

УДК 548.736:546.222.659

Н.В. ПОДБЕРЕЗСКАЯ, Н.В. ПЕРВУХИНА, И.Г. ВАСИЛЬЕВА, С.А. МАГАРИЛЛ, С.В. БОРИСОВ

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО  
СТЕХИОМЕТРИЧНОСТИ ПОЛИСУЛЬФИДА САМАРИЯ  $\text{SmS}_{1,9} \cong \text{Sm}_{10}\text{S}_{19}$ 

Определена кристаллическая структура монокристалла полисульфида самария, представляющего фазу состава  $\text{SmS}_{1,9}$  (автоматический дифрактометр Enraf—Nonius CAD-4,  $\lambda\text{MoK}\alpha$ , графитовый монохроматор, учет поглощения по кривым пропускания и огранике монокристалла,  $R_{\text{анннзо}} = 0,0467$  для 1963  $I_{hkl}$  независимых  $>2\sigma(I)$  из 7817  $I_{hkl}$ , измеренных в области  $2,56^\circ \theta \text{---} 30,95^\circ$ ). Симметрия кристалла тетрагональная, пр. гр.  $P4_2/n$ ,  $a = 8,796(1)$ ,  $c = 15,889(3)$  Å,  $V = 1229,3(3)$  Å<sup>3</sup>, что дает для состава  $\text{SmS}_{1,9}$  и  $Z = 20$  значение  $d_{\text{выч}} = 5,707$  г/см<sup>3</sup> при  $d_{\text{ксп}} = 5,71 \pm 0,02$  г/см<sup>3</sup>. Показана изоструктурность исследованного кристалла с кристаллами полиселенидов подобного состава  $\text{LnSe}_{1,9}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) и предложена стехиометрическая формула соединений этого типа  $\text{Ln}_{10}\text{X}_{19}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ). Кристаллы относятся к структурному типу  $\text{PbFCl}$  ( $P4/nmm$ ,  $a_0, c_0$ ) с соотношением параметров элементарных ячеек  $\bar{a} = \bar{a}_0 + 2\bar{b}_0$ ,  $\bar{b} = -2\bar{a}_0 + \bar{b}_0$ ,  $\bar{c} = 2\bar{c}_0$  или  $a = b = a_0\sqrt{5}$ ,  $c = 2c_0$ . Фазовая индивидуальность полисульфида подтверждена видом  $P$ — $T$ — $X$ — $S$  проекции, соответствующей  $P$ — $T$ — $X$ — $S$  диаграммы  $\text{Sm}$ — $\text{S}$  системы.

Авторы обзорной работы [1] при обсуждении проблем кристаллохимии сульфидов редкоземельных элементов в отдельную главу вынесли вопросы, связанные с исследованиями полисульфидов. В частности, приведенные сведения о количестве и термодинамических условиях образования как стехиометрических, так и нестехиометрических полисульфидов составов  $\text{LnS}_2$  и  $\text{LnS}_{2-x}$  ( $x = 0,02\text{---}0,25$ ) показывают, что имевшиеся к тому времени сведения о симметрии полисульфидов весьма противоречивы, поскольку большинство исследований проводилось методом порошковой рентгенографии и зачастую в отсутствие данных о плотности соединений. Там же высказано предположение, что явления политипии и полиморфизма осложняют получение качественных монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурных исследований. Немногочисленность структурных данных для полихалькогенидов отмечена нами в обзорной работе [2], свидетельствующей о том, что и по прошествии 20 лет наиболее полно структурно охарактеризованы соединения легких РЗЭ от La до Nd. Показано, что стехиометрические  $\text{LaS}_2$  и  $\text{CeS}_2$  характеризуются двумя полиморфными модификациями — ромбической и моноклинной, в то время как для кристаллов Nd установлено существование двух фаз — стехиометрической моноклинной, изоструктурной  $\text{LaS}_2$  и  $\text{CeS}_2$ , и нестехиометрической высокосимметричной тетрагональной (пр. гр.  $P4/nmm$ )  $\text{NdS}_{1,95}$ . Для нестехиометрических дисульфидов тяжелых элементов определены структуры фаз Tb (пр. гр.  $P2_1/m$ ), Dy (пр. гр.  $C112/m$ ), Yb (пр. гр.  $P4/nmm$  и  $P\bar{4}b2$ ) и, кроме того, исследована структура стехиометрической фазы  $\text{YbS}_2$  (пр. гр.  $C2/c$ ).

Нами получены кристаллы дисульфидов состава  $\text{LnS}_{2-x}$  практически для всего ряда РЗЭ и установлено, что только дисульфиды легких элементов (La—Nd) имеют соединения с точным предельным соотношением  $\text{Ln/S} = 2$ . Для элементов от Gd до Eг это соотношение более низкое (1,84—1,85). Дисульфид самария имеет состав с промежуточным значением, равным 1,90, т.е. наши результаты отличаются от приведенных ранее в [3] составов  $\text{SmS}_2$  и  $\text{SmS}_{1,94(3)}$ . Специфичность положения дисульфида самария в ряду дисульфидов подтверждается и видом КР спектров, полученных нами для ориентированных кристаллов [4], что свидетельствует об отличии типа его структуры от стехиометрических дисульфидов легких РЗЭ и нестехиометрических тяжелых. Согласно тензометрическим исследованиям, проведенным одним из авторов настоящей работы, полисульфид  $\text{SmS}_{1,90(3)}$  предельно насыщен серой: он не менял своего состава в атмосфере серы, давление паров которой возрастало от 1 до 25 атм. В системе  $\text{SmS}_{2,0}$ — $\text{SmS}_{1,5}$  обнаружены еще два полисульфида с составами  $\text{SmS}_{1,893(3)}$  и  $\text{SmS}_{1,863(3)}$ . Следует отметить, что фазы составов 1,90; 1,88 и 1,86 ранее были идентифицированы в системах  $\text{LnS}_2$ — $\text{LnS}_{1,5}$  с легкими элементами [1, 3, 5], но структура их не определялась. Однако структурные данные для такого состава получены в классе селенидов для легких РЗЭ (La—Nd) [6—8], а для кристаллов  $\text{SmSe}_{2-x}$  авторами [9] было показано соответствие структуры “родительскому” структурному типу (пр. гр.  $P4/nmm$ )  $\text{PbFCI}$  [10] или  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  [11].

Проведено определение кристаллической структуры одного из монокристаллов химического состава  $\text{SmS}_{1,90}$ , имеющее принципиальный характер для понимания природы нестехиометрии полисульфидов тяжелых РЗЭ, согласования информации по  $\text{SmS}_{2-x}$  и фазовой характеристики синтезированного соединения.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Большая партия кристаллов общим весом 1 г выращена из флюса  $\text{KI}+\text{KCl}$  при загрузке смеси  $\text{SmS}_{1,5}:\text{S}$  с соотношением 1:1 и 1:2 в температурном градиенте 700—715 °С в течение четырех недель. Полученные кристаллы в большинстве имели форму квадратных пластинок с размерами основной плоскости от 0,5 до 4 мм. Толщина кристаллов менялась в пределах 0,01—0,5 мм. Для определения состава химическим методом и плотности методом микробюретки отбирали несколько партий, состоящих из 8—10 или 3—5 кристаллов соответственно. Измерения воспроизводимы и имели в качестве результирующих значения  $1,90 \pm 0,03$  для соотношения  $\text{Sm/S}$  и  $5,71 \pm 0,02$  г/см<sup>3</sup> для плотности. Идентичность морфологии, состава, плотности кристаллов всей макропартии позволяла считать информацию о структуре одного кристалла представительной для всех.

Отобранный для исследования структуры монокристалл  $\text{SmS}_{1,9}$  представлял собой очень тонкую квадратную пластиночку красного цвета. Необходимо отметить, что красный цвет, наблюдаемый в тонком слое, с утолщением кристаллов меняется на темно-серый. Основные условия и результаты эксперимента приведены в табл. 1. В качестве комментария к ней следует добавить, что в массиве данных, полученных в 1/2 сферы обратного пространства, около половины рефлексов отмечены как слабые, что свидетельствует об имеющейся сильной псевдосимметрии. Контроль за стабильностью условий съемки и кристалла осуществлялся по интенсивностям контрольных отражений, измерявшимся через каждые 100 рефлексов, причем изменения не превышали 3 % от их средних значений. Попытка введения поправки на поглощение по пяти кривым пропускания дала невысокую сходимость ( $R = 0,105$ ) между экспериментальными и расчетными значениями

Т а б л и ц а 1

Метрика кристалла и характеристика эксперимента для уточнения структуры  $\text{SmS}_{1,9}$

|                                      |                                   |
|--------------------------------------|-----------------------------------|
| Эмпирическая формула                 | $\text{S}_{1,9}\text{Sm}$         |
| Формульный вес                       | 211,26                            |
| Цвет кристалла                       | Красный                           |
| Температура, К                       | 293(2)                            |
| Длина волны, Å                       | 0,71069                           |
| Дифрактометр                         | Enraf—Nonius CAD-4                |
| Монохроматор                         | Графит                            |
| Сингония                             | Тетрагональная                    |
| Простр. группа                       | $P4_2/n$                          |
| Параметры элементарной ячейки, Å     | $a = 8,796(1)$<br>$c = 15,889(3)$ |
| Объем, Å <sup>3</sup>                | 1229,3(3)                         |
| Z                                    | 20                                |
| $V/z$ , Å <sup>3</sup>               | 61,47                             |
| $d_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup> | 5,707                             |
| $d_{\text{изм}}$ , г/см <sup>3</sup> | 5,71±0,02                         |
| Коэффициент погл., мм <sup>-1</sup>  | 25,072                            |
| $F(000)$                             | 1848                              |
| Размеры кристалла, мм                | 0,12 × 0,11 × 0,01                |
| $I_{hkl}$ измеренных                 | 8084                              |
| $I_{hkl}$ независимых                | 1963 [R(int) = 0,0807]            |
| Поправка на поглощение               | По огранке                        |
| Коэф. пропуск. (max и min)           | 0,0820 и 0,5985                   |
| Метод уточнения                      | МНК полноматр. по $F^2$           |
| $I_{hkl}$ /огранич./уточн. парам.    | 1963 / 0 / 68                     |
| GOF для $F_{hkl}^2$                  | 0,908                             |
| $R (I > 2\sigma_I)$                  | $R1 = 0,0467, wR2 = 0,1107$       |
| $R$ (все $I_{hkl}$ )                 | $R1 = 0,1213, wR2 = 0,1621$       |
| Коэффициент экстинкции               | 0,00141(2)                        |

$|F_{hkl}|$ , поэтому были определены индексы граней кристалла как  $\pm(140)$ ,  $\pm(\bar{1}40)$  и  $\pm(001)$  (расстояния между гранями соответствуют приведенным в табл. 1 размерам кристалла) и введена дополнительная поправка на поглощение с учетом индексов граней и размеров кристалла, что привело к существенному снижению  $R$ -фактора (см. табл. 1). Поскольку кристаллам полисульфидов свойственно двойникование, проведены расчеты для нескольких моделей, показавшие, что данный кристалл представляет собой единый блок, структура которого и была найдена с помощью анализа трехмерной функции Патерсона по программе SIR [ 12 ] с последующим расчетом разностных синтезов электронной плотности. Уточнение позиционных, тепловых (изотропных и анизотропных) параметров, а также факторов занятости позиций проведено полноматричным методом наименьших квадратов по комплексу программ SHELX-93 [ 13 ]. Координатные параметры со значениями эквивалентных тепловых и коэффициенты анизотропных тепловых факторов приведены в табл. 2 и 3 соответственно.

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов ( $\times 10^4$ ) и значения эквивалентных тепловых параметров ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) для  $\text{SmS}_{1,9}$

| Атом  | N    | x       | y        | z       | SOF       | $U_{\text{эkv}}^*$ |
|-------|------|---------|----------|---------|-----------|--------------------|
| Sm(1) | 8(g) | 8489(1) | -433(1)  | 3791(1) | 0,9990(9) | 7(1)               |
| Sm(2) | 8(g) | 5539(1) | -1469(1) | 6044(1) | 0,9985(9) | 7(1)               |
| Sm(3) | 4(e) | 7500    | 2500     | 6133(1) | 0,4982(7) | 7(1)               |
| S(1)  | 8(g) | 8500(1) | -529(1)  | 5629(1) | 0,995(4)  | 6(1)               |
| S(2)  | 2(b) | 7500    | -2500    | 2500    | 0,257(2)  | 14(1)              |
| S(3)  | 8(g) | 4707(2) | -3071(2) | 7502(1) | 1,000(5)  | 17(1)              |
| S(4)  | 8(g) | 4519(1) | 1527(1)  | 5731(1) | 1,000(4)  | 6(1)               |
| S(5)  | 8(g) | 3851(2) | -754(2)  | 7501(1) | 1,000(5)  | 18(1)              |
| S(6)  | 4(e) | 7500    | 2500     | 4338(1) | 0,500(3)  | 4(1)               |

$$* U_{\text{эkv}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

Т а б л и ц а 3

Анизотропные коэффициенты ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) для  $\text{SmS}_{1,9}$

| Атом  | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Sm(1) | 4(1)     | 8(1)     | 8(1)     | -2(1)    | 0(1)     | 1(1)     |
| Sm(2) | 4(1)     | 7(1)     | 9(1)     | -1(1)    | 0(1)     | 1(1)     |
| Sm(3) | 4(1)     | 5(1)     | 11(1)    | 0        | 0        | 1(1)     |
| S(1)  | 0(1)     | 10(1)    | 8(1)     | 0(1)     | -1(1)    | -5(1)    |
| S(2)  | 21(1)    | 21(1)    | 0(1)     | 0        | 0        | 0        |
| S(3)  | 26(1)    | 25(1)    | 0(1)     | 0(1)     | 3(1)     | 1(1)     |
| S(4)  | 5(1)     | 4(1)     | 10(1)    | 0(1)     | 1(1)     | -3(1)    |
| S(5)  | 26(1)    | 19(1)    | 11(1)    | 2(1)     | 2(1)     | 1(1)     |
| S(6)  | 0(1)     | 6(1)     | 5(1)     | 0        | 0        | -4(1)    |

Примечание.  $T = \exp[-2\pi^2(h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})]$ .

#### АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения параметров элементарной ячейки свидетельствовали о сходстве структуры исследуемого соединения с известными для селенидов такого же состава  $\text{LnSe}_{1,9}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ) [6—8] и были близки к сообщенным в [14] для кристалла подобного состава. Сопоставление полученного нами результата с данными для полиселенидов  $\text{La} - \text{Nd}$  показывает, что соединения изоструктурны. Это означает, что исследуемый монокристалл самария имеет аналогичную [6—8] связь с параметрами элементарной ячейки "родительского" структурного типа ( $\text{PbFCl}$  [10]), которая определяется как  $\bar{a} = \bar{a}_0 + 2\bar{b}_0$ ,  $\bar{b} = -2\bar{a}_0 + \bar{b}_0$ ,  $\bar{c} = 2\bar{c}_0$  или  $a = b = a_0\sqrt{5}$ ,  $c = 2c_0$ . Как и в других дихалькогенидах такого типа, в исследуемом соединении атомы серы разделены на два сорта — сульфидную  $\text{S}^{2-}$  и полисульфидную  $(\text{S}_2)^{2-}$ , формирующих разные слои при образовании структуры кристаллов. Сульфидная сера  $\text{S}^{2-}$  образует квадратные слои, аналогичные по строению слоям  $\text{Sm}^{3+}$  и чередующиеся со сдвигом на половину диагонали такого квадрата. Строение четырех слоев  $\dots\text{Sm}^{3+} - \text{S}^{2-} - \text{S}_2^{2-} - \text{Sm}^{3+}\dots$  показано на рис. 1, из которого следует, что раз-

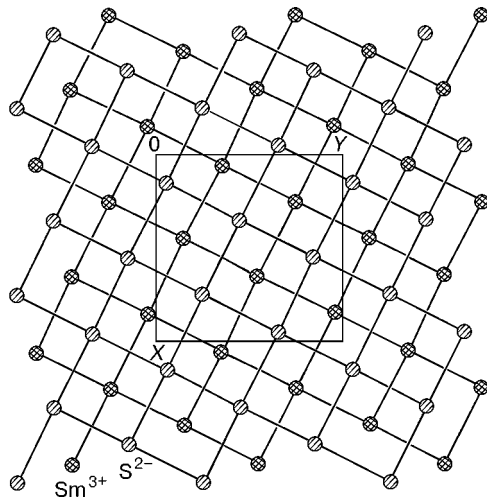


Рис. 1. Строение слоев  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{S}^{2-}$  в структуре  $\text{Sm}_{10}\text{S}_{19}$  в проекции на плоскость (001)

личия в устройстве слоев минимальны, и третий, и четвертый слой повторяют первый и второй соответственно. Межатомные расстояния  $\text{Sm}^{3+}\text{--}\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{S}^{2-}\text{--}\text{S}^{2-}$  приведены в табл. 4. Расстояния в слоях анионов близки к сумме ионных радиусов серы [15, 16], им соразмерны и квадратные сетки в слоях  $\text{Sm}^{3+}$ .

По нашим данным [2], все симметрически разные типы структур дихалькогенидов имеют такие четырехслойные пакеты, и структурные различия сосредоточены в слоях, перемежающих эти пакеты и содержащих димерные халькоген-ионы. Строение дисульфидного слоя в исследованном нами кристалле представлено на рис. 2. Он образован тремя сортами атомов серы — S(2), S(3) и S(5) (см. табл. 2).

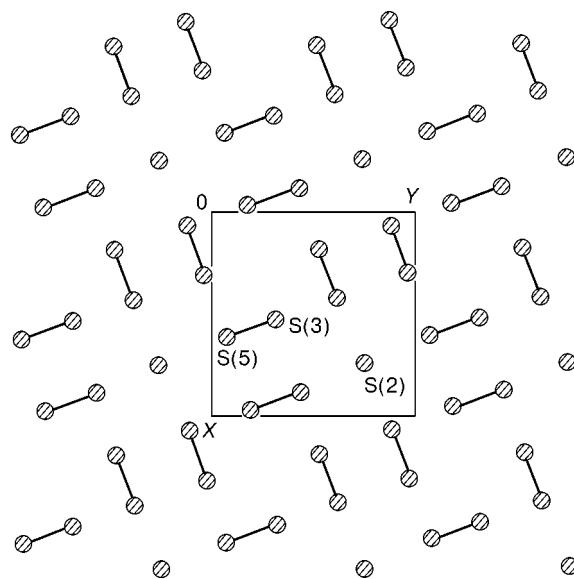
Т а б л и ц а 4

Межатомные расстояния  $d(\text{Å})$  в структуре  $\text{SmS}_{1,9} = \text{Sm}_{10}\text{S}_{19}$

| Связь          | $d, \text{Å}$ | Связь         | $d, \text{Å}$ |
|----------------|---------------|---------------|---------------|
| 1              | 2             | 3             | 4             |
| <b>Sm—Sm</b>   |               |               |               |
| Sm(1)—Sm(2')   | 3,9268(5)     | Sm(2)—Sm(3)   | 3,8963(5)     |
| —Sm(2')        | 3,9340(5)     | —Sm(2')       | 3,8980(6)     |
| —Sm(3')        | 3,9709(6)     | —Sm(1')       | 3,9268(5)     |
| —Sm(1')        | 4,0320(5)     | —Sm(1')       | 3,9340(6)     |
| Sm(3)—Sm(2')   | 3,8963(2)×2   | Sm(3)—Sm(1')  | 3,9709(5)×2   |
| Среднее 3,9378 |               |               |               |
| <b>Sm—S</b>    |               |               |               |
| Sm(1)—S(6)     | 2,858(1)      | Sm(2)—S(3)    | 2,810(2)      |
| —S(2)          | 2,876(1)      | —S(1)         | 2,811(1)      |
| —S(4')         | 2,917(1)      | —S(4')        | 2,820(1)      |
| —S(1)          | 2,922(1)      | —S(5)         | 2,821(2)      |
| —S(4')         | 2,925(1)      | —S(4)         | 2,827(1)      |
| —S(5')         | 2,927(1)      | —S(1')        | 2,851(1)      |
| —S(1')         | 2,929(1)      | —S(6')        | 2,887(1)      |
| —S(5')         | 3,088(2)      | —S(3')        | 3,039(2)      |
| —S(3')         | 3,111(2)      | Среднее 2,856 |               |
| Среднее 2,937  |               |               |               |
| Sm(3)—S(4')    | 2,832(1)×2    | Sm(3)—S(5')   | 2,912(2)×2    |
| —S(6)          | 2,853(2)      | —S(1')        | 2,918(1)×2    |
| Среднее 2,898  |               |               |               |
|                |               | —S(3')        | 2,953(2)×2    |

О к о н ч а н и е т а б л . 4

| 1                       | 2          | 3             | 4          |
|-------------------------|------------|---------------|------------|
| $S^{2-}-S^{2-}$         |            |               |            |
| В слое                  |            | Между слоями  |            |
| S(1)—S(4)               | 3,944(5)   | S(1)—S(1')    | 3,438(6)   |
| —S(6')                  | 3,923(5)   | —S(6')        | 3,475(5)   |
| —S(4')                  | 3,931(5)   | —S(4')        | 3,489(5)   |
| —S(1')                  | 3,889(5)   | —S(4')        | 3,533(5)   |
| S(4)—S(1)               | 3,944(5)   | S(4)—S(1')    | 3,489(5)   |
| —S(4')                  | 3,944(5)   | —S(6')        | 3,536(6)   |
| —S(1')                  | 3,931(5)   | —S(1')        | 3,533(5)   |
| —S(6')                  | 3,963(5)   | —S(4')        | 3,649(5)   |
| S(6)—S(1')              | 3,923(5)×2 | S(6)—S(1')    | 3,475(5)×2 |
| —S(4')                  | 3,963(5)×2 | —S(1')        | 3,536(6)×2 |
| Среднее 3,938           |            | Среднее 3,514 |            |
| $(S_2)^{2-}-(S_2)^{2-}$ |            |               |            |
| В слое                  |            | Между слоями  |            |
| S(3)—S(5)               | 2,173(2)   | S(5)—S(1')    | 3,383(6)   |
| —S(5')                  | 2,860(2)   | —S(4)         | 3,505(5)   |
| —S(5')                  | 3,296(1)   | —S(4')        | 3,641(6)   |
| S(5)—S(3)               | 2,173(2)   | S(3)—S(1')    | 3,355(5)   |
| —S(3')                  | 2,860(2)   | —S(1')        | 3,545(5)   |
| —S(2')                  | 3,099(1)   | —S(1')        | 3,587(5)   |
| —S(3')                  | 3,296(1)   | —S(4')        | 3,582(5)   |
| S(2)—S(5')              | 3,099(1)×4 | S(2)—S(5')    | 3,099(1)×2 |
|                         |            | —S(1')        | 3,434(5)×2 |
|                         |            | Среднее 3,433 |            |

Рис. 2. Строение "дисульфидного слоя" в структуре  $Sm_{10}S_{19}$  ( $z = 1/4$ )

Имеется потенциальная возможность реализации нестехиометрического состава, так как в пределах ячейки в каждом из двух дисульфидных слоев сера занимает две позиции с общей кратностью и одну из двух частных с симметрией  $\bar{4}$  [17]. Заселение второй частной позиции геометрически не противопоказано, так как все расстояния S—S не выйдут за пределы допустимых, а сетка атомов S в слое будет более однородна. Уточнение факторов занятости позиций серы однозначно фиксирует стопроцентную заселенность двух общих позиций и одной частной при полностью вакантной второй частной позиции (см. табл. 2, рис. 2) ( $\sigma$  не превышает 0,0009 для  $\text{Sm}^{3+}$  и 0,005 для S), что дает состав элементарной ячейки как  $\text{Sm}_{20}\text{S}_{38}$  ( $Z=1$ ) или рациональную формулу  $\text{Sm}_{10}\text{S}_{19}$  ( $Z=2$ ). Таким образом, найденная кристаллохимическая формула  $\text{Sm}_{20}\text{S}_{22}(\text{S}_2)_8$  (рациональная формула  $\text{Sm}_{10}\text{S}_{11}(\text{S}_2)_4$ ) хорошо согласуется с данными химического анализа  $\text{Sm}/\text{S} = 1,90$  и показывает, что исследованное соединение представляет собой упорядоченную стехиометрическую фазу. Ионы  $\text{Sm}^{3+}$  неэквивалентны и имеют разные координационные числа (КЧ): 9 для Sm(1) и Sm(3) и 8 для Sm(2), причем уменьшение КЧ происходит за счет незаселенности частной позиции ( $3/4 \quad 3/4 \quad 3/4$ ). Заметим, что полное заселение второй частной позиции прибавило бы еще два атома серы на элементарную ячейку, и соединение тогда соответствовало бы формуле  $\text{SmS}_2$ . Следовательно, называть позицию вакантной можно только по отношению к этой предполагаемой структуре. Кстати, в рамках имеющейся элементарной ячейки добавление двух атомов серы привело бы к заметному сокращению расстояний S—S, т.е. к существенным напряжениям в "дисульфидном слое" (ближайшие расстояния до этой позиции 2,507 Å). Реализованная в слое упаковка пар  $(\text{S}_2)^{2-}$  в комбинации с  $\text{S}^{2-}$  дает полную компенсацию зарядов и препятствует заполнению второй частной позиции в слое. Поэтому соотношение  $\text{Sm}/\text{S} = 1,9$  предельно для этого типа структуры и остается неизменным под давлением паров серы вплоть до 25 атм (возможности закрытого кварцевого контейнера).

Полученные в [18, 19] составы  $\text{SmS}_2$  и  $\text{SmS}_{1,94\pm 0,03}$  при давлениях серы 1—2 атм неравновесны; избыточная сера физически сорбирована развитой поверхностью порошков. Известно, что необходимы высокие давления  $\approx 20$ —70 кбар для синтеза стехиометрических дисульфидов Tb и Gd [20]. Вероятно, при таких давлениях можно будет синтезировать и  $\text{SmS}_2$ . Авторами [21] показано, что под давлением сжимаемость анионов серы много больше, чем ионов металла, поэтому следует ожидать для полученного таким образом  $\text{SmS}_2$  иную организацию структуры.

Исследование методом КАП—ПЛАТС [22] выявило интересные особенности структуры  $\text{Sm}_{20}\text{S}_{22}(\text{S}_2)_8$ , которые не попадали в поле зрения авторов предыдущих работ по данному структурному типу. Прежде всего надо отметить большую регулярность расположения катионов; в области  $4 \text{ \AA} > d_{hkl} > 1,8 \text{ \AA}$  имеется 6 семейств плоскостей с относительной плотностью заполнения катионами, большей 0,85 (табл. 5). Нетрудно видеть, что индексы этих плоскостей представляют собой линейную комбинацию индексов одной связки симметрично-эквивалентных плоскостей  $(122) \equiv (\bar{2}12) \equiv (\bar{1}\bar{2}2) \equiv (2\bar{1}2) \equiv (\bar{1}\bar{2}\bar{2}) \equiv \dots$ . На первых трех из этой связки можно построить катионную подрешетку с числом узлов, равным числу катионов в элементарной ячейке структуры. Сетка узлов в плоскости (122) близка к идеальной тригонной сетке  $3^6$  (рис. 3, а), но закон наложения сеток друг на друга достаточно сложен, что не позволяет классифицировать катионную матрицу в рамках простых схем. Очевидно, однако, что эта группа кристаллографических плоскостей полностью определяет расположение катионов и, следовательно, представляет основной структурообразующий фактор.

Т а б л и ц а 5

Относительные плотности заполнения атомами  $\rho_{Sm}$ ,  $\rho_S$ ,  $\rho_a$  (Sm, S, Sm + S) для наиболее заполненных кристаллографических плоскостей

| Для катионной подрешетки |           |             | Для анионной подрешетки |           |          | Для всех атомов |           |          |
|--------------------------|-----------|-------------|-------------------------|-----------|----------|-----------------|-----------|----------|
| $hkl$                    | $d_{hkl}$ | $\rho_{Sm}$ | $hkl$                   | $d_{hkl}$ | $\rho_S$ | $hkl$           | $d_{hkl}$ | $\rho_a$ |
| 004                      | 3,97      | 0,94        | 124                     | 2,80      | 0,52     | 310             | 2,78      | 0,43     |
| 122                      | 3,53      | 0,98        | 006                     | 2,65      | 0,90     | 006             | 2,65      | 0,74     |
| 310                      | 2,78      | 1,00        | 312                     | 2,63      | 0,74     | 312             | 2,63      | 0,54     |
| 314                      | 2,28      | 0,93        | 314                     | 2,28      | 0,46     | 314             | 2,28      | 0,62     |
| 126                      | 2,20      | 0,86        | 240                     | 1,97      | 0,85     | 126             | 2,20      | 0,49     |
| 240                      | 1,97      | 0,99        | 318                     | 1,62      | 0,89     | 240             | 1,97      | 0,90     |
| 244                      | 1,76      | 0,93        | 054                     | 1,61      | 0,52     |                 |           |          |
| 052                      | 1,72      | 0,98        |                         |           |          |                 |           |          |
| 318                      | 1,62      | 0,76        |                         |           |          |                 |           |          |

В сравнении с катионами анионы расположены значительно менее регулярно, чему причиной в основном "димеризация" почти половины атомов. На симметрично связанных плоскостях  $(312) \equiv (\bar{1}32) \equiv (\bar{3}\bar{1}2)$  можно построить анионную подъячейку, число узлов которой (40) соответствует суммарному количеству анионов и вакансий в элементарной ячейке (см. рис. 3, б). При сопоставлении катионной и анионной матриц обращает на себя внимание, что в направлении, перпендику-

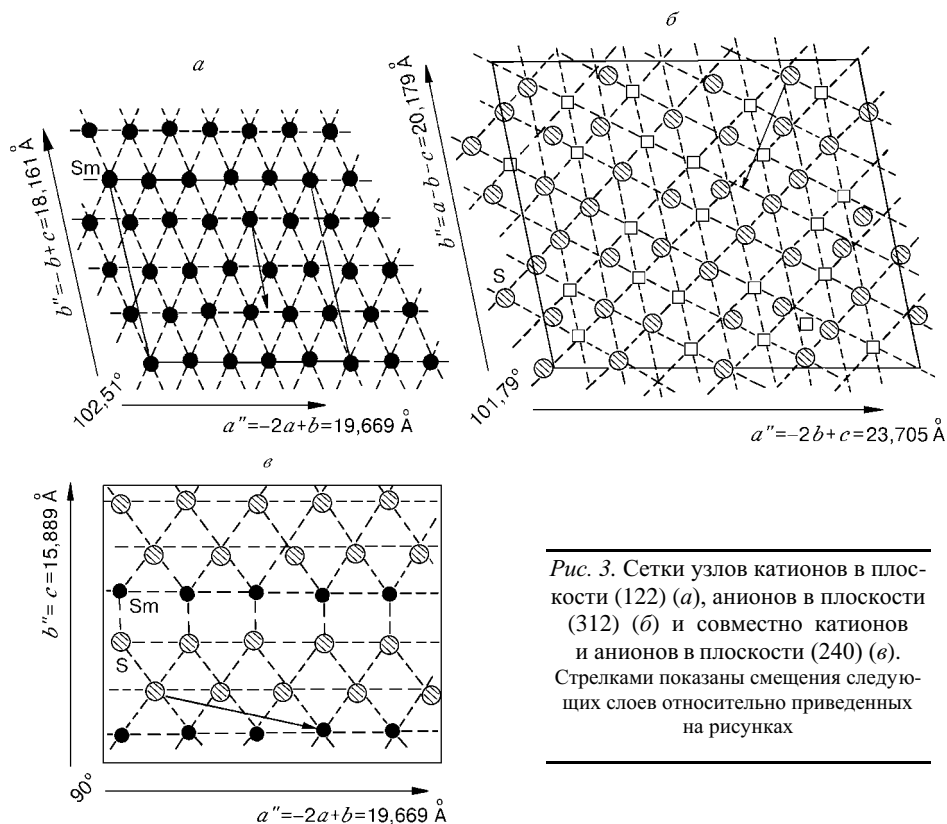


Рис. 3. Сетки узлов катионов в плоскости (122) (а), анионов в плоскости (312) (б) и совместно катионов и анионов в плоскости (240) (в). Стрелками показаны смещения следующих слоев относительно приведенных на рисунках



лярном оси  $c$ , катионы образуют четыре слоя, а анионы — шесть, что означает существенную рассогласованность в данном направлении и вызывает увеличение периода в сравнении со структурами, близкими "родительскому"  $\text{PbFCl}$  [ 2, 10 ].

Ранее при анализе кристаллических структур полупроводников сульфидов была отмечена особая роль системы зеркальных плоскостей, идущих на расстоянии  $\approx 2 \text{ \AA}$  друг от друга и сопрягающих катионные и анионные матрицы [ 23 ]. В идеальном структурном типе  $\text{PbFCl}$  ( $P4/nmm$ ) [10], производной от которого считается структура  $\text{Sm}_{20}\text{S}_{22}[\text{S}_2]_8$ , также есть аналогичные плоскости симметрии. Их ориентация в нашей структуре соответствует (240) (см. рис. 3, в) и, действительно, это семейство кристаллографических плоскостей имеет высокую плотность заполнения обоими сортами атомов (см. табл. 5), причем их реальное расположение сохраняет зеркальную симметрию почти идеально для катионов и в значительной степени для анионов.

Таким образом, наблюдаемая раскладка конкретного состава  $\text{Sm}_{10}\text{S}_{19}$  в жесткую форму структурного типа  $\text{PbFCl}$  приводит к потере значительной части элементов симметрии, увеличению элементарной ячейки, но мало изменяет конкретное расположение наиболее важных атомов структуры.

В заключение хотелось бы отметить, что работа, связанная с исследованием структур кристаллов в системе  $\text{Sm}-\text{S}$  в области 60—75 ат.% серы, будет продолжена и для найденных нами соединений химического состава  $\text{SmS}_{1,89}$  и  $\text{SmS}_{1,86}$ , которые по тензиметрическим данным представляют собой фазы постоянного состава, выраженные рациональными формулами  $\text{Sm}_9\text{S}_{17}$  и  $\text{Sm}_7\text{S}_{13}$ .

Авторы благодарны Д.Ю. Наумову за помощь в оценке качества профилей пиков рентгеновских отражений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-33010).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елисеев А.А., Кузьмичева Г.М. // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Кристаллохимия. — 1976. — **11**. — С. 95 — 131.
2. Подберезская Н.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. и др. // Журн. структур. химии. — 1996. — **37**, № 6. — С. 1140 — 1170.
3. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. — М.: Наука, 1975. — 258 с.
4. Kolesov V.A., Vasilyeva I.G. // Mater. Res. Bull. — 1992. — **27**. — P. 775 — 781.
5. Горбунова Л.Г., Васильева И.Г. // Изв. СО АН. Сер. хим. — 1985. — **5**, № 15. — С. 49 — 51.
6. Gruppe M., Urland W. // J. Less-Common Metals. — 1991. — **170**. — P. 271 — 275
7. Plambeck-Fischer P., Abriel M., Urland W. // J. Sol. St. Chem. — 1989. — **78**, N 1. — P. 164 — 199.
8. Urland W., Plambeck-Fischer P., Gruppe M. // Z. Naturforsch. — 1989. — **44B**. — S. 261 — 264.
9. Елисеев А.А., Лорье Ж., Кола Г. и др. // Журн. структур. химии. — 1968. — **9**, № 3. — С. 538 — 539.
10. Bannister F.A., Hey M.N. // Min. Mag. — 1934. — **B23**. — S. 587 — 597.
11. Elander M., Hagg Q., Westren A. // Ark. Kem. Miner. Geol. — 1935. — **12B**, N 1. — S. 6
12. Altomare A., Cascarano G., Giacobozzo G. et al. // J. Appl. Crystallogr. — 1994. — **27**. — P. 435.
13. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. — 1993. — **49A** (Suppl.). — P. C53.
14. Tamasyan R., Arnold H. // 15th Eur. Crystallogr. Meeting (ECM-15). — Munchen, 1994. — P. 634.

15. Бацанов С.С. // Журн. неорганической химии. – 1991. – **36**, № 12. – С. 3015 – 3037.
16. Зефирюк Ю.В., Зоркий П.М. // Журн. структур. химии. – 1976. – **17**, № 4. – С. 745 – 746.
17. Intern. Tables for Crystallogr. // D. Reidel Publishing Company. – Dordrecht; Holland/Boston; USA, 1983. – P. 344.
18. Ring S., Tecotzky M. // Inorg. Chem. – 1964. – **3**. – P. 182 – 188.
19. Логинова Е.М. Автореф. канд. дис., ГИРЕДМЕТ. – М., 1974. – 24 с.
20. Webb A., Hall T. // Inorg. Chem. – 1970. – **9**. – P. 1084 – 1087.
21. Yanagisawa Y., Kite S. // Mater. Res. Bull. – 1986. – **21**. – P. 379 – 381.
22. Близинок Н.А., Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1992. – **33**, № 2. – С. 145 – 165.
23. Борисов С.В., Магарилл С.А., Подберезская Н.В., Первухина Н.В. // Там же. – 1997. – **38**, № 5. – С. 908 – 913.

*Институт неорганической химии СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 3  
Новосибирск 630090  
E-mail: borisov@che.nsk.su*

*Статья поступила  
2 февраля 1998 г.*