

УДК 546.662.23:548.736.3

**НОВЫЙ ПОЛИСЕЛЕНИД ГАДОЛИНИЯ  $GdSe_{1,89(6)}$   
В СТРУКТУРНОМ ТИПЕ МАТЛОКИТА  $PbFCI$** **Л.Н. Зеленина<sup>1,2</sup>, Т.П. Чусова<sup>1</sup>, Н.В. Подберезская<sup>1</sup>, И.В. Корольков<sup>1,2</sup>, Д.А. Пирязев<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: zelenina@niic.nsc.ru

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

Статья поступила 16 марта 2015 г.

Оптимальные условия выращивания кристаллов состава  $GdSe_{1,85}$  определены методом термодинамического моделирования системы  $Gd—Se—I$ . Полученные данные использовались для выращивания кристаллов  $GdSe_{1,85}$  транспортным методом с применением иода в качестве транспортного агента. Выращенные кристаллы были идентифицированы микронзондовым и рентгенофазовым анализами. Методом рентгеноструктурного анализа определена структура и проведено уточнение состава. Строение кристалла в целом типично для структур полихалькогенидов РЗМ, но элементарная ячейка представляет собой метрически ранее неизвестный тип:  $a = 4,0562(2)$ ,  $b = 8,1065(5)$ ,  $c = 9,2489(5)$  Å,  $\alpha = 115,9990(10)$ ,  $\beta = 90,000(2)$ ,  $\gamma = 89,9750(10)^\circ$ ,  $V = 273,34(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 7,659$  г/см<sup>3</sup>, пр. гр.  $Pb11$ . Экспериментальный материал для рентгеноструктурного анализа (РСА) получен на автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, разрешение CCD-детектора 1024×1024 пикселей, расстояние до детектора  $L = 50$  мм, вращение вокруг оси  $\phi$  — 15 мин) по стандартной методике, 2474 измеренных отражений, из них 1523 независимых ( $R(\text{int}) = 0,0352$ ),  $R$ -фактор [ $I > 2\sigma(I)$ ] = 0,0517,  $R$ -фактор (все измеренные) = 0,0694).

DOI: 10.15372/JSC20160613

**Ключевые слова:** полиселениды гадолиния, термодинамическое моделирование, выращивание кристаллов газотранспортными методами, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ.

**ВВЕДЕНИЕ**

Полиселениды редкоземельных металлов (РЗМ) представляют интерес из-за своей способности к образованию анионных кластеров. Эти соединения содержат слои из атомов селена, который благодаря своим геометрическим и электронным особенностям способен реализовать в слоях протяженные анионные связи Se—Se, ответственные за образование сверхструктуры и электронно-структурные переходы [1—5]. Получить кристаллы полиселенидов РЗМ крайне проблематично без знания термодинамических параметров ( $p_{\text{Se}}$ ,  $T$ ), определяющих их условия роста.

Проведенные нами тензиметрические исследования [6, 7] показали, что в интервале составов  $GdSe_{1,875}$ — $GdSe_{1,5}$  фазовые области состоят из дискретных соединений, состав которых можно описать общей формулой  $Gd_nSe_{2n-1}$  ( $n = 3, 4, 5, 7, 8$ ). Полиселениды с  $n = 7$  ( $LnSe_{1,85}$ ) описаны в литературе для празеодима [8] и лантана [9]. В данной работе с опорой на полученные нами ранее термодинамические величины полиселенидов гадолиния проведены расчеты

Т а б л и ц а 1

Перечень химических соединений, используемых для проведения термодинамического моделирования

Фазовое состояние	Химические формулы соединений
Твердое	Gd, GdSe <sub>1,5</sub> , GdSe <sub>1,67</sub> , GdSe <sub>1,75</sub> , GdSe <sub>1,80</sub> , GdSe <sub>1,85</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SeO <sub>2</sub> , GdI <sub>3</sub> , I <sub>2</sub> , Se (4 модификации), SiO <sub>2</sub> (9 модификаций)
Жидкое	SeO <sub>2</sub> , I <sub>2</sub>
Газообразное	Si <sub>3</sub> , Si <sub>2</sub> , Se <sub>8</sub> , Se <sub>7</sub> , Se <sub>6</sub> , Se <sub>5</sub> , Se <sub>4</sub> , Se <sub>3</sub> , Se <sub>2</sub> , Se, SiO <sub>2</sub> , SiO, SeO <sub>2</sub> , SeO, O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , Gd, GdI, GdI <sub>3</sub> , SiI, SiI <sub>2</sub> , SiI <sub>3</sub> , SiI <sub>4</sub> , IO, I <sub>2</sub> , I, Ar, O, Si

оптимальных условий синтеза фазы GdSe<sub>1,85</sub>, выращены кристаллы этой фазы и изучена их кристаллическая структура.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выбора оптимальных условий выращивания кристаллов GdSe<sub>1,85</sub> было проведено термодинамическое моделирование процессов химических транспортных реакций (I<sub>2</sub> — транспортирующий агент) в широком интервале температур и начальных концентраций иода и селена. Список конденсированных фаз и газообразных соединений, учитывающихся при расчетах, показан в табл. 1. Необходимые для расчета термодинамические функции полиселенидов гадолиния, полученные на основе тензиметрических экспериментов, приведены в нашей работе [7]. Термодинамические данные для иодидов гадолиния взяты из работ [10—12], данные для остальных соединений — из справочника [13]. Расчеты были выполнены в интервале температур 600—950 °С для общего давления 1 атм, поэтому в систему был добавлен инертный газ (Ar). Возможные конденсированные фазы в равновесии с газовой фазой были рассчитаны в широкой области параметров системы (*T* и отношения атомных концентраций элементов). Расчет равновесия основан на минимизации общей энергии Гиббса исследуемой системы и осуществляется итеративным методом Ньютона для нелинейных систем [14]. Функции образования соединений (см. табл. 1) рассчитываются по реакции образования из одноатомных газов.

Полученная зависимость выхода образующихся кристаллов от температуры синтеза и концентрации иода для исходного брутто-состава GdSe<sub>1,85</sub> (табл. 2) позволила определить оптимальные условия проведения этого процесса в равновесных условиях.

Как видно из таблицы, фаза GdSe<sub>1,85</sub> существует без примеси других полиселенидов в достаточно широком интервале температур. Из всех просчитанных вариантов для синтеза был выбран вариант с максимальным выходом продукта.

Методика выращивания кристаллов подробно описана в [15]. Вначале синтезировали порошкообразный GdSe<sub>1,85</sub> из Gd (марка ГдМ-1) и Se (ОСЧ 17-3). Синтез и рост кристаллов проводили в вакуумированных кварцевых ампулах, имеющих специальные устройства для ввода иода и подключения к вакуумной системе в конце процесса роста [15]. Объем ампулы для роста кристаллов — 10 мл, навеска порошкообразного GdSe<sub>1,85</sub> — 0,482 г., навеска иода — 0,022 г.

Т а б л и ц а 2

Результаты моделирования процесса выращивания кристаллов GdSe<sub>1,85</sub> транспортным методом с использованием иода в качестве транспортирующего реагента

Атомная концентрация элементов ( <i>n</i> , г/ат)				Общее давление <i>p</i> = 1 атм		
				<i>T</i> , °С	Образующиеся конденсированные фазы	
Ar	I	Se	Gd		Состав ( <i>x</i> в GdSe <sub><i>x</i></sub> )	Выход (мол. % GdSe <sub><i>x</i></sub> )
1	0,3	1,85	1	720—819	1,85	90,0
1	0,2	1,85	1	727—803	1,85	93,0
1	<b>0,1</b>	<b>1,85</b>	1	<b>715—772</b>	<b>1,85</b>	<b>96,6</b>

Состав полученных кристаллов определяли микронзондовым анализом на приборе TM 3000 HITACHI (EDS System for Hitachi Tabletop Microscope TM 3000 Quantax). По результатам анализа состав отвечает брутто-формуле  $\text{GdSe}_{1,85\pm 0,03}$ .

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, диапазон  $5\text{--}70^\circ 2\theta$ , шаг  $0,03^\circ 2\theta$ , накопление 1 с). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина  $\sim 100$  мкм).

Экспериментальный материал для рентгеноструктурного анализа (РСА) получен на автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX ( $\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, разрешение CCD-детектора  $1024\times 1024$  пикселей, расстояние до детектора  $L = 50$  мм, вращение вокруг оси  $\varphi$  — 15 мин) по методике, описанной в [16].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения кристаллической структуры полиселенида гадолиния был выбран маленький осколок призматической формы из массы таковых, полученной из расколотого кристалла существенно больших размеров. Первоначальные сведения о метрике элементарной ячейки получены из анализа порошковых данных валового продукта, дифрактограмма которого представлена на рис. 1, а. Сравнение ее с данными картотеки [17] показало аналогию со структурой кристаллов состава  $\text{Gd}_8\text{Se}_{15}$  [18] (см. рис. 1, б) ( $a = 12,161$ ,  $b = 16,212$ ,  $c = 16,631$  Å, пр. гр.  $Amm2$ ,  $Z = 6$ ,  $d_{\text{выч}} = 7,42$  г/см<sup>3</sup>) [17]. В этой же работе подобные элементарные ячейки найдены для полиселенидов Tb, Dy, Ho, Er, Y. Все кристаллы изоструктурны.

Ранее авторами [19, 20] была определена структура двух кристаллов дисульфида диспрозия  $\text{DyS}_{2-x}$ , имеющих аналогичную метрику элементарных ячеек. Авторы работы [18], указав псевдоромбичность структуры, решили ее в моноклинной системе (пр. гр.  $C112_1/m$ ,  $a = 15,429$ ,  $b = 15,730$ ,  $c = 11,539$  Å,  $\gamma = 89,87^\circ$ ,  $Z = 48$  состава  $\text{DyS}_{2-x}$  ( $x = 0,24$ )) и показали, что это сверхструктура по отношению к тетрагональной структуре типа матлокита  $\text{PbFCl}$  [21] с соотношением параметров ячейки  $a = 4a_0$ ,  $b = 2c_0$ ,  $c = 3a_0$ . Состав кристаллов в целочисленном соотношении элементов близок к  $\text{Dy}_4\text{S}_7$ . Поскольку в [19] структура определена в нестандартной установке моноклинной псевдоромбической ячейки, в работе [20] была выбрана стандартная установка примитивной моноклинной ячейки, построенной на половинах диагоналей грани (001) ромбической ячейки [19] (пр. гр.  $P2_1/m$ ,  $a = 11,009$ ,  $b = 11,531$ ,  $c = 11,023$  Å,  $\beta = 91,15^\circ$ ,  $V = 1398,1$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  состава  $\text{Dy}_6\text{S}_{11}$ ).

Экспериментальный массив для определения структуры  $\text{GdSe}_{2-x}$  составили 18625 отражений полной сферы обратной решетки кристалла (автоматический дифрактометр X8 APEX, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором), из них 14522 наблюдаемых рефлекса. Анализ этого массива программой XPREP комплекса BRUKER—SHETLXTL [22, 23] дал несколько разных вариантов выбора систем симметрии и параметров элементарных ячеек:

1) ромбической:  $a = 16,212$ ,  $b = 16,624$ ,  $c = 12,167$  Å,  $\alpha = 90,00$ ,  $\beta = 90,00$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$  (18325 измеренных отражений);

2) моноклинной:  $a = 11,611$ ,  $b = 12,167$ ,  $c = 11,609$  Å,  $\alpha = 90,00$ ,  $\beta = 91,44$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$  (11332 измеренных отражения);

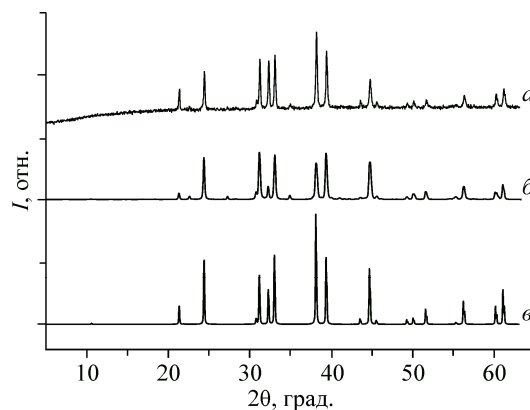


Рис. 1. Экспериментальная дифрактограмма валового продукта синтеза  $\text{GdSe}_{2-x}$  (а), теоретическая для  $\text{Gd}_8\text{Se}_{15}$  (PDF № 010-76-5155 [17]) (б), теоретическая для монокристалла  $\text{GdSe}_{1,89(6)}$  (в)

Кристаллографические данные, условия и результаты дифракционного эксперимента для  $\text{GdSe}_{1,89(6)}$

Стехиометрическая формула	$\text{GdSe}_{1,89(6)}$
Молекулярный вес	315,17
Температура, К	296(2)
Длина волны $\lambda$ , Å	0,71073
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$Pb11$
Параметры ячейки: $a, b, c$ , Å	4,0562(2), 8,1065(5), 9,2489(5)
$\alpha, \beta, \gamma$ , град.	115,9990(10), 90,000(2), 89,9750(10)
Объем, Å <sup>3</sup>	273,34(3)
$Z$	4
Плотность (расчетная), г/см <sup>3</sup>	7,659
Коэффициент поглощения, мм <sup>-1</sup>	50,515
$F(000)$	528
Размер кристалла, мм	0,06×0,08×0,20
Мин. / макс. коэф. пропускания	0,3406 / 0,7465
Диапазон сбора данных по $\theta$ , град.	от 2,45 до 33,09
Диапазон $h, k, l$	$-3 \leq h \leq 6, -12 \leq k \leq 12, -14 \leq l \leq 12$
Число измер. / независ. рефлексов	2474 / 1523 [ $R(\text{int}) = 0,0352$ ]
Полнота сбора данных по $\theta = 33,09^\circ$ , %	80,3
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$
Число рефлексов / огр. / параметров	1523 / 0 / 25
$S$ -фактор по $F^2$	1,075
$R$ -фактор [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0,0517, wR2 = 0,1763$
$R$ -фактор (все данные)	$R1 = 0,0694, wR2 = 0,2000$
Параметр абсолютности структуры	0,6(2)
Коэффициент экстинкции	0,027(4)
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å <sup>3</sup>	3,647 и -4,359
TWIN	-1 0 0 / 0 -1 0 / 1 0 1
BASF	0,42

3) триклинной (псевдомоноклинной):  $a = 4,056$ ,  $b = 8,106$ ,  $c = 9,249$  Å,  $\alpha = 116,00$ ,  $\beta = 90,00$ ,  $\gamma = 89,97^\circ$  (2474 измеренных отражения).

Два первых варианта предполагали возможную изоструктурность с кристаллами  $\text{Gd}_8\text{Se}_{15}$  [18],  $\text{Dy}_4\text{S}_7$  [19] и  $\text{Dy}_6\text{S}_{11}$  [20], аналог третьего варианта не найден в Базе структурных и порошковых данных [17, 22].

Все расчеты проводились в программах пакета, прилагаемого к дифрактометру X8 APEX [23, 24]. По координатам атомов из работ [18—20], изометричных по параметрам элементарных ячеек приведенных выше вариантов 1 и 2, не удалось получить нормального значения фактора расходимости, все варианты давали значения  $R$ -факторов более 50%. После многократных попыток найти подходящий вариант расположения атомов отказались от идеи изоструктурности с соединениями работ авторов [18—20] и начали расчеты в элементарной ячейке третьего варианта в рамках ацентричной пространственной группы триклинной системы.

В этом случае расшифровка структуры прошла до значения  $R = 0,12$  изотропного варианта. Анализ полученных на этой стадии координат атомов показал, что они связаны плоскостью скольжения  $b$ , перпендикулярной оси  $a$ . Окончание расчетов провели в нестандартной установке (моноклинная пространственная группа  $Pb11$ ).

Т а б л и ц а 4

Координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений ( $\text{\AA}^2$ ) для  $\text{GdSe}_{1,89(6)}$

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	sof	$U_{\text{eq}}^*$
Gd(1)	-0,0001(5)	0,0335(3)	0,4751(1)	1,00(6)	0,010
Gd(2)	0,5003(3)	0,5553	0,0200	0,99(6)	0,011
Se(1)	-0,0008(7)	0,3547(8)	0,1150(4)	1,00(6)	0,005
Se(2)	0,5004(6)	0,7374(7)	0,3807(4)	0,97(6)	0,008
Se(3)	1,0007(6)	-0,0746(13)	-0,2507(4)	0,97(6)	0,042
Se(4)	0,497(3)	0,674(4)	0,7495(5)	0,80(6)	0,079

\*  $U_{\text{eq}}$  определяется как одна треть следа ортогонализованного  $U_{ij}$  тензора.

Т а б л и ц а 5

Основные межатомные расстояния ( $\text{\AA}$ ) для  $\text{GdSe}_{1,89(6)}$

Gd(1)—Se(2)#1	2,964(4)	Gd(2)—Se(1)#7	2,962(3)	Se(2)—Gd(1)#12	2,964(4)
Gd(1)—Se(2)#2	2,969(4)	Gd(2)—Se(1)	2,962(4)	Se(2)—Gd(1)#13	2,969(4)
Gd(1)—Se(2)#3	2,979(3)	Gd(2)—Se(1)#6	2,984(4)	Se(2)—Gd(1)#6	2,980(3)
Gd(1)—Se(2)#4	2,980(3)	Gd(2)—Se(1)#8	2,988(4)	Se(2)—Gd(1)#8	2,979(3)
Gd(1)—Se(1)#3	2,993(3)	Gd(2)—Se(2)	2,997(3)	<b>Se(3)—Se(4)#8</b>	<b>2,81(2)</b>
Gd(1)—Se(3)#3	3,027(5)	Gd(2)—Se(4)#9	3,021(19)	<b>Se(3)—Se(4)#6</b>	<b>2,85(2)</b>
Gd(1)—Se(4)#5	3,037(4)	Gd(2)—Se(3)#10	3,027(3)	Se(3)—Gd(2)#14	3,027(3)
Gd(1)—Se(4)	3,066(5)	Gd(2)—Se(3)#11	3,031(3)	Se(3)—Gd(1)#6	3,027(5)
Gd(1)—Se(3)	3,074(7)	Gd(2)—Se(4)#10	3,035(19)	Se(3)—Gd(2)#15	3,031(3)
Gd(1)—Gd(1)#3	4,0532(3)	Gd(2)—Gd(2)#8	4,0532(3)	<b>Se(4)—Se(3)#4</b>	<b>2,81</b>
Gd(1)—Gd(1)#6	4,0533(3)	Gd(2)—Gd(2)#4	4,0533(3)	<b>Se(4)—Se(3)#3</b>	<b>2,85(2)</b>
Gd(1)—Gd(1)#5	4,0562(2)	Gd(2)—Gd(2)#7	4,0562(2)	Se(4)—Gd(2)#16	3,021(19)
Se(1)—Gd(2)#5	2,962(3)	Se(1)—Gd(2)#4	2,986(4)	Se(4)—Gd(2)#14	3,035(19)
Se(1)—Gd(2)#3	2,986(4)	Se(1)—Gd(1)#6	2,993(3)	Se(4)—Gd(1)#7	3,037(4)

Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: #1  $x, y-1, z$ ; #2  $x-1, y-1, z$ ; #3  $-x, y-1/2, z$ ; #4  $-x+1, y-1/2, z$ ; #5  $x-1, y, z$ ; #6  $-x, y+1/2, z$ ; #7  $x+1, y, z$ ; #8  $-x+1, y+1/2, z$ ; #9  $-x+1, y+1/2, z-1$ ; #10  $x, y, z-1$ ; #11  $x+1, y, z-1$ ; #12  $x, y+1, z$ ; #13  $x+1, y+1, z$ ; #14  $x, y, z+1$ ; #15  $x-1, y, z+1$ ; #16  $-x+1, y-1/2, z+1$ .

Кристаллографические данные, условия дифракционного эксперимента и результаты уточнения структуры  $\text{GdSe}_{1,89(6)}$  приведены в табл. 3. Координаты атомов и межатомные расстояния в структуре даны в табл. 4 и 5 соответственно.

Структура каркасно-слоистого типа (рис. 2), как и все структуры полихалькогенидов РЗМ, относится к структурному типу матлокита и его неорганическим аналогам. В слое полиэдры связаны общими ребрами  $\text{Se}^{2-}-\text{Se}^{2-}$ . Окружение атомов Gd составляют девять атомов Se в форме бокоцентрированных треугольных призм (см. рис. 2, а) с расстояниями  $\sim 3 \text{\AA}$ . Межатомные расстояния Gd—Gd  $\sim 4 \text{\AA}$  (см. рис. 2, в). Ковалентно связанные атомы Se(3) и Se(4) находятся на расстояниях 2,81 и 2,85  $\text{\AA}$ , превышающих сумму ковалентных радиусов селена (1,17  $\text{\AA}$ ), но меньших суммы ионных (1,98  $\text{\AA}$ ) [22]. Структура кристалла  $\text{GdSe}_{1,89(6)}$  в проекции на плоскость

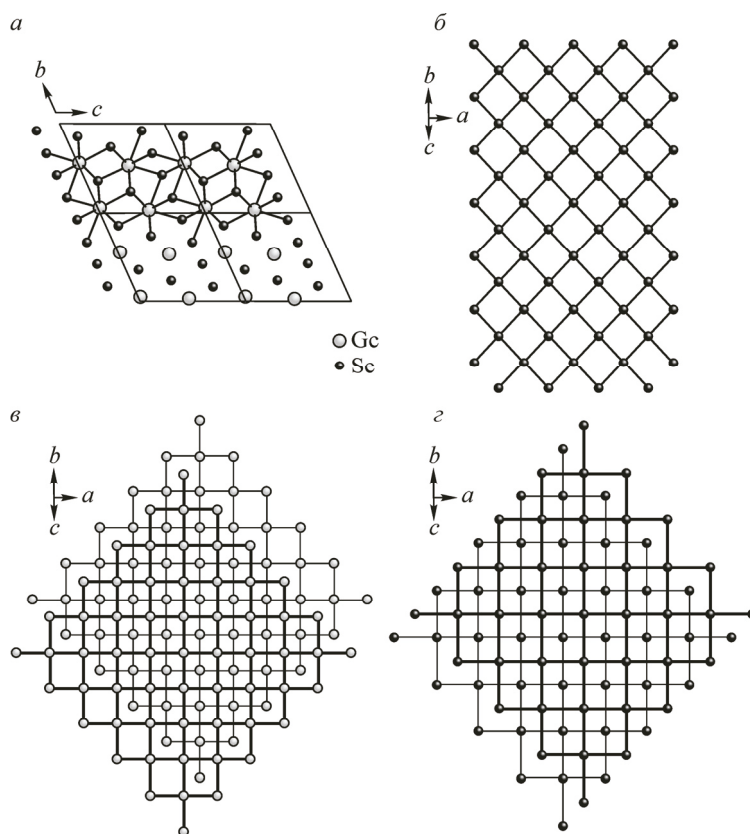


Рис. 2. Структура кристалла  $\text{GdSe}_{1,89(6)}$  в проекции на плоскость (100) (а), и строение слоев полиселенидного ( $\text{Se}^{1-}\text{—Se}^{1-}$ ) (б),  $\text{Gd}^{3+}$  (в), ионных  $\text{Se}^{2-}$  (г). Все слои параллельны [020], но квадратные сетки ( $\text{Se}^{1-}\text{—Se}^{1-}$ ) развернуты на  $\sim 45^\circ$  относительно слоев  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Se}^{2-}$

(100) и строение слоев полиселенидного ( $\text{Se}^{1-}\text{—Se}^{1-}$ ) и ионных  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Se}^{2-}$  показаны на рис. 2 (а, б, в и г соответственно). Все слои параллельны [020], но полихалькогенидные слои относительно слоев  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Se}^{2-}$  развернуты на угол  $\sim 45^\circ$ .

Уточнение факторов занятости позиций показывает, что состав элементарной ячейки исследованного кристалла  $\text{Gd}_4\text{Se}_{7,56(6)}$  и это соответствует формуле  $\text{GdSe}_{1,89(6)}$ . В пределах величины стандартного отклонения состав близок к  $\text{GdSe}_{1,85}$ . Вполне вероятно, что расхождение в составе обусловлено особенностями методов определения. Высокое значение стандартного отклонения в методе РСА можно объяснить недостаточно полным введением поправки на поглощение (без учета огранки). Ошибки поглощения вносят самую большую ошибку в определение интенсивностей отражений.

Поскольку строение кристалла в целом типично для структур полихалькогенидов РЗМ [25], необходимо обратить внимание на подобие дифрактограмм (см. рис. 1, б и в), обусловленное геометрией связи элементарных ячеек (рис. 3), и на появление нового типа элементарной ячейки 3 с новым типом связи с элементарной ячейкой родительского типа ( $a_0, c_0$ ). На рис. 3 показаны предлагаемые варианты выбора элементарных ячеек и соотношения их с элементарной ячейкой родительского структурного типа (тонкие сплошные линии внутри ячейки 3 — сплошные жирные линии) и между собой. Так, ячейка варианта 3, в которой решена структура, связана с параметрами родительской элементарной ячейки матрицей  $1\ 0\ 0/0\ 2\ 0/0\ 1\ 1$ , ячейка 1 связана с ней же матрицей  $4\ 0\ 0/0\ 0\ 2/0\ 3\ 0$ , связь ячейки 2 с родительской  $2\ 0\ 1/-2\ 0\ 1/3\ 0\ 0$ . В связи с этим вполне возможны ошибочные варианты идентификации метрики элементарной ячейки и состава соединения по данным порошковой базы, что и произошло бы в данном случае (см. рис. 1, б), если бы не была определена полностью структура соединения (см. рис. 1, в).

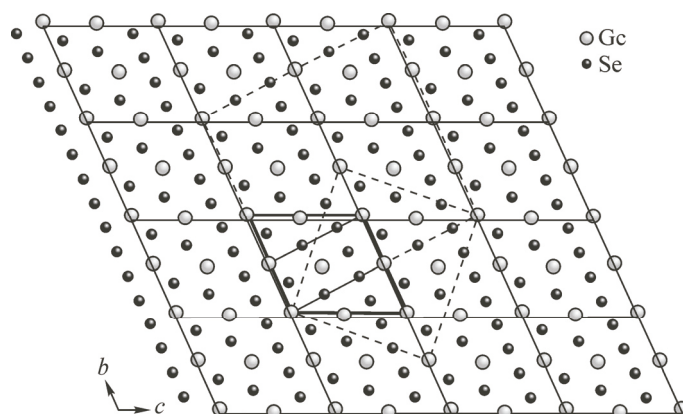


Рис. 3. Геометрические соотношения между параметрами элементарных ячеек 1 [19], 2 [20] (пунктирные линии), 3 [настоящая работа] (сплошные жирные линии) с родительской ячейкой структурного типа матлокита  $\text{PbFCl}$  [21] (тонкие сплошные линии) проекции  $a_0c_0$  внутри элементарной ячейки 3

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термодинамического моделирования на основе ранее проведенных тензиметрических экспериментов были рассчитаны условия роста фазы  $\text{GdSe}_{1.85}$ . Кристаллы полиселенида  $\text{GdSe}_{1.85}$  впервые выращены транспортным методом с использованием иода в качестве транспортного агента. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что элементарная ячейка полученного кристаллического продукта представляет собой метрически ранее неизвестный тип. Следует подчеркнуть трудность однозначного определения состава и метрики элементарной ячейки по порошковым дифракционным данным для кристаллов со сложной псевдосимметричностью и большим поглощением, поскольку экспериментальная и расчетные дифрактограммы двух кристаллов разных составов и различающихся по симметрии и метрике элементарных ячеек, связанных определенными геометрическими законами, близки между собой (см. рис. 1 и 3).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00619).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bootcher P.* // *Angew. Chem.* – 1988. – **6**. – P. 781 – 894.
2. *Bootcher P., Doert Th., Arnold H., Tamazyan R.* // *Z. Kristallogr.* – 2000. – **215**. – P. 246 – 253.
3. *Fokwa B.P.T., Doert Th., Bootcher P.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2002. – **628**. – P. 2168 – 2177.
4. *Michioka Ch., Fukushima K., Suzuki K., Yoshimura K.* // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2005. – **66**. – P. 1579 – 1582.
5. *Müller C.J., Schwarz U., Doer Th.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2012. – **638**. – P. 2477 – 2484.
6. *Chusova T.P., Zelenina L.N., Vasilyeva I.G., Graf C., Doert Th.* // *J. Alloys Comp.* – 2008. – **452**. – P. 94 – 98.
7. *Zelenina L.N., Chusova T.P., Vasilyeva I.G.* // *J. Chem. Therm.* – 2015. – **90**. – P. 122 – 128.
8. *Doert Th., Graf C., Schmidt P., Vasilieva I.G., Simon P., Carrillo-Cabrera W.* // *J. Solid State Chem.* – 2007. – **180**. – P. 496 – 509.
9. *Doert Th., Graf C.* // *Z. Kristallogr.* – 2009. – **224**. – P. 568 – 579.
10. *Mucklejohn S.A.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2011. – **44**. – P. 224010.
11. *Осина Е.Л., Юнгман В.С., Горохов Л.Н.* // *Эл. журн. "Исследовано в России"*. – 2000. – **4**. – С. 124.
12. *Cordfunke H.P., Konigs R.J.M.* // *Therm. Acta.* – 2001. – **375**. – P. 17 – 50.
13. *Гурвич Л.В.* // *Вест. АН СССР.* – 1983. – **3**. – С. 54.
14. *Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники* / отв. ред. Т.П. Смирнова – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013.

15. Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Подберезская Н.В., Пирязев Д.А., Корольков И.В. // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 4. – С. 721 – 727.
16. Алексеев А.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 4. – С. 772 – 784.
17. Powder Diffraction File, release 2010, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA.
18. Djert T., Dashjav E., Fokwa B.P.T. // Z.f. Anorg. U. Allgem. Chemie. – 2007. – В. **633**(2). – S. 261 – 273.
19. Тамазян Р.А., Молчанов В.Н., Кузьмичева Г.Н., Васильева И.Г. // Журн. неорган. химии. – 1996. – **39**, № 3. – С. 417 – 423.
20. Подберезская Н.В., Наумов Д.Ю., Васильева И.Г., Первухина Н.В., Магарилл С.А., Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**, № 5. – С. 871 – 884.
21. Pasero M., Perchiazzi N. // Mineral. Magazine. – 1996. – **50**. – P. 833 – 836.
22. ICSD — Депозитарий научной информации по структурам неорганических соединений (версия 1.9.5. 2014-2). Fachinformations Zentrum, Karlsruhe.de, Germany (<http://fizkarlsruhe.de>).
23. Bruker AXS Inc. APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12) Bruker Advanced X-ray solution, Madison, USA, 2004.
24. Sheldrick G.M. SHELX97, Release 97-2. – University of Goettingen, Germany, 1998.
25. Подберезская Н.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В., Васильева И.Г., Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**, № 6. – С. 1137 – 1166.