

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.24'650'654:548.736.34

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $\text{LnTe}_3$ , ГДЕ  $\text{Ln} = \text{La, Ho}$ 

В.К. Муравьева<sup>1,2</sup>, Т.А. Помелова<sup>1</sup>, М.С. Тарасенко<sup>1</sup>,  
Н.В. Куратьева<sup>1,2</sup>, Н.Г. Наумов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: naumov@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 9 ноября 2016 г.

Монокристаллы  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ho}$ ) получены взаимодействием простых веществ в расплаве галогенидов щелочных металлов. Методом РСА определено строение данных соединений. Найдено, что  $\text{LaTe}_3$  кристаллизуется в пространственной группе  $Ama2$  с параметрами  $a = 4,4195(2)$ ,  $b = 26,2644(11)$ ,  $c = 4,4028(2)$  Å;  $\text{HoTe}_3$ :  $Cmcm$  с  $a = 4,2994(18)$ ,  $b = 25,393(10)$ ,  $c = 4,3021(17)$  Å.

DOI: 10.26902/JSC20170828

**Ключевые слова:** РЗЭ, халькогениды, теллуриды, кристаллическая структура.

Полителлуриды редкоземельных элементов представляют собой большой класс слоистых соединений. Их строение удобно рассматривать как комбинацию слоев двух типов: катионный слой содержит атомы редкоземельного элемента и теллура и имеет формальный положительный заряд, тогда как формально анионный слой содержит только атомы теллура, образующие плоскую сетку из квадратов  $\{\text{Te}_4\}$ . Такие слои, чередующиеся определенным образом, формируют структуры бинарных полителлуридов РЗЭ [ 1 ].

Структурные исследования показали наличие сеток из атомов теллура (анионный слой) и в структурах тройных и четверных полителлуридов редкоземельных элементов [ 2—6 ]. Данные сетки являются неустойчивыми [ 7 ] и подвергаются периодическому искажению, сопровождающемуся структурным переходом [ 7—11 ], что связано со строением энергетических зон слоистых и одномерных соединений [ 12, 13 ]. Схожие физические явления лежат в основе явления сверхпроводимости [ 14 ].

Несмотря на то, что впервые трителлуриды РЗЭ были получены в 1965 г. [ 15 ], структурные данные определены только для некоторых соединений. Этот факт можно объяснить определенными экспериментальными трудностями, возникающими при работе с редкоземельными металлами. Одной из таких проблем является оксофильность редкоземельных металлов. На выбор методик синтеза влияет то, что взаимодействие элементарных лантанидов и теллура достаточно медленный процесс. Поэтому для ускорения взаимодействия используют метод раствор-расплавной кристаллизации или транспортные реакции с применением иода [ 16 ].

Для получения образцов использовали металлический лантан (LaM-1), металлический гольмий (GoM-1), элементарный теллур (ОСЧ), RbCl (ОСЧ) и KI (ОСЧ) без дополнительной очистки.

**Синтез  $\text{LaTe}_3$  (I).** 100 мг (0,7 ммоль) элементарного лантана, 276 мг (2,1 ммоль) теллура и 800 мг RbCl загружали в кварцевую ампулу. Ампулу откачивали до остаточного давления  $10^{-2}$  Торр и запаивали. Синтез проводили в муфельной печи. Ампулу нагревали со скоростью

65 град./ч, выдерживали 700 °С в течение 4 суток. Охлаждали со скоростью 4 град./ч до 500 °С, затем печь выключали. Полученный продукт отмывали водой от RbCl, затем спиртом, сушили на воздухе. Вещество представляет собой пластинки квадратной огранки, цвет оранжевый с металлическим блеском. Монокристаллы для структурного анализа выбирали из массы вещества. EDX показал соотношение элементов La:Te = 1:3,1 и 1:2,9. Выход 374 мг (99,5 %).

**Синтез HoTe<sub>3</sub> (II).** 100 мг (0,6 ммоль) элементарного гольмия, 232 мг (1,8 ммоль) теллура и 800 мг KI загружали в кварцевую ампулу. Ампулу откачивали до остаточного давления 10<sup>-2</sup> Торр и запаивали. Синтез проводился в муфельной печи. Ампулу нагревали со скоростью 70 град./ч, выдерживали 750 °С в течение 4 суток. Охлаждали со скоростью 5 град./ч до 500 °С, затем печь выключали. Полученный продукт отмывали водой от KI, затем спиртом, сушили на воздухе. Вещество представляет собой пластинки квадратной огранки, цвет оранжевый с металлическим блеском. Монокристаллы для структурного анализа выбирали из массы вещества. EDX показал соотношение элементов Ho:Te = 1:3,0 и 1:2,5. Выход 329 мг (99,1 %).

**Рентгеноструктурный анализ.** Порошковые дифрактограммы регистрировали на дифрактометре Philips APD 1700 с использованием излучения CuK<sub>α</sub>cp (1,5418 Å).

По результатам порошковой дифракции (рис. 1) полученные образцы являются однофазными, сильно текстурированными по направлению (0k0) образцами LaTe<sub>3</sub> и HoTe<sub>3</sub>.

Кристаллоструктурные данные и детали эксперимента приведены в табл. 1. Значения интенсивности отражений измерены на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex с детектором 4K CCD при комнатной температуре с использованием излучения MoK<sub>α</sub> (λ = 0,71073 Å) и графитовым монохроматором [17]. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [18]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по программе SHELXS-97/SHELXL-97 [19]. Максимумы остаточной электронной плотности локализованы около атомов теллура.

**Обсуждение.** Впервые строение LaTe<sub>3</sub> было определено по данным порошковой дифракции в 1965 г. [15]. Долгое время считалось, что все трителлуриды РЗЭ кристаллизуются в структурном типе NdTe<sub>3</sub> с пространственной группой *Smct*. Позже данные рентгеноструктурного анализа на монокристаллах опровергли это утверждение. Пространственная группа *Smct* характерна для трителлуридов РЗЭ выше температуры перехода (*T<sub>n</sub>*) в состояние с волнами зарядовой плотности (ВЗП). Переход в состояние с ВЗП понижает симметрию соединения и приводит к изменению пространственной группы. Структурные исследования при температуре ниже *T<sub>n</sub>* приводят к получению искаженной структуры с группой *Ama2* (идентична *C2cm*). В работах [20, 21] было показано, что для трителлуридов РЗЭ цериевой подгруппы (кроме самария) температуры переходов в состояние с волнами зарядовой плотности в среднем выше

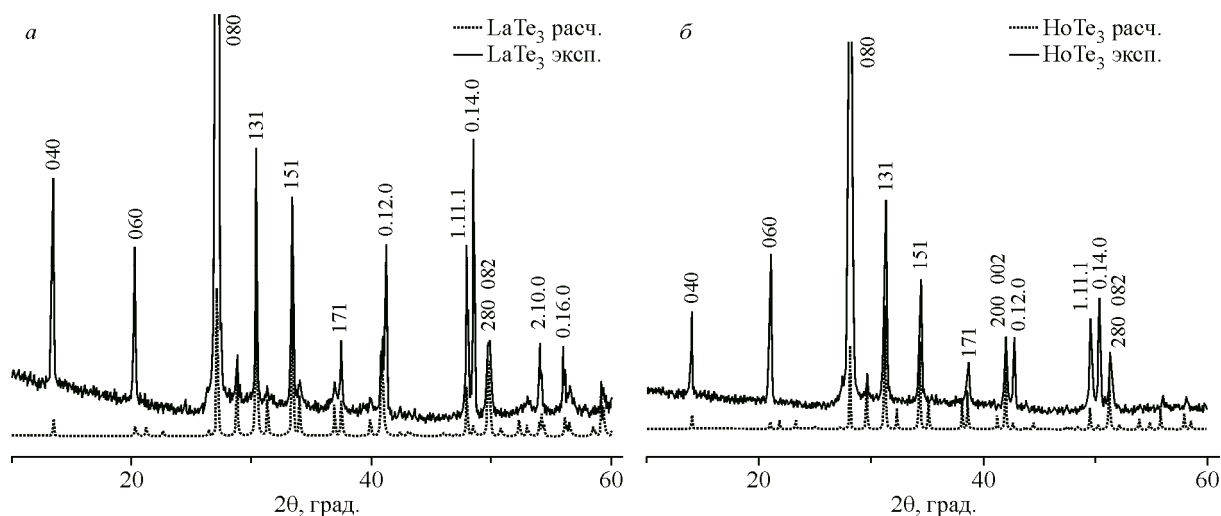


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа полученных трителлуридов РЗЭ: LaTe<sub>3</sub> (а), HoTe<sub>3</sub> (б)

Кристаллографические данные и детали эксперимента для соединений I и II

Брутто-формула	LaTe <sub>3</sub>	HoTe <sub>3</sub>
Молярная масса, г/моль	521,71	547,73
Сингония	Ромбическая	Ромбическая
Пространственная группа; Z	<i>Ama2</i> ; 4	<i>Стст</i> ; 4
Параметры ячейки: <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	4,4195(2), 26,2644(11), 4,4028(2)	4,2994(18), 25,393(10), 4,3021(17)
Объем, Å <sup>3</sup>	511,06(3)	469,7(3)
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	6,781	7,746
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	24,952	34,900
<i>F</i> (000)	852	892
Размер кристалла, мм	0,07×0,03×0,01	0,08×0,02×0,01
Область сбора данных по $\theta$ , град.	4,66—30,47	4,81—27,36
Интервалы индексов отражений	$-6 \leq h \leq 5$ , $-37 \leq k \leq 37$ , $-6 \leq l \leq 3$	$-5 \leq h \leq 5$ , $-21 \leq k \leq 31$ , $-5 \leq l \leq 5$
Измер. / независ. отражений	2758 / 674	1418 / 316
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0376	0,0562
<i>T</i> <sub>max</sub> / <i>T</i> <sub>min</sub>	0,7885 / 0,2740	0,8448 / 0,1667
Уточняемых параметров	26	18
GOOF (все <i>F</i> <sub><i>hkl</i></sub> )	1,091	1,095
<i>R</i> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0,0191, <i>wR</i> 2 = 0,0498	<i>R</i> 1 = 0,0626, <i>wR</i> 2 = 0,1461
<i>R</i> (все <i>F</i> <sub><i>hkl</i></sub> )	<i>R</i> 1 = 0,0192, <i>wR</i> 2 = 0,0498	<i>R</i> 1 = 0,0715, <i>wR</i> 2 = 0,1500
Остаточная электронная плотность (max и min), e/Å <sup>3</sup>	2,422 и -1,099	10,031 и -5,444

300 К. На данный момент опубликованы данные рентгеноструктурного анализа на монокристаллах для LnTe<sub>3</sub>, где Ln = Sm, Nd, Pr, Ce [ 20, 22 ]. Для других элементов 4*f*-ряда такие данные не опубликованы.

В данной работе были выращены монокристаллы LaTe<sub>3</sub> и HoTe<sub>3</sub> и определены их кристаллические структуры. Кристаллографические данные и детали эксперимента для обоих соединений приведены в табл. 1.

Соединение LaTe<sub>3</sub> кристаллизуется в пр. гр. *Ama2* ромбической сингонии, независимая часть содержит один атом лантана и три атома теллура. Все атомы расположены в частных позициях 4*b*. Пространственная группа *Ama2*, определенная для LaTe<sub>3</sub>, соответствует известным данным монокристалльного структурного анализа для РЗЭ цериевой подгруппы. Структурные исследования проводились при температуре 296(2) К, т.е. ниже температуры перехода в состояние с ВЗП. Параметры элементарной ячейки соединения I наиболее близки к параметрам для NdTe<sub>3</sub> [ 20 ].

Соединение HoTe<sub>3</sub> кристаллизуется в пр. гр. *Стст* ромбической сингонии, независимая часть содержит один атом гольмия и три атома теллура. Все атомы расположены в частных позициях 4*c*. Пространственная группа, определенная для соединения II, соответствует группе, определенной ранее по результатам порошковой дифракции [ 23 ]. Полученные данные демонстрируют, что для трителлурида гольмия температура перехода в состояние с ВЗП должна быть ниже температуры проведения рентгеноструктурных исследований.

Несмотря на разные пространственные группы, соединения имеют однотипное строение. Координационное окружение атомов лантана и гольмия в структурах представляет собой одношапочную квадратную антипризму, КЧ = 9 (рис. 2, *a*). Расстояния Ln—Te приведены в табл. 2 и хорошо коррелируют с длинами, найденными для других теллуридов РЗЭ [ 1 ]. Оба соединения имеют слоистую природу. Атомы Ln<sup>3+</sup> через атомы Te1 связываются в слои состава

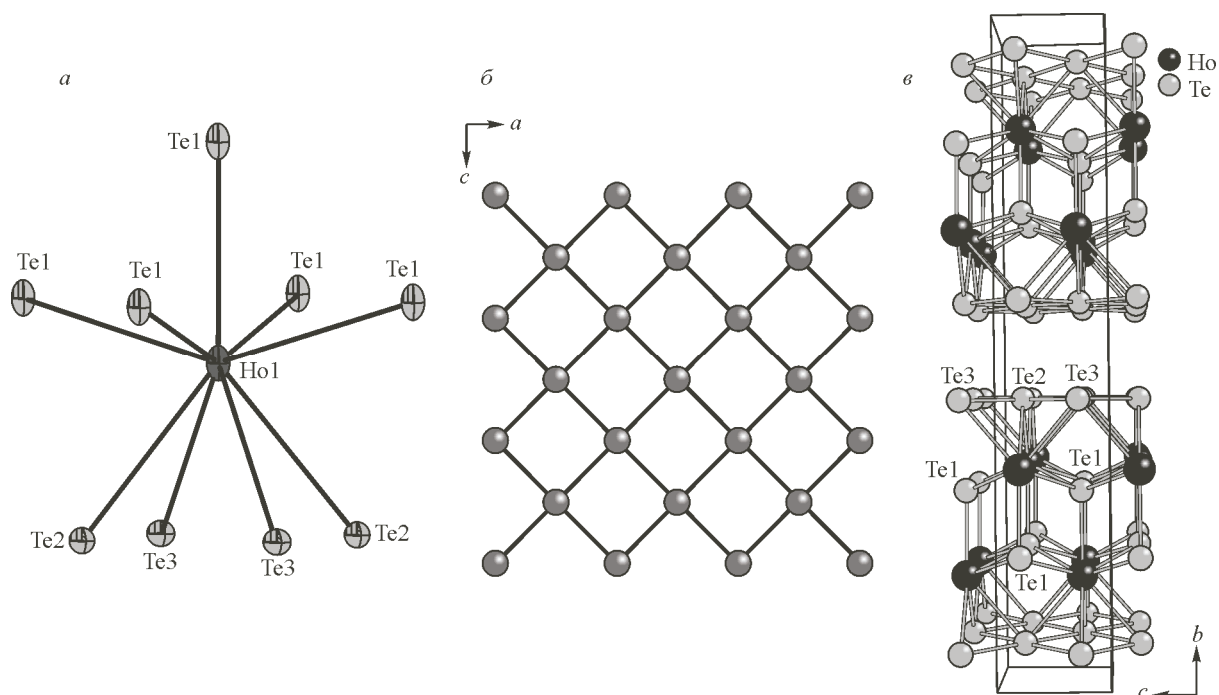


Рис. 2. Фрагменты структуры  $\text{HoTe}_3$ : координационное окружение атома гольмия, тепловые эллипсоиды 75%-й вероятности (а), анионный слой  $\{\text{Te}_4\}_{2\infty}$  (б), расположение атомов в элементарной ячейке (в)

Т а б л и ц а 2

## Длины связей в соединениях I и II

Длина связи, Å	$\text{HoTe}_3$	$\text{LaTe}_3$	Длина связи, Å	$\text{HoTe}_3$	$\text{LaTe}_3$
$\text{Ln}(1)\text{—Te}(1)$	3,152(3)	3,2524(12)	$\text{Ln}(1)\text{—Te}(3)$	3,294(3)	3,4243(3)
		3,2555(11)	$\text{Te}(2)\text{—Te}(3)$	3,0411(9)	3,1158(18)
	3,1727(12)	3,3398(4)	В-д-В щель $d$ , Å	3,65(2)	3,1225(18)
$\text{Ln}(1)\text{—Te}(2)$	3,291(2)	3,4075(9)			3,63(1)
		3,4164(9)			

$\{\text{Ln}_2\text{Te}_2\}_{\infty}$ . Атомы Te2 и Te3 образуют практически идеальные квадратные сетки  $\{\text{Te}_4\}_{\infty}$  (см. рис. 2, б) снизу и сверху слоя, содержащего редкоземельный элемент. На основании межатомных расстояний и баланса зарядов можно предположить кристаллохимическую формулу соединений:  $\text{Ln}_2(\text{Te}^{-2})_2(\text{Te}^{-0,5})_4$ . В структуре между двумя квадратными сетками присутствует ван-дер-ваальсова щель шириной 3,63 Å для  $\text{LaTe}_3$  и 3,65 Å для  $\text{HoTe}_3$  (см. рис. 2, в).

По структурным данным, основным отличием  $\text{LaTe}_3$  от  $\text{HoTe}_3$  является заметное увеличение длин связей Ln—Te для структуры I, а также небольшое искажение квадратных сеток из атомов теллура. В структуре трителлурида гольмия длины связей Te—Te в сетке одинаковы, в структуре же трителлурида лантана найдены короткие и длинные связи (см. табл. 2).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмичева Г.М. Кристаллохимия халькогенидов редкоземельных элементов. – М.: МИТХТ, 2003.
2. Dimasi E., Aronson M.C., Mansfield J.F., Foran B., Lee S. // Phys. Rev. B. – 1995. – **52**, N 20. – P. 14516 – 14525.
3. Patschke R., Heising J., Kanatzidis M., Brazis P., Kannewurf C.R. // Chem. Mater. – 1998. – **10**, N 3. – P. 695 – 697.
4. Patschke R., Heising J., Schindler J., Kannewurf C.R., Kanatzidis M. // J. Solid State Chem. – 1998. – **135**, N 1. – P. 111 – 115.

5. *Patschke R., Brazis P., Kannewurf C.R., Kanatzidis M.G.* // Abstracts of Papers of the American Chemical Society. – 1999. – **217**. – P. U1133 – U1133.
6. *Patschke R., Brazis P., Kannewurf C.R., Kanatzidis M.G.* // J. Mater. Chem. – 1999. – **9**, N 10. – P. 2293 – 2296.
7. *Tremel W., Hoffmann R.* // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – **109**, N 1. – P. 124 – 140.
8. *Garcia D.R., Gweon G.H., Zhou S.Y., Graf J., Jozwiak C.M., Jung M.H., Kwon Y.S., Lanzara A.* // Phys. Rev. Lett. – 2007. – **98**, N 16. – P. 166403.
9. *Malliakas C.D., Kanatzidis M.G.* // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – **129**, N 35. – P. 10675 – 10677.
10. *Malliakas C.D., Kanatzidis M.G., Kim H., Billinge S.J.L.* // Abstracts of Papers of the American Chemical Society. – 2007. – **233**. – P. 380 – 380.
11. *Malliakas C.D., Iavarone M., Fedor J., Kanatzidis M.G.* // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – **130**, N 11. – P. 3310.
12. *Gruner G.* Density Waves in Solids. – Addison-Wesley: Reading, MA, 1994.
13. *Milward G.C., Galdero'n M.J., Littlewood P.B.* // Nature. – 2005. – **433**. – P. 607.
14. *Hayden S.M., Mook H.A., Dai P.C., Perring T.G., Dogan F.* // Nature. – 2004. – **429**. – P. 531.
15. *Елисеев А.А., Ярембаи Е.И., Кузнецов В.Г., Антонова Л.И., Стоянцева З.П.* // Неорган. матер. – 1965. – **1**. – С. 943 – 952.
16. *Ярембаи Е.И., Алексеева А.А.* Халькогениды редкоземельных элементов. – М.: Наука, 1975.
17. Bruker AXS Inc. APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA, 2004.
18. Bruker AXS Inc. SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA, 2004.
19. Bruker AXS Inc. SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA, 2004.
20. *Malliakas C., Billinge S.J.L., Kim H.J., Kanatzidis M.G.* // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – **127**, N 18. – P. 6510 – 6511.
21. *Malliakas C.D.* Charge density waves and structural modulations in polytelluride compounds. – Michigan State University: Department of chemistry, 2008.
22. *Dimasi E., Foran B., Aronson M.C., Lee S.* // Chem. Mater. – 1994. – **6**, N 10. – P. 1867 – 1874.
23. *Ярембаи Е.И., Вигилева Е.С., Елисеев А.А., Зачатская А.Е., Аминов Т.Г.* // Неорган. матер. – 1974. – **10**. – С. 1212 – 1215.