

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.4546.98546.24546.87

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{PdTe}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x < 0.8$) СО СТРУКТУРОЙ NiAs В СИСТЕМЕ Pd-Bi-Te

© 2019 г. Е. Ю. Захарова^{1, *}, А. Ю. Маханёва¹, С. М. Казаков¹, А. Н. Кузнецов^{1, 2}¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*E-mail: zah-elena@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.05.2019 г.

После доработки 13.05.2019 г.

Принята к публикации 17.06.2019 г.

Методом высокотемпературного ампульного синтеза из простых веществ при 700°C получено три твердых раствора в системе Pd-Bi-Te . Кристаллические структуры определены по данным порошковой дифракции полнопрофильным методом Ритвельда. Твердые растворы $\text{PdTe}_{0.33}\text{Bi}_{0.67}$ ($a = 4.19816(8)$, $c = 5.6861(1)$ Å), $\text{PdTe}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$ ($a = 4.18888(9)$, $c = 5.6778(1)$ Å) и $\text{PdTe}_{0.67}\text{Bi}_{0.33}$ ($a = 4.17796(8)$, $c = 5.6733(1)$ Å) относятся к ряду $\text{PdTe}_{1-x}\text{Bi}_x$: структуры соединений построены путем статистического замещения атомов Te в структуре PdTe (тип NiAs , гексагональная сингония, пр. гр. $P6_3/mmc$) на атомы Bi . Установлено, что граница замещения в ряду твердых растворов $\text{PdTe}_{1-x}\text{Bi}_x$ находится в пределах $0.67 < x < 0.8$. Расчеты зонной структуры показывают металлический характер проводимости для всех составов и близость электронного строения PdTe , $\text{PdTe}_{1-x}\text{Bi}_x$ и PdBi .

Ключевые слова: кристаллическая структура, смешанные теллуриды палладия-висмута, твердые растворы, метод Ритвельда, зонная структура

DOI: 10.1134/S0044457X19120195

ВВЕДЕНИЕ

В ходе синтеза и исследования неорганических соединений, структуры которых основаны на фрагментах устойчивых интерметаллидов, в последнее время основное внимание в наших работах было сконцентрировано на сложных тройных (или даже четверных) халькогенидах и пниктидах, богатых переходными металлами 10-й группы и содержащих гетерометаллические фрагменты со структурой интерметаллидов AuCu_3 и $\text{NiAs}/\text{Ni}_2\text{In}$. Гетерометаллические фрагменты со структурой AuCu_3 присутствуют в тройных халькогенидах никеля семейств $\text{Ni}_{7-8}\text{MCh}_2$ и $\text{Ni}_{10-8}\text{M}_2\text{Ch}_2$, где M — металлы 13–15 групп, Ch — халькогены [1–7]. Среди пниктидов и халькогенидов палладия и платины с гетерометаллическими фрагментами типа AuCu_3 наиболее распространен структурный тип Pd_5TiAs , в котором кристаллизуется большое число соединений типа Pd_5MQ (M — s - или p -металл, Q — неметалл) [8–13]. У нескольких соединений палладия и платины со структурой Pd_5TiAs нами были обнаружены ближайшие гомологи, кристаллизующиеся в новом структурном типе [8, 9]. Для палладия также известны два соединения с отличным от $\text{Pd}_5\text{TiAs}/\text{Pd}_8\text{In}_2\text{Se}$ стро-

ением: теллурид $\text{Pd}_{6.5}\text{SnTe}_2$ [14], изоструктурный селенидам и теллуридам семейства $\text{Ni}_{7-x}\text{MCh}_2$, и $\text{Pd}_{17}\text{In}_4\text{Se}_4$ с уникальной структурой [15]. Как видно из формул перечисленных соединений, по типу образуемых структур с гетерометаллическими фрагментами типа AuCu_3 никель и палладий имеют пересечение в виде единственного соединения — $\text{Pd}_{6.5}\text{SnTe}_2$.

Гетерометаллические фрагменты типа $\text{NiAs}/\text{Ni}_2\text{In}$ распространены в тройных теллуридах и пниктидах с меньшим содержанием переходного металла и встречаются для многих пар металлов Ni-M (M — металл 13–15 групп), для которых существуют и соединения с блоками типа AuCu_3 . Структуры их построены схожим образом: атомы p -элементов образуют гексагональную плотнейшую упаковку (ГПУ), а атомы переходных металлов занимают в ней октаэдрические (фрагменты типа NiAs) и тригонально-бипирамидальные (фрагменты типа Ni_2In) пустоты. Атомы теллура и непериодических металлов способны образовывать два варианта ГПУ: с разделением на слои теллура и металла или со смешанным вариантом заселения одной кристаллографической позиции. Разделение на слои теллура и непериодического металла с упорядоченным заселением

атомами переходного металла октаэдрических и тригонально-бипирамидальных пустот происходит в семействе теллуридов типа $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}; 0 \leq x \leq 1$) [16–20], а также четверных соединений $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{GaTe}_2$ [21]. Заселение пустот атомами никеля в теллуридах никеля-*p*-металлов имеет разный характер в зависимости от типа *p*-металла, однако во всех соединениях мотив структуры одинаковый — сверхструктура по отношению к субъединицам типа $\text{NiAs}/\text{Ni}_2\text{In}$, что выражается в утроении параметра *c* элементарной ячейки. Однако существуют и теллуриды никеля, которые представляют собой твердые растворы со структурой NiAs , например Ni_2SbTe [22]. Известны также соединения никеля со смешанной ГПУ из атомов *p*-элемента и пниктогенов. Кристаллические структуры соединений составов Ni_2SiAs , Ni_2GeP , Ni_2SiP [23], Ni_2SnP [24], $\text{Ni}_5\text{Si}_2\text{P}_3$ [25], $\text{Ni}_5\text{Ge}_2\text{P}_3$ [26] также являются производными от структуры NiAs , однако тип упорядочения *p*-элементов отличается от упорядочения в теллуридах состава $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$.

Для палладия также известны теллуриды с мотивом структуры NiAs . Однако это в основном соединения со статистическим распределением атомов теллура и *p*-металла в позиции 2*c*. В системе Pd-Sb-Te образуется непрерывный ряд твердых растворов между PdTe и PdSb (оба — тип NiAs) [27]. В системе Pd-Pb-Te нами ранее было обнаружено соединение состава Pd_3PbTe_2 ($\text{PdPb}_{0.33}\text{Te}_{0.67}$) также с неупорядоченным замещением теллура на свинец в структуре PdTe (NiAs) [28]. Согласно [27], теллур может быть и дальше замещен на свинец вплоть до 50%. В системе Pd-Sn-Te нами также были получены соединения в диапазоне составов $\text{Pd}_3\text{Sn}_{0.9}\text{Te}_{2.1}$ – $\text{Pd}_3\text{Sn}_{1.2}\text{Te}_{1.8}$ с мотивом NiAs , однако в них, по данным электронной дифракции, возникает сверхструктура, отличная от таковой в фазах типа $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$ [28]. Среди известных соединений никеля и палладия со структурой или мотивом гетерометаллических фрагментов $\text{NiAs}/\text{Ni}_2\text{In}$ нигде не описаны соединения с висмутом в качестве *p*-металла, за исключением работы [27], где говорится об образовании в системе Pd-Bi-Te однофазных образцов от состава PdTe до состава $\text{Pd}_{50}\text{Bi}_{35}\text{Te}_{15}$. Однако никакие доказательства в работе не приведены, как и рентгенографические характеристики данных образцов. Более того, фрагмент фазовой диаграммы тройной системы Pd-Bi-Te построен для богатой палладием области треугольника составов и вообще не включает разрез PdTe-PdBi . В связи с этим цель настоящей работы — получение и исследование строения смешанных теллуридов палладия-висмута со структурой NiAs , в частности, выяснение наличия или отсутствия упорядочения в позиции *p*-элемента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза использовали Pd в виде фольги (99.9%), элементарные Bi (99.99%) и Te (ос. ч.) в виде порошков, перетертых из слитков. Масса навесок составляла 0.5 г. Закладываемый состав образцов: $\text{PdTe}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}$, $\text{PdTe}_{0.33}\text{Bi}_{0.67}$, $\text{PdTe}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$, $\text{PdTe}_{0.67}\text{Bi}_{0.33}$. Стехиометрические смеси исходных веществ отжигали в предварительно прокаленных и вакуумированных до остаточного давления $\sim 5 \times 10^{-2}$ мм рт. ст. кварцевых ампулах при 700°C в течение 180 ч. После охлаждения до комнатной температуры в режиме остывания печи образцы вскрывали на воздухе. По внешнему виду образцы представляли собой серебристые корольки. Корольки перетирали в агатовых ступках и из полученных порошков прессовали таблетки. Таблетки снова помещали в ампулы и повторно отжигали в том же режиме. После второго отжига образцы по внешнему виду также представляли собой серебристые корольки, которые очень легко перетирались в порошки.

Уточнение кристаллических структур соединений выполняли полнопрофильным методом Ритвельда по данным порошковой дифракции, полученным с образцов после второго отжига на дифрактометре Huber G670 Image Plate с геометрией на пропускание ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, монохроматор — кварц (101)). Съемку осуществляли в диапазоне 2θ от 3° до 85° при комнатной температуре. Уточнение проводили при помощи пакета программ TOPAS [29]. Параметры уточнения структуры представлены в табл. 1. Для описания формы пиков был использован метод уточнения фундаментальных параметров, для учета текстурирования — метод сферических гармоник, встроенный в пакет TOPAS. Уточнение тепловых параметров проводили в изотропном приближении. Заселенность позиции 2*c* атомами Bi и Te фиксировали согласно закладываемому составу. Визуализация кристаллической структуры производилась при помощи пакета VESTA [30].

Квантово-химические расчеты зонной структуры для PdTe , $\text{PdTe}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0.33, 0.5, 0.67$) и PdBi (монокл.) выполняли на уровне теории функционала плотности (DFT) с использованием метода псевдопотенциалов (PAW), реализованного в пакете VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [31, 32]. В расчетах использовали обменно-корреляционный функционал PBESol [33] в приближении обобщенного градиента (GGA). Вычисления выполняли для сеток *k*-точек Монкхорста—Пака [34] в первой зоне Бриллюэна размерности $13 \times 13 \times 13$ (все фазы со структурой NiAs) и $14 \times 12 \times 14$ (PdBi). Параметр отсечки по энергии был установлен на уровне 500 эВ. Для моделирования совместного заселения позиций Te висмутом и теллуrom в разных соотношениях была ис-

Таблица 1. Параметры уточнения структур $\text{PdTe}_{1-x}\text{Bi}_x$ и кристаллографические данные для PdTe по данным [41]

Параметр	$\text{PdTe}_{0.33}\text{Bi}_{0.67}$	$\text{PdTe}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$	$\text{PdTe}_{0.67}\text{Bi}_{0.33}$	PdTe [41]
R_p/R_{wp} , %	3.33/4.62	3.70/5.13	3.38/4.55	—
R_{Bragg} , %	2.446	3.430	1.648	—
GOF	1.48	1.46	1.30	—
a , Å	4.19816(8)	4.18888(9)	4.17796(8)	4.1520(3)
c , Å	5.6861(1)	5.6778(1)	5.6733(1)	5.6710(5)
V , Å ³	86.788 (4)	86.278 (4)	85.761 (4)	84.671(1)
Расстояния, Å				
Pd—Te/Bi	2.810	2.804	2.798	2.785
Pd—Pd	2.843	2.839	2.837	2.835

Примечание. Кристаллографические параметры для $\text{PdTe}_{1-x}\text{Bi}_x$: пр. гр. $P6_3/mmc$, Pd в позиции $2a - 0\ 0\ 0$, Bi/Te совместно в позиции $2c - 1/3\ 2/3\ 3/4$, $Z = 2$.

пользована упорядоченная модель с утроенной по кристаллографической оси c ячейкой твердого раствора и симметрией $P1$, в которой было шесть независимых позиций Pd и шесть независимых позиций Te/Bi, соотношения соответствующих элементов в которых были выбраны как 4 : 2, 3 : 3 и 2 : 4 для моделирования твердых растворов составов $\text{PdTe}_{0.67}\text{Bi}_{0.33}$, $\text{PdTe}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$ и $\text{PdTe}_{0.33}\text{Bi}_{0.67}$ соответственно. Заряды на атомах рассчитывали в рамках квантовой теории атомов в молекулах Р. Бэйдера [35–38]. Визуализацию зонной структуры проводили с использованием программы wxDragon [39].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеновской дифракции, в результате синтеза было получено три однофазных образца состава $\text{PdTe}_{0.33}\text{Bi}_{0.67}$, $\text{PdTe}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$, $\text{PdTe}_{0.67}\text{Bi}_{0.33}$. Все отражения в образцах имеют закономерный сдвиг относительно отражений PdTe (рис. 1). В образце $\text{PdTe}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}$ помимо фазы со структурой PdTe присутствует также фаза PdBi (моноклинная модификация) [40]. Появление примеси означает, что количество висмута в тройной фазе меньше закладываемого в образец, но сдвиг отражений тройной фазы в сторону меньших углов относительно отражений в образце $\text{PdTe}_{0.33}\text{Bi}_{0.67}$ свидетельствует о том, что количество висмута в тройной фазе в образце $\text{PdTe}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}$ несколько больше.

Кристаллические структуры определяли методом Ритвельда, используя в качестве исходной модели структуру PdTe (модификация NiAs) [41]. Атомы Bi и Te статистически совместно заселяют одну позицию ($2c$) в структуре. На рис. 2 показаны экспериментальная, уточненная и разностная рентгенограммы образцов $\text{PdTe}_{1-x}\text{Bi}_x$. Видно, что все образцы содержат 100% тройной фазы. Низкие значения R -факторов (табл. 1) свидетельствуют

о правильности выбранной модели. На рентгенограммах отсутствуют какие-либо не описываемые в рамках модели отражения.

В табл. 1 приведены данные для уточнения с фиксированными значениями заселенностей позиции $2c$ атомами Bi и Te согласно заложенной стехиометрии. Однако результаты определения структур с уточнением заселенностей позиции $2c$ атомами Bi и Te практически не отличаются по значениям параметров ячейки и дают значения заселенностей, практически совпадающие с закладываемыми по составу.

Рентгенограмму образца состава $\text{PdTe}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}$ также обрабатывали методом Ритвельда. Количество тройной фазы в этом образце 85.5% и 14.5% примеси PdBi . Параметры тройной фазы, по данным уточнения, составляют: $a = 4.2071(2)$, $c = 5.6932(2)$ Å. Эти значения подтверждают увеличение метрик и объема ячейки по сравнению с $\text{PdTe}_{0.33}\text{Bi}_{0.67}$, наблюдаемое визуально по смещению отражений (рис. 1), и однозначно указывают на то, что концентрационный предел замещения лежит в области $0.67 < x < 0.8$.

На рис. 3 представлен общий вид структуры для твердых растворов $\text{PdTe}_{1-x}\text{Bi}_x$. Структуру можно описать следующим образом: атомы висмута и теллура образуют ГПУ, в октаэдрических пустотах которой располагаются атомы палладия. Тригонально-бипирамидальные пустоты остаются вакантными. Такое строение характерно для всех точек твердых растворов, в том числе для состава $\text{PdBi}_{0.33}\text{Te}_{0.67}$, что в пересчете стехиометрии на “3” по Pd будет Pd_3BiTe_2 . Как уже было указано выше, для соединений никеля состава $\text{Ni}_{3-x}\text{MTe}_2$ характерно разделение слоев атомов, образующих ГПУ, на атомы теллура и p -металла (каждый третий слой состоит из атомов p -металла), а также неполная занятость как части октаэдрических, так и тригонально-бипирамидальных пустот.

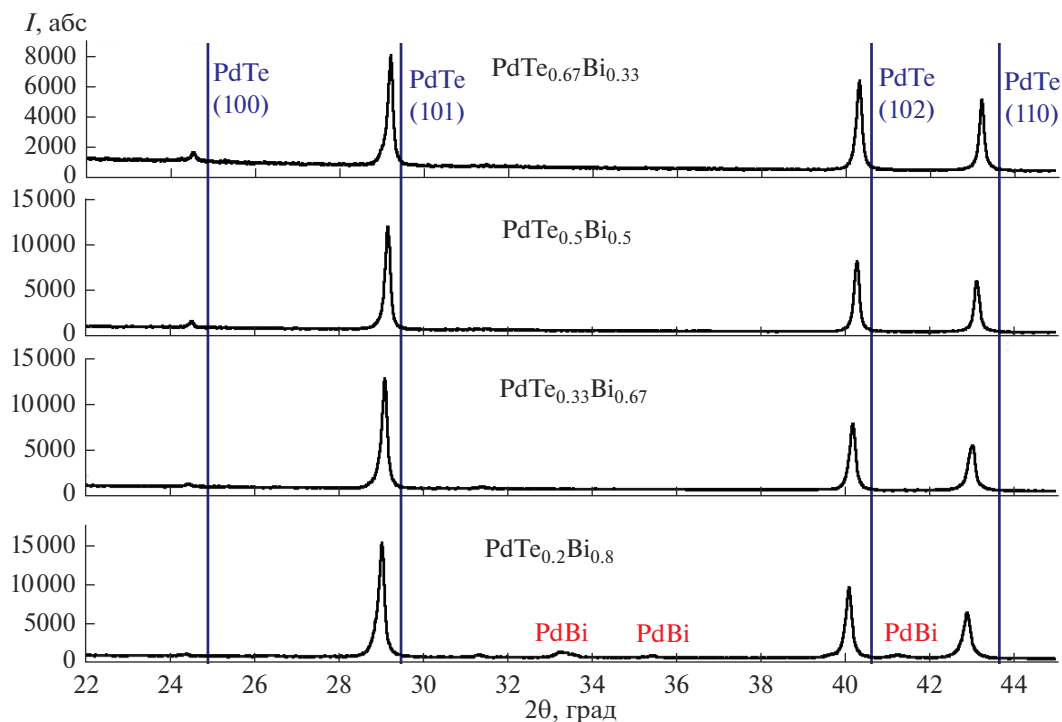


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм образцов $\text{PdTe}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0.33, 0.5, 0.67, 0.8$): смещение отражений фаз $\text{PdTe}_{1-x}\text{Bi}_x$ относительно отражений чистого PdTe.

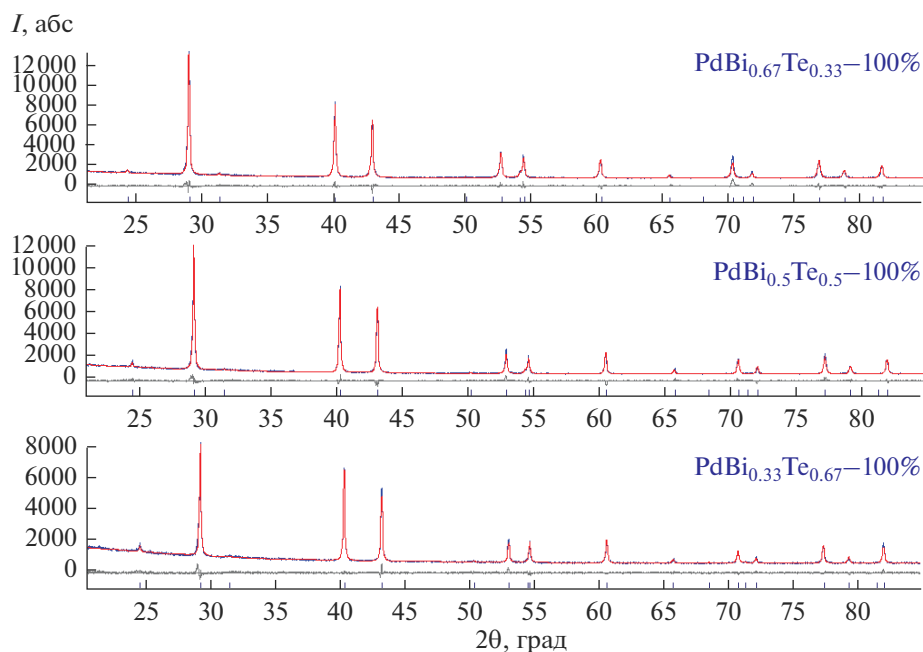


Рис. 2. Экспериментальные, расчетные и разностные рентгенограммы для однофазных образцов $\text{PdTe}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0.33, 0.5, 0.67$).

В случае Pd_3BiTe_2 этого не происходит. Таким образом, ни с одним из исследованных *p*-металлов для палладия не реализуется такой же тип упорядочения в структурах с мотивом NiAs, как в со-

единениях никеля. Причиной этого, как и в ранее исследованной системе Pd–Pb–Te [28], по-видимому, является невыгодность размещения палладия в тригонально-бипирамидальных пустотах по

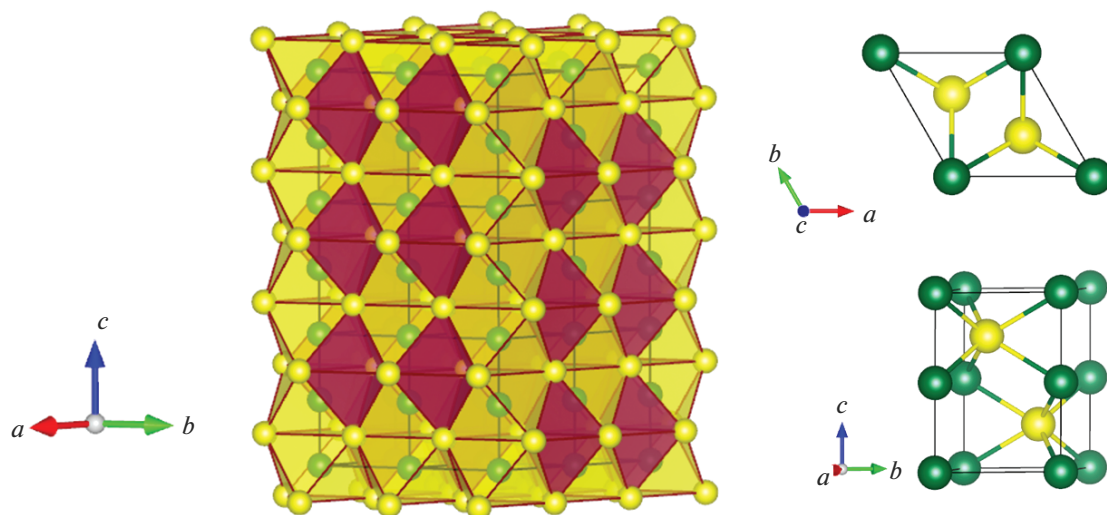


Рис. 3. Общий вид структур твердых растворов $\text{PdTe}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0.33, 0.5, 0.67$) в полиэдрическом представлении и вид элементарной ячейки в двух проекциях. Атомы Pd показаны зеленым цветом, Bi/Te — желтым. Желтым цветом обозначены также октаэдрические пустоты в ГПУ из атомов Bi/Te, а красным цветом выделены тригонально-бипирамидальные пустоты.

соседству с такими крупноразмерными атомами, как висмут и свинец. Следует отметить, что в случае олова тригонально-бипирамидальная пустота может быть заполнена, и для Pd–Sn и твердых растворов на его основе могут существовать фрагменты как типа NiAs, так и типа Ni_2In [42].

На рис. 4 представлена зависимость параметров элементарной ячейки a , c , V твердых растворов $\text{PdTe}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0, 0.33, 0.5, 0.67$) от количества Bi в структуре. Отметим, что все параметры элементарной ячейки закономерно увеличиваются при увеличении количества Bi в структуре, что объясняется заметно большим по сравнению с атомом Te радиусом атома Bi: у Bi — $1.52 \text{ \AA}$, у Te — $1.35 \text{ \AA}$. Все точки хорошо ложатся на прямые, что согласуется с правилом Вегарда.

Расстояния между атомами Pd и Te/Bi (табл. 1), как и расстояния между атомами Pd, также закономерно увеличиваются при увеличении количества Bi в структуре. Расстояния Pd–Pd заметно превышают таковые в металлическом палладии ($2.76 \text{ \AA}$).

Однако степень замещения теллура на висмут с сохранением структуры PdTe (NiAs) ограничена: бинарный интерметаллид PdBi со структурой NiAs не обнаружен. Это может быть связано с увеличением размера октаэдрических пустот по мере увеличения количества висмута. Возможно, при заселенности позиций Te/Bi атомами Bi свыше $\sim 70\text{--}80\%$ в структуре размер пустот увеличивается настолько, что атомы палладия перестают эффективно связываться как с атомами Te/Bi, так

и друг с другом. Так, в интерметаллиде PdBi расстояния Pd–Pd составляют $\sim 2.79\text{--}2.91 \text{ \AA}$ [40], а Pd–Bi — $\sim 2.84\text{--}2.96 \text{ \AA}$. В структуре $\text{PdTe}_{0.33}\text{Bi}_{0.67}$ расстояния Pd–Pd равны $\sim 2.84 \text{ \AA}$, а Pd–Te/Bi — $\sim 2.81 \text{ \AA}$. При дальнейшем замещении теллура на висмут можно ожидать соответствующего увеличения расстояний Pd–Pd и их превышения над средними значениями длин соответствующих связей в PdBi, что может обуславливать выгодность структурного перехода. Вторым фактором, который может объяснить ограниченный характер твердых растворов, является то, что Bi и Te заселяют одну и ту же позицию в структуре типа NiAs, следовательно, расстояния Pd–Bi и Pd–Te

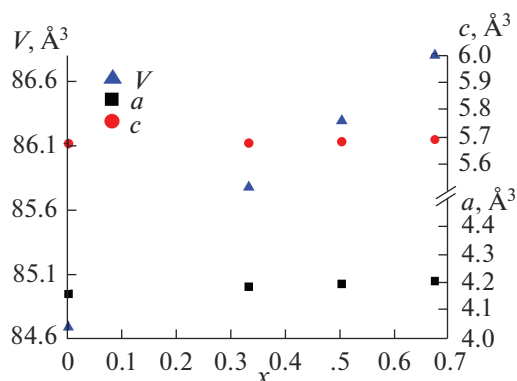


Рис. 4. Зависимость параметров элементарной ячейки a , c , V твердых растворов $\text{PdTe}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0, 0.33, 0.5, 0.67$) от количества Bi в структуре (x).

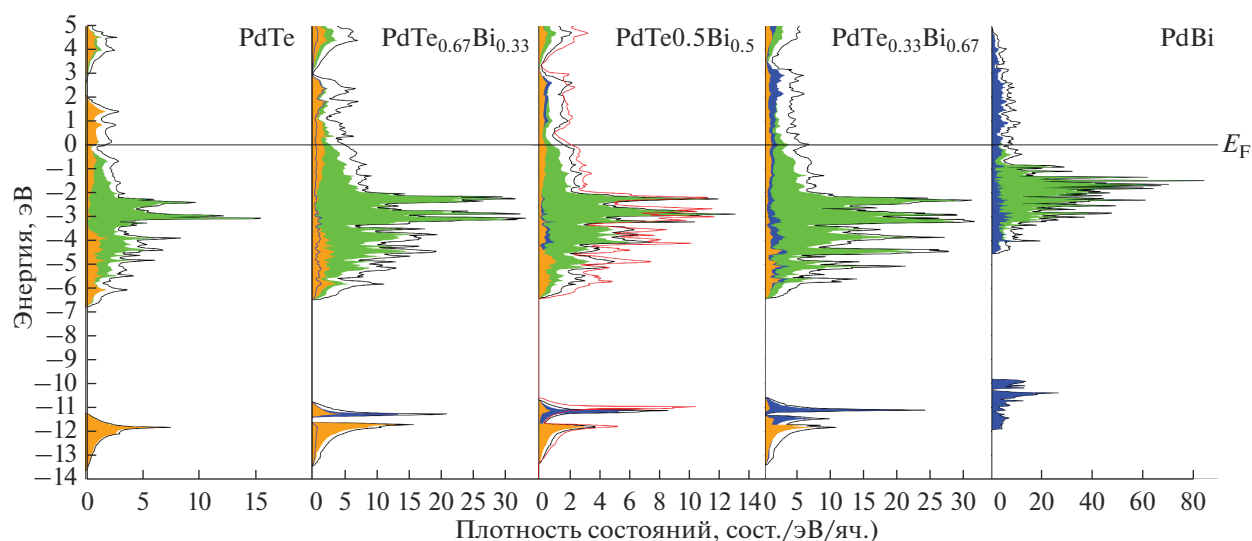


Рис. 5. Общая и парциальная плотность состояний вблизи уровня Ферми для PdTe, PdTe_{1-x}Bi_x ($x = 0.33, 0.5, 0.67$) и PdBi. Вклады Pd показаны зеленым, Te — оранжевым, Bi — синим, общая плотность — черной линией. Красная линия для PdTe_{0.5}Bi_{0.5} показывает общую плотность состояний для расчета с учетом спин-орбитального взаимодействия.

должны быть эквивалентны. Однако если для Pd–Bi расстояния в интерметаллиде PdBi могут достигать 2.9 Å и более, то для Pd–Te такие расстояния будут означать существенное ослабление или даже разрыв соответствующих связей (в PdTe расстояния Pd–Te ~ 2.78 Å).

Электронную структуру теллурида палладия (как структурного прототипа для твердых растворов), PdTe_{1-x}Bi_x ($x = 0.33, 0.5, 0.67$) и моноклинной модификации интерметаллида PdBi, стабильной при комнатной температуре [40], исследовали с использованием квантово-химических расчетов на уровне DFT. Зонная структура вблизи уровня Ферми для всех соединений приведена на рис. 5.

Как видно из рис. 5, зонная структура вблизи уровня Ферми очень близка для всех изученных соединений и характеризуется доминирующим вкладом 4*d*-состояний палладия, которые близки к заполнению. Вклады 6*p*-состояний висмута и 5*p*-состояний теллура существенно меньше по величине, однако находятся в том же диапазоне энергий, что и вклады *d*-состояний палладия, в то время как 6*s*-электроны висмута и 5*s*-электроны теллура локализованы в виде узких зон существенно ниже по энергии (ниже –11 эВ). Таким образом, зонные структуры всех фаз характеризуются смешиванием *d*-состояний переходного и *p*-состояний непереходного элемента вблизи уровня Ферми.

Невысокая, но ненулевая плотность состояний на уровне Ферми предсказывает металлическую проводимость для всех фаз, что неудивительно, так как и PdTe, и PdBi являются металлами. Интересной особенностью зонной структуры PdTe является наличие щели между ~2 и ~2.7 эВ,

которая указывает на то, что допирование данной фазы электронами могло бы привести к переходу металл–полупроводник. При внедрении висмута мы имеем обратный эффект, и по мере увеличения количества висмута щель сначала переходит в псевдощель, а потом и исчезает для бинарного интерметаллида. Другим интересным моментом является присутствие псевдощели вблизи уровня Ферми, особенно хорошо заметное для PdTe и PdTe_{0.5}Bi_{0.5}. Для выяснения влияния спин-орбитальных взаимодействий на зонную структуру для последнего соединения был проведен расчет с их учетом и спин-поляризацией. Известно, что открытие щели между зонами или существенное изменение зонной структуры вблизи уровня Ферми при “включении” спин-орбитальных взаимодействий часто служит первым индикатором наличия топологических свойств у фаз, что характерно для ряда соединений висмута, например Bi₂Te₃ [43]. Однако, как видно из кривых плотности состояний для PdTe_{0.5}Bi_{0.5}, учет спин-орбитальных взаимодействий не меняет вид кривой и, следовательно, не оказывает принципиального влияния на вид зонной структуры.

Как видно из табл. 2, для теллурида палладия наблюдается небольшой перенос заряда с теллура на палладий, что вполне согласуется с их значениями электроотрицательности по Полингу (соответственно 2.1 и 2.2), т.е. в бинарном теллуриде ионность связи крайне невелика. По мере добавления висмута при образовании твердых растворов отрицательный заряд на палладии, который имеет больше висмута в окружении, заметно растет, а положительный заряд на теллуре снижается, что тоже логично, учитывая электроотрица-

Таблица 2. Рассчитанные заряды на атомах в PdTe, PdTe_{1-x}Bi_x (x = 0.33, 0.5, 0.67) и PdBi

Атом	PdTe	PdTe _{0.67} Bi _{0.33}	PdTe _{0.5} Bi _{0.5}	PdTe _{0.33} Bi _{0.67}	PdBi
Pd	-0.21	-0.16/-0.49	-0.47	-0.45/-0.76	-0.40/-0.55
Te	+0.21	+0.13	+0.05	+0.10	—
Bi	—	+0.90	+0.84	+0.75/+0.81	+0.32/+0.60

тельность висмута (2.0). По мере увеличения количества висмута в ячейке положительный заряд на каждом из атомов закономерно снижается, так что в PdBi он уже существенно меньше, чем в PdTe_{0.67}Bi_{0.33}. Даже максимальное значение заряда на висмуте (+0.9) не является признаком значительной ионности связи, что хорошо согласуется с результатами анализа зонной структуры, в соответствии с которыми валентные *bp*-состояния висмута являются частично заполненными. Таким образом, характеризуя взаимодействия в рассмотренных соединениях, можно говорить о низкой степени ионности связи и, учитывая металлические свойства всех соединений, о ковалентных взаимодействиях со значительной степенью делокализации, обеспечивающей наличие достаточного количества электронов проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена серия твердых растворов PdTe_{1-x}Bi_x (x < 0.8) со структурой типа NiAs. Данные полнопрофильного анализа результатов порошковой дифракции указывают на то, что разделения атомов в позиции 2c и образования упорядоченных фаз типа Ni_{3-x}MTe₂ в данном случае не происходит. Заселенность позиции непереходного элемента является статистической. Несмотря на принципиально иное кристаллическое строение PdBi, область существования твердых растворов достигает больших значений x, при этом теллур практически не растворяется в PdBi. Концентрационная граница для PdTe_{1-x}Bi_x находится в пределах 0.67 < x < 0.8. Электронное строение всех исследованных соединений в ряду PdTe—PdTe_{1-x}Bi_x—PdBi является близким, основной вклад в плотность состояний вблизи уровня Ферми вносят *d*-орбитали Pd. Все соединения должны проявлять металлическую проводимость.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-10492). Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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>
2. Kuznetsov A.N., Serov A.A. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 3. P. 373. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501197>
3. Isaeva A.A., Baranov A.I., Doert Th. et al. // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 56. P. 1694. <https://doi.org/10.1007/s11172-007-0263-1>
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/10.1021/ic034349+>
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. Reynolds T.K., Bales J.G., DiSalvo F.J. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 4746. <https://doi.org/10.1021/cm020585r>
8. Zakharova E.Yu., Kazakov S.M., Isaeva A.A. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 589. P. 48. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.172>
9. Zakharova E.Yu., Andreeva N.A., Kazakov S.M. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 621. P. 307. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.180>
10. Zakharova E.Yu., Kazakov S.M., Götze A. et al. // J. Solid State Chem. 2018. V. 265. P. 266. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.06.012>
11. Laufek F., Vymazalová A., Drábek M. et al. // Solid State Sci. 2012. V. 14. P. 1476. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.08.019>
12. Götze A., Sander J.M., Kohlmann H. // Z. Naturforsch. 2016. V. 71. P. 503. <https://doi.org/10.1515/znf-2016-0003>
13. El-Boragy M., Schubert K. // Z. Metallkd. 1970. V. 61. P. 579.
14. Savilov S.V., Kuznetsov A.N., Popovkin B.A. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 293. <https://doi.org/10.1002/zaac.200400264>
15. Zakharova E.Yu., Churakov A.V., Doert Th. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013. P. 6164. <https://doi.org/10.1002/ejic.201300970>
16. Litvinenko O.N., Kuznetsov A.N., Olenov A.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 56. № 10. P. 1945. <https://doi.org/10.1007/s11172-007-0301-z>

17. 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>
18. Deiseroth H.-J., Aleksandrov K., Reiner C. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. V. 2006. P. 1561.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200501020>
19. Isaeva A.A., Makarevich O.N., Kuznetsov A.N. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. V. 9. P. 1395.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200901027>
20. Dankwort T., Duppel V., Deiseroth H.-J. et al. // Semicond. Sci. Technol. 2016. V. 31. P. 094001.
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/9/094001>
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. Маковецкий Г.И., Шаплевич Г.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. С. 186.
23. Il'inskaya O.N., Kuzina Yu.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 1990. T. 35. № 8. P. 1104.
24. Furuseth S., Fjellvag H. // Acta Chem. Scand. A. 1985. V. 39. P. 537.
<https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.39a-0537>
25. Ильницкая О.Н., Гринь Ю.Н., Кузьма Ю.Б. // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 1. С. 147.
26. Орищин С.В., Кузьма Ю.Б. // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 3. С. 423.
27. El-Boragy M., Schubert K. // Z. Metallkd. 1971. V. 62. P. 314.
28. Zakharova E.Yu., Isaeva A.A., Kuznetsov A.N. et al. // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. № 3. P. 440.
<https://doi.org/10.1007/s11172-011-0069-z>
29. TOPAS V3. General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. User's Manual. Bruker AXS. Karlsruhe. Germany. 2003.
30. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272. <https://doi.org/> <http://jp-minerals.org/vesta/en/download.html>
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
31. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1999. V. 59. P. 1758.
32. Kresse G., Furthmüller J. ViennaAb-initioSimulation-Package (VASP). V. 5.4.4. <http://vasp.at>
33. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 136406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
34. Monckhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1976. V. 13. P. 5188.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
35. Bader R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. New York: Oxford University Press, 1990.
<https://doi.org/10.1126/science.252.5012.1566>
36. Henkelman G., Arnaldsson A., Jónsson H. // Comput. Mater. Sci. 2006. V. 36. P. 354.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.04.010>
37. Tang W., Sanville E., Henkelman G. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. № 8. P. 084204
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/8/084204>
38. Yu M., Trinkle D.R. // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 064111.
<https://doi.org/10.1063/1.3553716>
39. wxDragon 2.1.6. <http://www.wxdragon.de>
40. Bhatt Y.C., Schubert K. // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. P. 17.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(79\)90184-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(79)90184-X)
41. Vymazalová A., Ondrus P., Drábek M. // Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge. Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge. Berlin: Springer, 2005. P. 1439.
https://doi.org/10.1007/3-540-27946-6_366
42. Kareva M.A., Kabanova E.G., Zhmurko G.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. P. 502.
<https://doi.org/10.1134/S0036023612030114>
43. Zhang H., Liu C.-X., Qi X.-L. et al. // Nature Phys. 2009. V. 5. P. 438.
<https://doi.org/10.1038/nphys1270>