

ИТАН-  
ГОДОВ-  
эде-  
ЛННА  
ТАЧН-

И де-  
СННХ  
ВСЯ-  
ЭЛОН-

ОЛУ-  
ЗМЕ-  
ТЕО:  
не-  
не-  
СННХ,  
ННА

ИОН  
ННН

(3)

нд,

56.

УДК 548.736.3

Э. И. АТАБАЕВА, С. А. МАШКОВ и С. В. ПОПОВА

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОЙ МОДИФИКАЦИИ  
Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>II

В [1] описана новая метастабильная в обычных условиях фаза Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>II ( $a = 11,62 \pm 0,03$ ,  $b = 11,83 \pm 0,01$ ,  $c = 4,09 \pm 0,02$  Å; пр. гр.  $Pbnm$ ,  $Z = 4$ ), полученная при высоких давлениях и температурах, которая изоструктурна Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Настоящая работа посвящена определению координат атомов структуры Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>II.

Таблица 1

Исходные и полученные значения координатных параметров структуры Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>II

Параметры структуры	Bi <sub>1</sub>	Bi <sub>2</sub>	Se <sub>1</sub>	Se <sub>2</sub>	Se <sub>3</sub>	D	R, %
$x_{исх}$	0,326	0,536	0,880	0,559	0,189	0,958	44,9
$y_{исх}$	0,030	0,351	0,055	0,869	0,214		
$x_n$	0,328	0,534	0,876	0,556	0,193	0,000	14,8
$y_n$	0,012	0,343	0,067	0,870	0,213		

Кристаллическая структура Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [2] построена из лент, параллельных оси  $z$  и образующих с осями  $x$  и  $y$  угол  $\sim 45^\circ$ . Ленты повернуты относительно друг друга. Каждая из них состоит из двух бесконечных зигзагообразных цепей —Sb—S—Sb—S—, тесно связанных по атомам S и Sb. В свою очередь ленты объединяются в слои, перпендикулярные оси  $y$ . Взаимодействие между лентами в направлении, перпендикулярном оси  $z$ , значительно слабее. Все атомы располагаются на плоскостях симметрии  $m$  в положении 4(c):  $x, y, 1/4$ ;  $\bar{x}, \bar{y}, 3/4$ ;  $1/2-x, 1/2+y, 1/4$ ;  $1/2+x, 1/2-y, 3/4$ . Таким образом, определение структуры сводится к установлению координат  $x$  и  $y$  двух атомов Bi и трех атомов Se. Задача определения этих параметров решалась путем минимализации функции многих переменных  $\Phi$ , определяемой следующим образом:  $\Phi = R + aD$ , где  $R = \sum ||F_o| - |F_n|| / \sum |F_o|$  — фактор расхожести,  $D = \sum [(\rho_{ik} - r_{ik}) / r_{ik}] \delta_{pr}$  — функция, зависящая от межатомных расстояний,  $\rho_{ik}$  — минимальное допустимое расстояние между атомами  $i$  и  $k$ ,  $r_{ik}$  — расстояние между атомами  $i$  и  $k$ ;  $\delta_{pr} = 0$ , если  $r_{ik} \geq \rho_{ik}$ ,  $\delta_{pr} = 1$ , если  $r_{ik} < \rho_{ik}$ ;  $a$  — некоторый числовой коэффициент.

Рентгеновская съемка осуществлялась по методу Дебая — Шерера на дифрактометре ДРОИ-1, на медном фильтрованном излучении, поскольку метастабильную фазу Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>II можно было получить только в поликристаллическом виде. Для  $\rho_{ik}$  выбрали величины, промежуточные между суммой ионных и ковалентных радиусов:  $\rho_{Bi-Bi} = 2,16$ ,  $\rho_{Se-Se} = 3,44$ ,  $\rho_{Bi-Se} = 2,82$  Å. При этом величины ионных радиусов Bi и Se приняты равными 1,20 и 1,93 Å, а ковалентных соответственно 1,59 и 1,17 Å [3, 4].

В качестве исходных значений координат взяты параметры структуры Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [2] (см. табл. 1). Расчеты структурных амплитуд, R-фактора и минимализация функ-

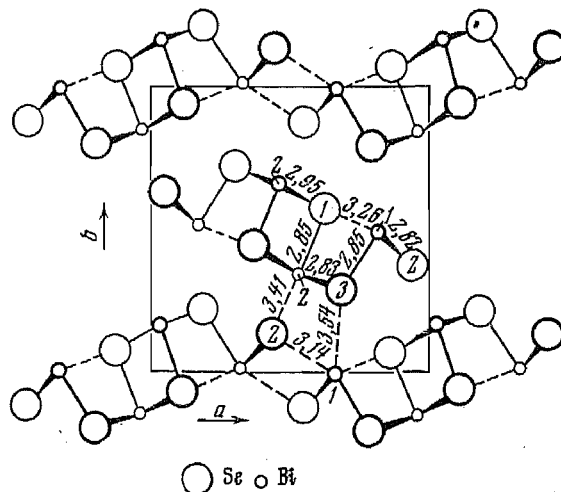
Таблица 2  
Межатомные расстояния в структуре Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>II в Å

Межатомные расстояния в ленте	Межатомные расстояния между лентами и слоями
Bi <sub>1</sub> — Se <sub>2</sub>	Bi <sub>1</sub> — Se <sub>2</sub> 3,14
Bi <sub>2</sub> — Se <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> — Se <sub>2</sub> 3,41
Bi <sub>1</sub> — Se <sub>3</sub>	Se <sub>2</sub> — Se <sub>3</sub> 3,44
Bi <sub>2</sub> — Se <sub>1</sub>	Bi <sub>1</sub> — Se <sub>3</sub> 3,54
Bi <sub>1</sub> — Se <sub>1</sub>	Se <sub>1</sub> — Se <sub>2</sub> 3,67
Se <sub>2</sub> — Se <sub>3</sub>	
Se <sub>1</sub> — Se <sub>1</sub>	
Se <sub>1</sub> — Se <sub>3</sub>	
Bi <sub>2</sub> — Bi <sub>2</sub>	
Bi <sub>1</sub> — Bi <sub>2</sub>	

ции Ф путем последовательного подбора параметров, которые давали наилучшее совпадение  $|F_o|$  и  $|F_c|$ , проводились на ЭЦВМ Урал-2 по специально составленной программе.

Заключительные значения координатных параметров, факторы  $R$  и  $D$  приведены в табл. 1. Полученные нами параметры отличаются от исходных не более чем на  $\pm 0,018$ .

В табл. 2 и на рисунке представлены межатомные расстояния в структуре  $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{II}$ . Анализ этих данных показывает, что наиболее сильные связи от 2,82 до 2,85 Å осуществляются внутри цепи. Длина связи между цепями в ленте равна 2,95 Å. Ленты образуют слои при помощи более слабого взаимодействия 3,41 Å. На-



Структура  $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{II}$  в проекции на плоскость  $xy$

конец, минимальное расстояние между слоями составляет 3,41 Å. Таким образом, полученные значения межатомных расстояний хорошо согласуются с типом структуры, предложенным для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{II}$ .

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность акад. Л. Ф. Верещагину за постоянное внимание к работе и обсуждение результатов, а также Т. В. Жуковой за съемку рентгенограмм.

#### Литература

1. Л. Ф. Верещагин, Е. С. Ицкевич, Э. Я. Атабаева, С. В. Попова. Физ. твердого тела, 6, 7, 2223, 1964.
2. S. Ščavničar. Z. Kristallogr., 114, 85, 1960.
3. В. Г. Кузнецов. Сб. Химическая связь в полупроводниках и твердых телах: «Наука и техника», Минск, 1965, стр. 314.
4. Л. Паулинг. Природа химической связи. Госхимиздат, М.—Л., 1947.

Институт физики высоких давлений АН СССР

Поступила в редакцию,  
27.V.1971  
С доработки  
2.III.1972