	0	0	0.1584(4)	1	1.41(10)
Sb	2c	1/3	2/3	1/4	1	0.98(13)
Te	4f	1/3	2/3	0.5821(2)	1	0.54(7)

* Нумерация кристаллографических позиций дается в соответствии с рис. 1.

Таблица 5. Значения основных межатомных расстояний в $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$, где $x = 1, 0.5, 0.25$

Связь	Межатомное расстояние, $\text{ \AA}$	Связь	Межатомное расстояние, $\text{ \AA}$
Ni_2SbTe_2			
Ni(1)–Ni(1)	2.639	Ni(1)–Sb	2.613
Ni(1)–Ni(1)	3.907	Ni(1)–Te	2.569
$\text{Ni}_{2.44(1)}\text{SbTe}_2$			
Ni(1)–Ni(1)	3.940	Ni(3)–Sb	2.626
Ni(1)–Ni(3)	2.646	Ni(1)–Te	2.629
Ni(3)–Ni(3)	2.625	Ni(3)–Te	2.629
Ni(3)–Ni(3)	3.940		
$\text{Ni}_{2.75(2)}\text{SbTe}_2$			
Ni(1)–Ni(1)	3.955	Ni(3)–Sb	2.707
Ni(1)–Ni(3)	2.515	Ni(1)–Te	2.630
Ni(3)–Ni(3)	2.908	Ni(3)–Te	2.585
Ni(3)–Ni(3)	3.956		

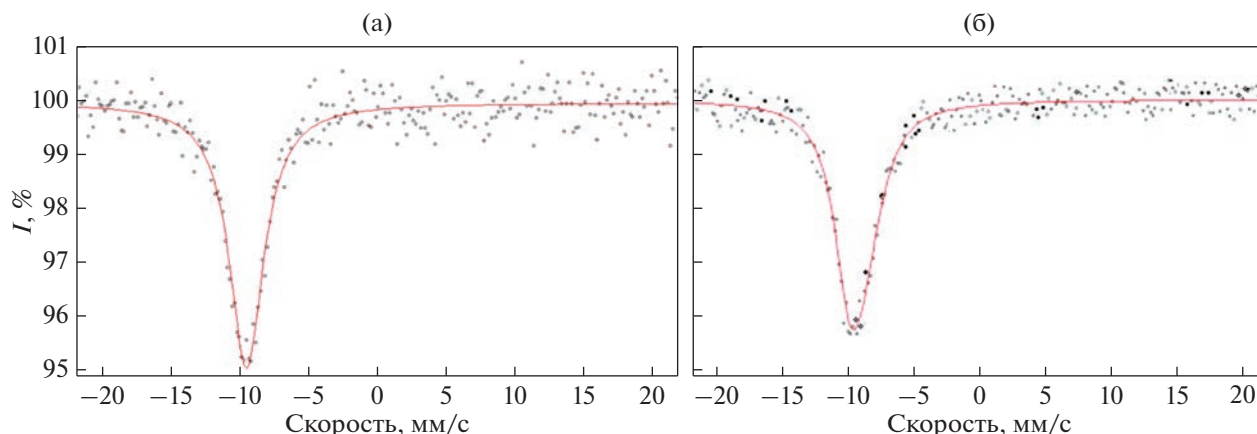


Рис. 6. Мессбауэровские спектры ^{121}Sb образцов Ni_2SbTe_2 (а) и $\text{Ni}_{2.75}\text{SbTe}_2$ (б).

дит заполнение ван-дер-ваальсовой щели атомами Ni, а при достижении определенного значения x ($x \sim 0.3\text{--}0.4$) начинается постепенное заполнение дополнительной позиции никеля в гетерометаллическом слое — Ni(2). В результате в соединении состава Ni_3SnTe_2 позиция Ni в ван-дер-ваальсовой щели будет иметь заселенность $\sim 70\%$, а дополнительная позиция в гетерометаллическом слое будет заполнена на $\sim 30\%$, соотношение заселенностей Ni(2) и Ni(3) в Ni_3SnTe_2 оказывается обратным соотношению в галлиевых соединениях. Кроме того, позиция Ni(3) остается частично заполненной даже в случае самого обедненного состава.

Таким образом, ключевые различия между сурьма- и оловосодержащими соединениями заключаются в том, что для $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$ никель при изменении x от 1 до 0 распределяется по трем возможным позициям, две из которых характеризуются наличием упорядоченных вакансий и дают максимальную суммарную заселенность, равную 1, в то время как для $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ при x , отличном от $\sim 0.9\text{--}1.0$, упорядочение вакансий пропадает. Кроме того, упорядочение вакансий пропадает даже для Ni_2SbTe_2 при нагреве выше 600°C . Однако оно возникает снова при охлаждении того же образца, что предполагает динамическую миграцию атомов никеля по вакансиям.

Таблица 6. Значения основных межатомных расстояний в Ni_2SbTe_2 [19]

Связь	Межатомное расстояние, Å
Ni–Ni	2.612
Ni–Sb	2.607
Ni–Te	2.583

Таблица 7. Значения изомерного сдвига δ и полной ширины на полувысоте 2Γ пика резонансного поглощения в мессбауэровских спектрах ^{121}Sb образцов системы Ni–Sb–Te

Состав	δ , мм/с	2Γ , мм/с*
$\text{Ni}_{2.0}\text{SbTe}_2$	-9.6 ± 0.1	3.3 ± 0.2
$\text{Ni}_{2.25}\text{SbTe}_2$	-9.5 ± 0.1	3.4 ± 0.2
$\text{Ni}_{2.50}\text{SbTe}_2$	-9.6 ± 0.1	3.1 ± 0.2
$\text{Ni}_{2.75}\text{SbTe}_2$	-9.6 ± 0.1	3.0 ± 0.2

* Значения 2Γ несущественно превышают естественную ширину линии ($2\Gamma_{\text{nat}} = 2.1$ мм/с) для мессбауэровского перехода на ядрах ^{121}Sb , что позволяет считать их квадрупольные взаимодействия в указанных соединениях пренебрежимо слабыми.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокотемпературным ампульным синтезом получены серии фаз $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Sn}$). Указанные фазы охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции как принадлежащие к структурному типу B8 с ячейкой на основе типа NiAs или гексагонального гибрида NiAs/ Ni_2In . С использованием мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{121}Sb и ^{119}Sn изучена локальная структура и мотив упорядочений вакансий никеля в данных фазах. Показано, что ключевые различия между сурьма- и оловосодержащими соединениями заключаются в том, что для $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$ никель при изменении x от 1 до 0 распределяется по трем возможным позициям, упорядочение вакансий в которых обуславливает устроение ячейки по с относительно простого типа NiAs/ Ni_2In , в то время как для $\text{Ni}_{3-x}\text{SbTe}_2$ при x , отличном от $\sim 0.9\text{--}1.0$, упорядочение вакансий пропадает, а структура может быть формально описана в рамках неупорядоченной модели заселения позиций непереходных элементов. Кроме того, установлена термическая зависимость существования упорядочения вакансий для Ni_2SbTe_2 , которое пропа-

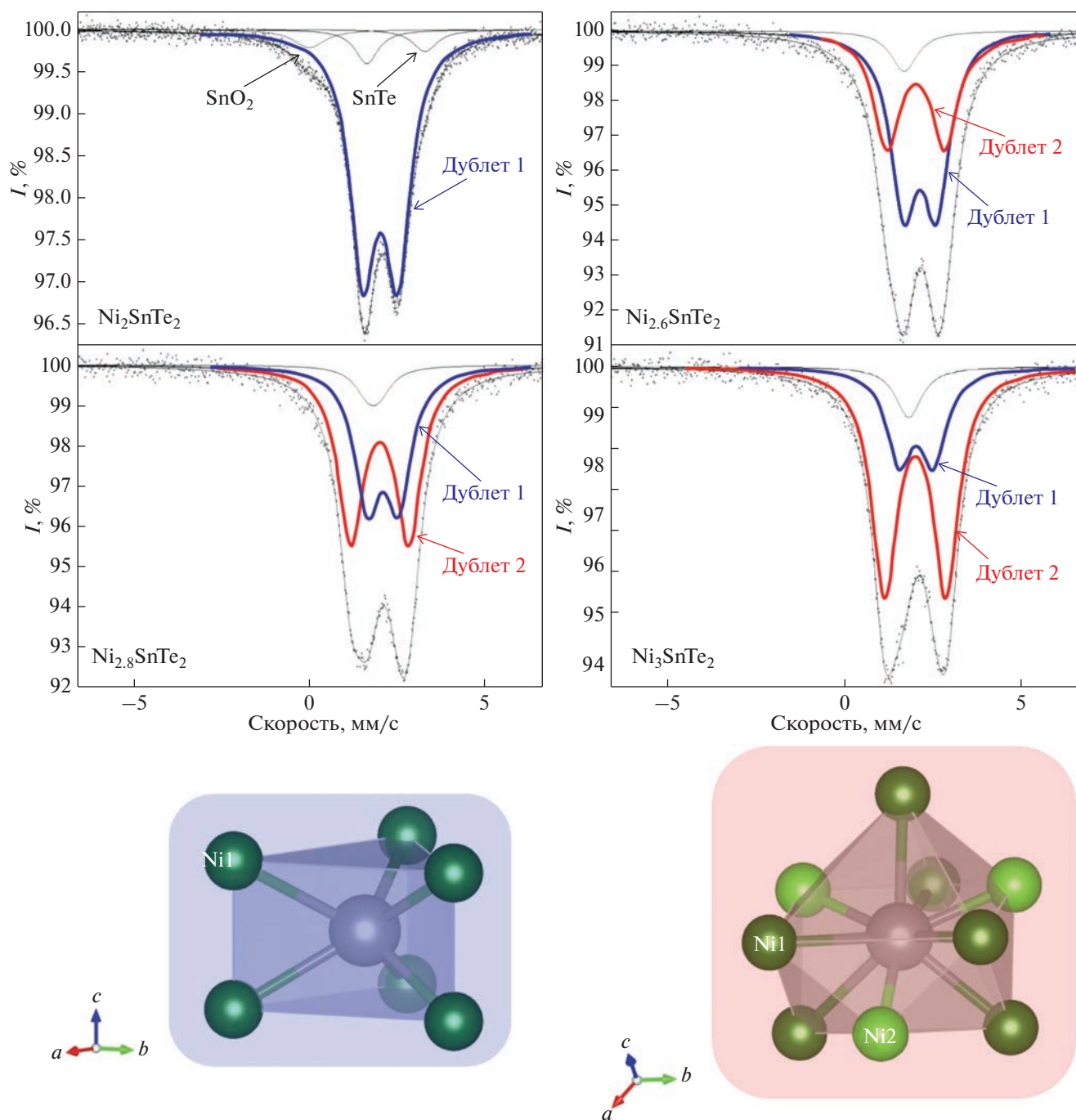


Рис. 7. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$ и возможные варианты окружения олова в структуре.

Таблица 8. Значения изомерного сдвига δ и квадрупольного расщепления ΔE_Q для мессбауэровских спектров ^{119}Sn $\text{Ni}_{3-x}\text{SnTe}_2$

Состав		Ni_2SnTe_2	$\text{Ni}_{2.6}\text{SnTe}_2$	$\text{Ni}_{2.8}\text{SnTe}_2$	Ni_3SnTe_2
Дублет 1	δ , мм/с	2.05	2.10	2.08	2.01
	ΔE_Q , мм/с	0.99	0.92	0.89	0.97
	A , %	86	55	40	26
Дублет 2	δ , мм/с	—	1.98	1.99	1.98
	ΔE_Q , мм/с	—	1.62	1.65	1.73
	A , %	—	38	53	66

дает при нагреве выше 600°C и возникает вновь при охлаждении образца.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 20-33-90209 Аспиранты). Рентгенографические исследования выполнены при поддержке Программы развития МГУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reynolds T.K., Bales J.G., DiSalvo F.J. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 4746.
<https://doi.org/10.1021/cm020585r>
2. Kuznetsov A.N., Serov A.A. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 3. P. 373.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201501197>
3. Исаева А.А., Баранов А.И., Доэрт Т. и др. // Изв. АН. Сер. химическая. 2007. Т. 56. № 9. С. 1632.
4. Isaeva A.A., Baranov A.I., Kloo L. et al. // Solid State Sci. 2009. V. 11. P. 1071.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.03.005>
5. Baranov A.I., Isaeva A.A., Kloo L. et al. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 6667.
<https://doi.org/10.1002/chin.200352007>
6. Baranov A.I., Isaeva A.A., Kloo L. et al. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 3616.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.05.061>
7. Isaeva A.A., Baranov A.I., Doert Th. et al. // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 221.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.09.003>
8. Stroganova E.A., Kazakov S.M., Khrustalev V.N. et al. // J. Solid State Chem. 2022. V. 306. P. 122815.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122815>
9. Stroganova E.A., Kazakov S.M., Efimov N.N. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 15081.
<https://doi.org/10.1039/D0DT03082A>
10. Kuznetsov A.N., Stroganova E.A., Zakharova E.Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 13. P. 1625.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619130059>
11. Kuznetsov A.N., Stroganova E.A., Serov A.A. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 696. P. 413.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.292>
12. Литвиненко О.Н., Кузнецов А.Н., Оленев А.В. и др. // Изв. АН. Сер. химическая. 2007. Т. 56. № 10. С. 1879.
13. Isaeva A.A., Makarevich O.N., Kuznetsov A.N. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. P. 1395.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200901027>
14. Larsson A.-K., Noren L., Withers R.L. et al. // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 2723.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.07.020>
15. Noren L., Withers R.L., Brink F.J. // J. Alloys Compd. 2003. V. 353. P. 133.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01309-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01309-9)
16. Deiseroth H.-J., Aleksandrov K., Reiner C. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. V. 8. P. 1561.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200501020>
17. Deiseroth H.-J., Sprirovski F., Reiner C. et al. // Z. Kristallogr. New Crystal Structures. 2007. V. 222. P. 169.
<https://doi.org/10.1524/ncrs.2007.0070>
18. Dankwort T., Duppel V., Deiseroth H.-J. et al. // Semicond. Sci. Technol. 2016. V. 31. P. 7.
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/9/094001>
19. Reynolds T.K., Kelley R.F., DiSalvo F.J. // J. Alloys Compd. 2004. V. 366. P. 136.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.07.008>
20. Бузанов Г.А., Строганова Е.А., Быков А.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 569.
21. Kuznetsov A.N., Stroganova E.A., Zakharova E.Yu. et al. // J. Solid State Chem. 2017. V. 250. P. 90.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.03.020>
22. Laufek F., Drábek M., Skála R. et al. // Can. Mineral. 2007. V. 45. P. 1213.
<https://doi.org/10.2113/gscanmin.45.5.1213>
23. Bruker AXS Topas V4.2: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Karlsruhe, 2009.
24. Николаев В.И., Русаков В.С. Мессбауэровские исследования ферритов. М.: Изд-во МГУ, 1985. 224 с.
25. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы, 2000. 431 с.
26. Русаков В.С. // Изв. РАН. Сер. физическая. 1999. Т. 63. № 7. С. 1389.
27. Rusakov V.S., Kadyrzhanov K.K. // Hyperfine Interact. 2005. V. 164. P. 87.
<https://doi.org/10.1007/s10751-006-9236-2>
28. Захарова Е.Ю., Маханёва А.Ю., Казаков С.М. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1250.
29. Федоров П.П., Попов А.А., Шубин Ю.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1805.
30. Lippens P.E. // Solid State Commun. 2000. V. 113. P. 399.
[https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(99\)00501-3](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00501-3)