

УДК 546.8

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ НОВЫХ ТРОЙНЫХ ВИСМУТИДОВ NaZnBi И NaCdBi

© 2020 г. А. И. Шилов<sup>1,2,\*</sup>, К. С. Перваков<sup>2</sup>, В. А. Тафеенко<sup>1</sup>, И. В. Морозов<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Центр высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов им. В.Л. Гинзбурга  
Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

\*e-mail: tanknbp@live.com

\*\*e-mail: morozov@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 10.12.2019 г.

После доработки 20.02.2020 г.

Принята к публикации 25.03.2020 г.

Монокристаллы новых тройных висмутидов NaZnBi (I) и NaCdBi (II) получены кристаллизацией из раствора компонентов в жидком висмуте. Изучение их кристаллического строения методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа (CIF file CCDC № 1956988 (I), 1956989 (II)) показало, что полученные вещества образуют изоструктурные ряды со своими более легкими пниктидными аналогами. Так, I аналогично NaZnPn ( $Pn = P, As, Sb$ ) кристаллизуется в структурном типе PbFCl, пр. гр.  $P4/nmm$ ,  $a = 4.5114(5)$ ,  $c = 7.5970(10)$  Å, в то время как II, так же как и NaCdPn ( $Pn = As, Sb$ ), относится к структурному типу MgSrSi, пр. гр.  $Pnma$ ,  $a = 8.0812(5)$ ,  $b = 4.8026(3)$ ,  $c = 8.7320(7)$  Å. Кристаллическая структура I состоит из антифлюоритоподобных слоев [ZnBi], разделенных прослойкой из атомов натрия, в то время как в структуре II можно выделить гексагональные гофрированные слои [CdBi], стянутые между собой связями Cd–Bi с образованием каналов, в которых размещаются атомы натрия. Для полученных висмутидов проведено сравнение их кристаллического строения как между собой, так и с более легкими представителями изоструктурных рядов.

**Ключевые слова:** тройные висмутиды, NaZnBi, NaCdBi, рост монокристаллов, рентгеноструктурный анализ, кристаллическое строение

**DOI:** 10.31857/S0132344X20090042

Соединения состава  $ATPn$  ( $A =$  щелочной металл,  $T = d$ -элемент,  $Pn =$  пниктид) проявляют большое разнообразие строения и свойств, обусловленное образованием составляющими атомами различных координационных полиэдров и их взаимным расположением. Среди них имеются изоляторы, полупроводники, соединения с металлической проводимостью, сверхпроводники, также они могут проявлять термоэлектрические и разнообразные магнитные свойства. К наиболее известным можно отнести кристаллизующиеся в структурном типе PbClF (пр. гр.  $P4/nmm$ ) слоистые железосодержащие сверхпроводники  $AFePn$  ( $Pn = P, As$ ;  $A = Li, Na$ ) [1] и обширное семейство производных марганца  $AMnPn$  ( $A =$  щелочной металл,  $Cu$ ;  $Pn = P, As, Sb, Bi$ ), проявляющих свойства полупроводниковых антиферромагнетиков [2–4], полугейслеровские соединения (half-Heusler compounds), характеризующиеся антифлюоритоподобной структурой (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  и  $F\bar{4}3m$ ), проявляющие разнообразные физические свойства, в том числе и обусловленные тополо-

гией Ферми поверхности [5]. Особый интерес представляет семейство слоистых пниктидов  $ATPn$ , содержащих гексагональные слои  $[TPn]$ , построенные из чередующихся атомов  $T$  и  $Pn$ , и атомов  $A$ , располагающихся между этими слоями (семейство  $ZrBeSi$ , пр. гр.  $P6_3/mmc$ ), причем слои могут быть стянуты межслоевыми связями  $T-Pn$  с образованием каркасных centro- или нецентросимметричных структур (семейства  $MgSrSi$ , пр. гр.  $Pnma$  и  $LiGaGe$ , пр. гр.  $P6_3mc$  соответственно), проявляющих антисегнето- и сегнетоэлектрические свойства [2, 6].

Недавно был опубликован ряд работ, в которых на основании уже известных структурных данных, а также теоретических расчетов предсказывается термодинамическая устойчивость ряда соединений  $ATPn$ , подчиняющихся формализму Цинтля [7], где сумма валентных электронов, приходящихся на формульную единицу, составляет 8 или 18, и делается прогноз о проявлении этими соединениями нетривиальных функциональных свойств [5]. Среди таких соединений на-

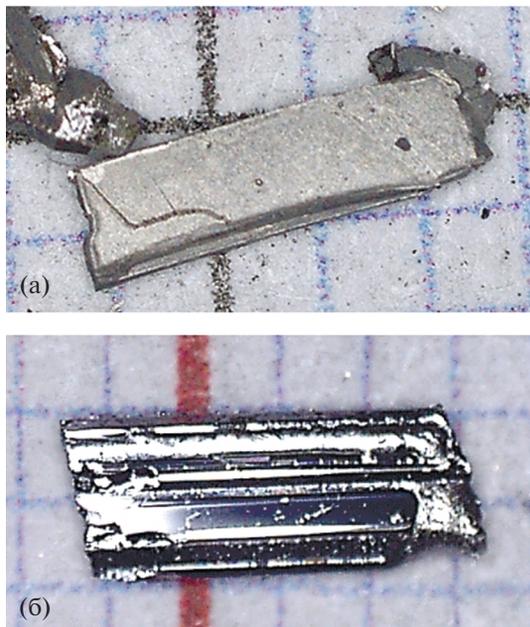


Рис. 1. Кристаллы I (а) и II (б).

ше внимание привлекли висмутиды  $\text{NaTbVi}$ , где  $T = \text{Zn}$  и  $\text{Cd}$ . Несмотря на то что более легкие пниктиды аналогичного состава  $\text{NaTpn}$  ( $\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$ ) были получены ранее [8–10], производные висмута оставались неизвестными. Между тем переход к тяжелым пниктидам ведет к закономерному изменению свойств и может привести к появлению новых особенностей, в частности нетривиальных свойств, обусловленных топологией Ферми поверхности. Кроме того, такие соединения могут оказаться эффективными мягкими восстановителями для получения кластеров висмута с использованием неводных растворителей.

В настоящей работе впервые получены монокристаллы  $\text{NaZnBi}$  (I) и  $\text{NaCdBi}$  (II) и установлено их кристаллическое строение. Несмотря на одинаковую стехиометрию и сходство координационных полиэдров составляющих атомов  $\text{Na}$ ,  $\text{Zn/Cd}$  и  $\text{Bi}$ , эти соединения относятся к разным структурным типам. Сопоставление кристаллического строения полученных соединений в сравнении с более легкими представителями изоструктурных рядов позволяет выявить определенные факторы, влияющие на реализацию того или иного структурного типа в тройных пниктидах  $\text{ATPn}$  ( $A =$  щелочной металл,  $T = \text{Zn}, \text{Cd}$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез.** Все операции по приготовлению исходных реакционных смесей, отделению полученных соединений от побочных продуктов и подготовке синтезированных образцов для проведения дальнейших исследований выполняли в

сухом аргоновом боксе с содержанием воды не более 0.1 ppm и кислорода не более 0.5 ppm. Металлические реагенты  $\text{Na}$  (99.95%),  $\text{Zn}$  (99.9%) или  $\text{Cd}$  (99.9%),  $\text{Bi}$  (99.95%) в мольном соотношении  $\text{Na} : (\text{Zn}/\text{Cd}) : \text{Bi} = 1 : 1 : 6$  помещали в отопленный алундовый тигель, верхнюю часть которого закрывали кварцевой ватой для дальнейшего отделения флюса центрифугированием, после чего тигель помещали в кварцевую ампулу, вакуумировали, заполняли сухим аргонem до остаточного давления 0.1 атм. и запаивали. После этого ампулу с тиглем внутри помещали в муфельную печь и нагревали до температуры 873 К за 24 ч, выдерживали при этой температуре течение 48 ч для гомогенизации расплава и затем охлаждали до 573 К со скоростью 2 К/ч. Избыток висмута удаляли при помощи высокотемпературного центрифугирования.

После окончания реакции и центрифугирования расплава в случае системы  $\text{Na-Zn-Bi}$  из тигля извлекали блоки пластинчатых кристаллов  $\text{NaZnBi}$  (I) с металлическим блеском правильной прямоугольной формы размером до 1 см, легко отделяющихся друг от друга при помощи скальпеля (рис. 1а). На воздухе полученные кристаллы крайне неустойчивы и разрушаются в течение нескольких минут, поэтому все работы проводили в сухом боксе в атмосфере аргона.

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллического образца, полученного измельчением в ступке отобранных монокристаллов, проводили на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (графитовый монохроматор,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Для защиты от контакта с открытым воздухом образец помещали в герметичный держатель внутри сухого бокса. Полученная рентгенограмма свидетельствует об однофазности образца и хорошо индексируется в пр. гр.  $P4/nmm$  с параметрами кристаллической ячейки, близкими к  $\text{NaMnBi}$  [3].

В случае системы  $\text{Na-Cd-Bi}$  в результате центрифугирования удалось отделить серые кристаллы  $\text{NaCdBi}$  (II) неправильной формы с размерами до  $2 \times 2 \times 5$  мм (рис. 1б). В отличие от I соединение II более устойчиво и демонстрирует заметные признаки деградации лишь по прошествии нескольких часов экспозиции на воздухе, что, как стало ясно в дальнейшем, объясняется разным строением комплексов. РФА растертых монокристаллов подтвердил, что получено новое, ранее неизвестное, вещество с предполагаемым составом II. Окончательно состав и строение полученных монокристаллов установлены на основании данных РСА.

**РСА.** Монокристаллы I, II с линейными размерами  $\sim 0.1$  мм при помощи микроскопа помещали в стеклянные капилляры, смоченные сухим вазелиновым маслом, которые затем запаивали. Массив рентгенодифракционных данных собран

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и параметры уточнения комплексов I, II

Параметр	Значение	
	I	II
Сингония	Тетрагональная	Ромбическая
Пр. гр.	<i>P4/nmm</i>	<i>Pnma</i>
<i>T</i> , К	294	294
<i>a</i> , Å	4.5114(5)	8.0812(5)
<i>b</i> , Å	4.5114(5)	4.8026(3)
<i>c</i> , Å	7.597(1)	8.7320(7)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	154.62(4)	338.90(4)
<i>Z</i>	2	4
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	64.39	57.95
Размер кристалла (мм)	0.08 × 0.04 × 0.03	0.1 × 0.06 × 0.04
Информация о сборе данных		
Учет поглощения	Difabs	Multi scan
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>		0.737, 0.823
Количество измеренных, независимых и наблюдаемых ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )) отражений	177, 177, 164	505, 505, 432
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0516	0.043
(sin θ/λ) <sub>max</sub> , Å <sup>-1</sup>	0.728	0.683
<i>R</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )), <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i>	0.052, 0.138, 1.15	0.038, 0.102, 1.07
Количество уточняемых параметров	10	19
Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> , e Å <sup>-3</sup>	2.70, -2.73	1.75, -2.04

**Таблица 2.** Характерные межатомные расстояния в I и II

I		II	
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Zn(1)–Bi(1)	4 × 2.8383(7)	Cd(1)–Bi(1)	2 × 2.9571(16)
			2.9699(17)
			3.0391(17)
Na(1)–Bi(1)	3.280(17)	Na(1)–Bi(1)	3.256(9)
	4 × 3.307(4)		2 × 3.400(6)
			2 × 3.468(6)

при помощи монокристалльного дифрактометра STOE, оборудованного детектором Pilatus 100K, графитовым монохроматором и коллиматором с диаметром капилляра 0.5 мм с использованием MoK<sub>α</sub>-излучения. Структуры решены при помощи пакетов программ SHELXL2014 и SHELXT и уточнены с использованием метода наименьших квадратов при помощи пакета программ SHELXL2014 [11, 12]. После нескольких циклов уточнения в изотропном приближении для параметров тепловых колебаний атомов применена

анизотропная модель. В результате проведенного уточнения факторы недоверности составили 0.0516 для I и 0.043 для II. Кристаллографические данные и параметры уточнения комплексов I, II приведены в табл. 1, характерные межатомные расстояния – в табл. 2.

Координаты атомов и другие параметры структур I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1956988 (I) и 1956989 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

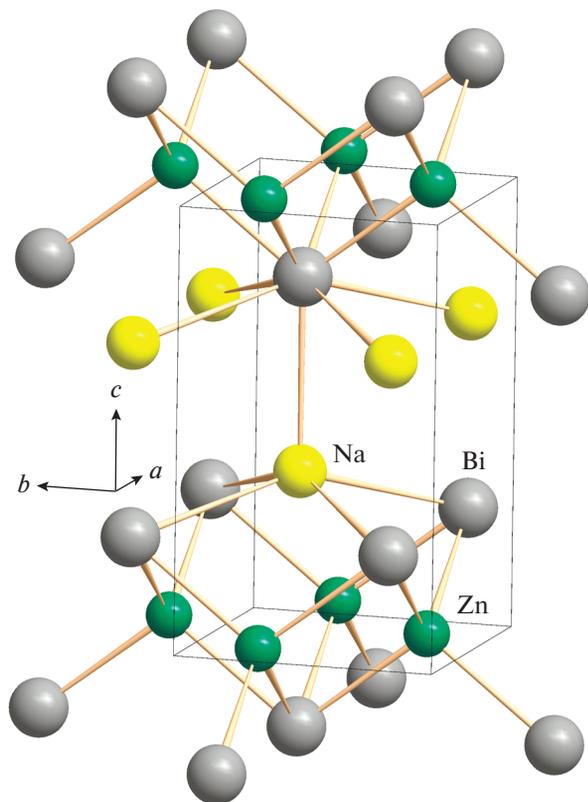


Рис. 2. Кристаллическое строение I.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение I кристаллизуется в структурном типе  $PbFCl$  [7] (пр. гр.  $P4/nmm$ ) и состоит из антифлюоритоподобных слоев состава  $[ZnBi]$  с прослойками из атомов Na. В слоях атомы Zn образуют плоскую квадратную сетку, а атомы Bi в шахматном порядке размещаются над и под центрами квадратов  $[Zn_4]$ , в результате чего каждый атом Zn имеет

тетраэдрическое окружение из четырех атомов Bi (рис. 2). Тетраэдрический полиэдр  $[ZnBi_4]$  несколько вытянут вдоль инверсионной оси  $C_{4i}$ , которая проходит параллельно оси  $c$  через два противоположных ребра тетраэдра. Об этом свидетельствуют величины двух углов  $BiZnBi$  ( $105.26(4)^\circ$ ), опирающихся на эти ребра. В ряду пниктидов  $NaZnPn$  с ростом размера Pn растяжение тетраэдра несколько увеличивается (табл. 3). Атомы Na располагаются между слоями  $[ZnBi]$  с образованием координационного полиэдра  $[NaBi_5]$  в виде квадратной пирамиды, основанием которой служат четыре атома Bi из одного слоя, а в аксиальной вершине располагается пятый атом висмута из соседнего слоя (рис. 2). Через вершину пирамиды и середину основания параллельно оси  $c$  проходит ось  $C_4$ . В табл. 2 и 3 представлены геометрические параметры пирамиды, из которых следует, что расстояния от атома Na до базальных атомов Bi ( $l_b$ ), лежащих в основании пирамиды, лишь незначительно превышают расстояние до атома Bi в аксиальной вершине (отношение  $l_a/l_b = 0.99$ ). Атом висмута находится внутри одношапочной квадратной антипризмы  $[BiZn_4Na_5]$  (рис. 3а). Нижнее основание антипризмы образовано четырьмя атомами Zn, а верхнее основание и шапочная вершина – атомами Na. Полиэдр  $[BiZn_4Na_5]$  ориентирован вдоль оси  $c$  таким образом, что через середину квадрата  $[Zn_4]$  и шапочную вершину проходит поворотная ось  $C_4$ . Следует отметить, что  $NaZnBi$  изоструктурен производному марганца  $NaMnBi$  [3], при этом размер элементарной ячейки и межатомные расстояния последнего несколько увеличиваются из-за большего размера атома Mn по сравнению с Zn [14, 15].

Замена атома цинка на кадмий приводит к существенному изменению кристаллического строения:

Таблица 3. Сопоставление параметров элементарной ячейки, характерных длин связей (Å) и валентных углов (град) в ряду изоструктурных пниктидов  $NaZnPn$ , где Pn – P, As, Sb, Bi (структурный тип  $PbClF$ , пр. гр.  $P4/nmm$ )

Pn	$\frac{a}{c}$	$c/a$	$R(Pn^{3-})^*$	$Zn-Pn^{**}$	$2 \times PnZnPn$	Zn–Zn	$1 \times Na-Pn$ ( $l_a$ )	$4 \times Na-Pn$ ( $l_b$ )	$l_a/l_b$	Литература
P	4.012 6.801	1.695	1.71(4)	2.473 (2.45)	108.41	2.837	2.913	3.006	0.97	[13]
As	4.122 6.995	1.697	1.81(2)	2.537 (2.55)	108.65	2.914	3.003	3.092	0.97	[10]
Sb	4.365 7.363	1.687	1.974(8)	2.722 (2.714)	106.59	3.087	3.181	3.223	0.99	[9]
Bi	4.511 7.597	1.684	2.08(2)	2.8383 (2.82)	105.261	3.190	3.280	3.307	0.99	Настоящая работа

\* Оценка эффективных радиусов анионов пниктидов  $Pn^{3-}$  в структурах  $NaTPn$  ( $T = Zn, Mn, Cd$ ) проведена с привлечением структурных данных из кристаллографической базы данных неорганических структур ICSD и эффективных ионных радиусов катионов  $T^{2+}$  (КЧ 4), которые, согласно [14, 15], составляют 0.74, 0.80, 0.92 Å для  $B = Zn, Mn, Cd$  соответственно.

\*\* В скобках приведены длины связей Zn–Pn, рассчитанные как сумма  $R(Pn^{3-})$  и  $R(Zn^{2+})$ .

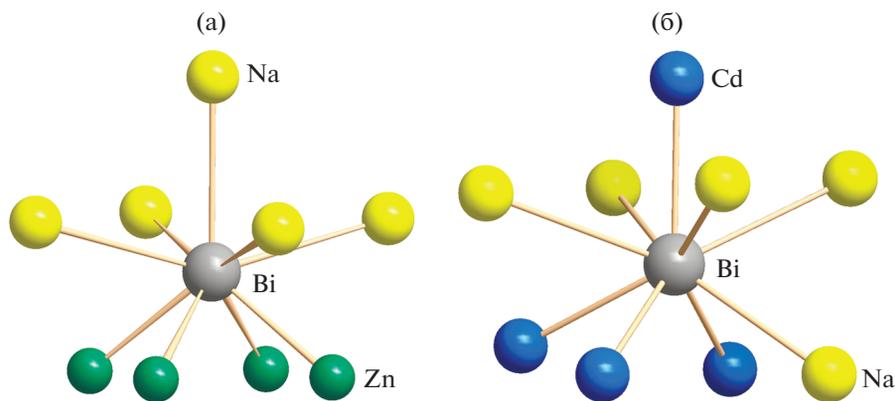


Рис. 3. Строение координационных полиэдров висмута в структурах I (а) и II (б).

II, так же как и его более легкие аналоги NaCdPn ( $Pn = As, Sb$ ), кристаллизуется в структурном типе MgSrSi (ромбическая сингония  $Pnma$ ). В структуре II можно выделить гофрированные гексагональные слои, в которых каждый атом Bi связан с тремя атомами Cd и наоборот (рис. 4). Слои располагаются параллельно плоскости ( $bc$ ) и ориентированы таким образом, что вдоль направления  $b$  на одинаковой высоте  $x$  образуются ряды из связанных трансляций атомов Cd (или Bi). Атомы кадмия помимо трех связей Cd–Bi в слое образуют четвертую связь с атомом висмута из вышележащего или нижележащего слоя, довершая свою координацию до искаженной тетраэдрической. В тетраэдре  $[CdBi_4]$  одно из ребер  $Bi \cdots Bi$  и атом Cd лежат в плоскости симметрии. Средняя длина связи Cd–Bi ( $2.98 \text{ \AA}$ ) на  $0.14 \text{ \AA}$  превышает длину связи Zn–Bi в I ( $2.84 \text{ \AA}$ ), что коррелирует с увеличением эффективного ионного радиуса на  $0.18 \text{ \AA}$  [14, 15] при переходе от  $Zn^{2+}$  к  $Cd^{2+}$ .

За счет межслоевых стяжек Cd–Bi между соседними гексагональными слоями  $[CdBi]$  образу-

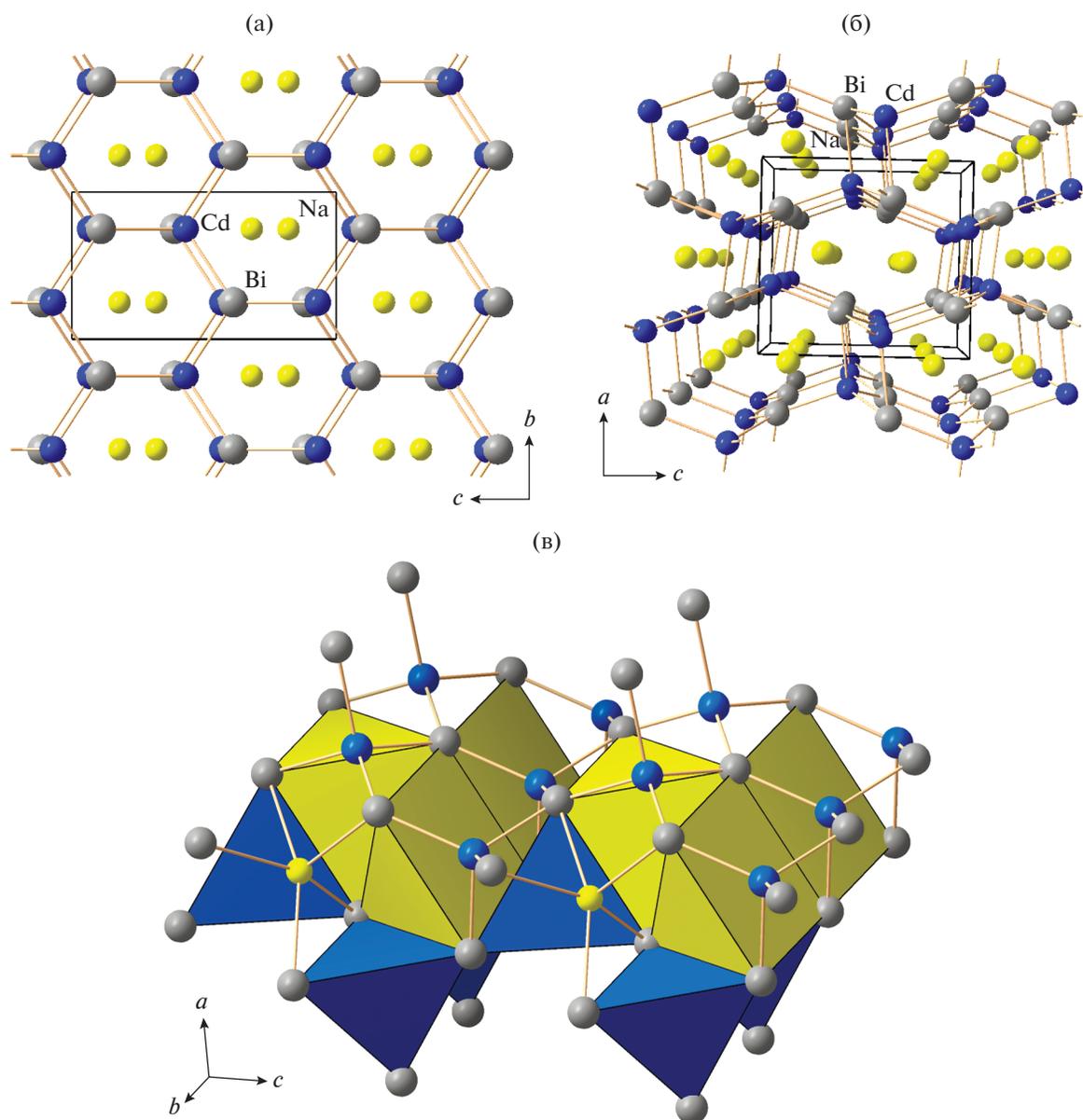
ются каналы, направленные вдоль оси  $b$ . В этих каналах располагаются атомы натрия, координируя пять атомов висмута с образованием искаженного тетрагонально-пирамидального координационного полиэдра  $[NaBi_5]$ . В основании пирамиды лежит прямоугольник, одна сторона которого принадлежит одному слою  $[CdBi]$ , а вторая сторона и аксиальная вершина – соседнему (рис. 4в). Сопоставление данных табл. 3 и 4 показывает, что по сравнению с квадратной пирамидой  $[NaBi_5]$  структуры I в аналогичной пирамиде структуры II длины связей Na–Bi до базальных атомов Bi заметно возросли (на 4%), в то время как расстояния Na–Bi до аксиальной вершины несколько уменьшились (на 0.8%). Эти изменения отразились на параметре  $l_a/l_b$ , который для структур NaCdPn составляет  $0.94\text{--}0.95$  в отличие от  $0.97\text{--}0.99$  для структур NaZnPn (табл. 3, 4).

Заметным образом в двух рассматриваемых структурах различаются и полиэдры висмута  $[BiNa_5Cd_4]$ . Полиэдр структуры II менее симметричен. Его тоже можно рассматривать как одноша-

Таблица 4. Сопоставление параметров элементарной ячейки и характерных длин связей ( $\text{\AA}$ ) в ряду изоструктурных пниктидов NaCdPn ( $Pn = As, Sb, Bi$ ), структурный тип MgSrSi, пр. гр.  $Pnma$

Pn	$a$ $b$ $c$	$c/a$	$b/a$	$2 \times Cd-Pn$ Cd–Pn Cd–Pn	$1 \times Na-Pn^*$	$2 \times Na-Pn$ $2 \times Na-Pn$	$l_a/l_b$ средн.	Литература
As	7.576	1.062	0.590	2.7327	3.022 (2.95)	3.204 3.236	0.94	[10]
	4.471			2.7253				
	8.044			2.8253				
	7.940			2.8639				
Sb	4.704	1.059	0.592	2.8695	3.167 (3.11)	3.336 3.438	0.94	[10]
	8.420			2.9765				
	8.081			2.9571				
	4.803			2.9699				
Bi	8.732	1.081	0.594	3.0391	3.256 (3.22)	3.400 3.468	0.95	Настоящая работа

\* В скобках приведены длины связей Na–Pn, рассчитанные как сумма  $R(Na^+)$  и  $R(Pn^{3-})$ .



**Рис. 4.** Кристаллическое строение II: проекция вдоль оси  $a$  (а); проекция вдоль оси  $b$  (б); расположение атомов Na между гексагональными слоями [CdBi] (в). Для части атомов Cd и Na приведены координационные полиэдры синим и желтым цветом соответственно.

почную квадратную антипризму, однако, в отличие от структуры I, нижнее основание включает три атома Cd и один атом Na, верхнее основание включает четыре атома Na, а в шапочной вершине располагается кадмий (рис. 26).

Следует отметить, что длины связей Bi–Т (Т = Zn, Cd) и Bi–Na в I и II типичны для подобных соединений. Так, в  $\text{Na}_3\text{Bi}$  длины связей Bi–Na находятся в диапазоне от 3.15 до 3.53 Å [16], в  $\text{Ba}_2\text{Cd}_3\text{Bi}_4$  Bi–Cd 2.93–3.38 Å [17]. Интересно сопоставить изменение параметров элементарной ячейки, характерных длин связей и валентных углов в рядах пниктидов NaTpn (Т = Zn, Mn, Cd, Pn =

P, As, Sb, Bi). Для удобства сравнения мы оценили эффективные радиусы анионов  $\text{Pn}^{3-}$ . Так,  $R_{\text{эфф}}(\text{Pn}^{3-}, \text{КЧ } 9)$  в этих соединениях определяли как длины связей Т–Pn за вычетом эффективных ионных радиусов  $R_{\text{эфф}}(\text{T}^{2+}, \text{КЧ } 4)$  [13, 14] и усреднили полученные значения (табл. 3).

На рис. 5 представлено изменение параметров элементарных ячеек в рядах NaTpn (Т = Zn, Cd) в зависимости от  $R_{\text{эфф}}(\text{Pn}^{3-})$ . Можно видеть, что с увеличением размера пниктогена размеры элементарной ячейки тройных пниктидов NaTpn линейно возрастают (рис. 5а, 5б), при этом для

$T = \text{Zn}$  отношение  $c/a$  остается практически постоянным (табл. 3). Расстояние  $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$  ( $|\text{Zn}-\text{Zn}| = a/\sqrt{2}$ ) при увеличении размера пниктогена закономерно возрастает от 2.85 до 3.3 Å, что может отразиться на проявляемых физических свойствах. Так, в ряду изоструктурных производных марганца  $\text{NaMnPn}$  увеличение расстояния  $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$  приводит к закономерному уменьшению магнитного взаимодействия, что выражается в увеличении эффективного магнитного момента [18–20].

Сопоставление структур I и II показывает, что в обеих модификациях ( $P4/nmm$  и  $Pnma$ ) атомы Na, Zn/Cd и Bi образуют сходные координационные полиэдры, что может свидетельствовать о близкой термодинамической устойчивости обеих модификаций. Тем не менее возникает вопрос, чем обусловлена смена одной структурной модификации на другую? Ответ, по-видимому, связан со снижением устойчивости полиэдра  $[\text{NaBi}_5]$ . Действительно, сопоставление тетрагонально пирамидальных координационных полиэдров  $[\text{NaBi}_5]$  в двух изученных структурах показывает, что в структуре II в пирамиде  $[\text{NaBi}_5]$  заметно ослаблены связи натрия с базальными атомами Bi. Их длина существенно превышает длину связи Na–Bi, рассчитанную как сумму эффективных ионных радиусов, в то время как расстояние Na–Bi до аксиальной вершины и длины связей Na–Bi в структуре I вполне соответствуют расчету (табл. 4). Удлинение связей Na–Bi связано с тем, что при переходе от Zn к Cd увеличиваются размеры прямоугольного основания  $[\text{Bi}_4]$ , так как его стороны одновременно являются ребрами четырех тетраэдров  $[\text{CdBi}_4]$ . Увеличение размера катиона  $T^{2+}$  при переходе от Zn к Cd и приводит к возрастанию длины ребра  $\text{Bi}\cdots\text{Bi}$ . В свою очередь, для устойчивости квадратной пирамиды необходимо, чтобы длина связи Na–Bi<sub>б</sub> превосходила половину диагонали основания пирамиды. В результате атом натрия с трудом удерживается внутри тетрагональной пирамиды за счет значительного удлинения длин связей  $\text{NaBi}_б$ . Таким образом, вероятная причина смены структурного типа состоит в том, что в слоистой структуре типа  $\text{PbClF}$  катионы натрия обеспечивают связывание слоев вдоль оси  $c$  за счет достаточно прочных связей Na–Pn. При замене Zn на Cd устойчивость тетрагональной пирамиды  $[\text{NaPn}_5]$  уменьшается, и, хотя натрий образует сходный полиэдр, реализуется каркасная структура, в которой в образовании 3D-связности большая роль отводится связям Cd–Bi.

Интересно отметить, что для всех производных марганца  $\text{AMnPn}$  независимо от выбора щелочного металла A ( $A = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ) и пниктида реализуется структурный тип  $\text{PbClF}$  ( $P4/nmm$ ). По-видимому, повышенная устойчивость именно этого структурного типа в случае Mn связана с

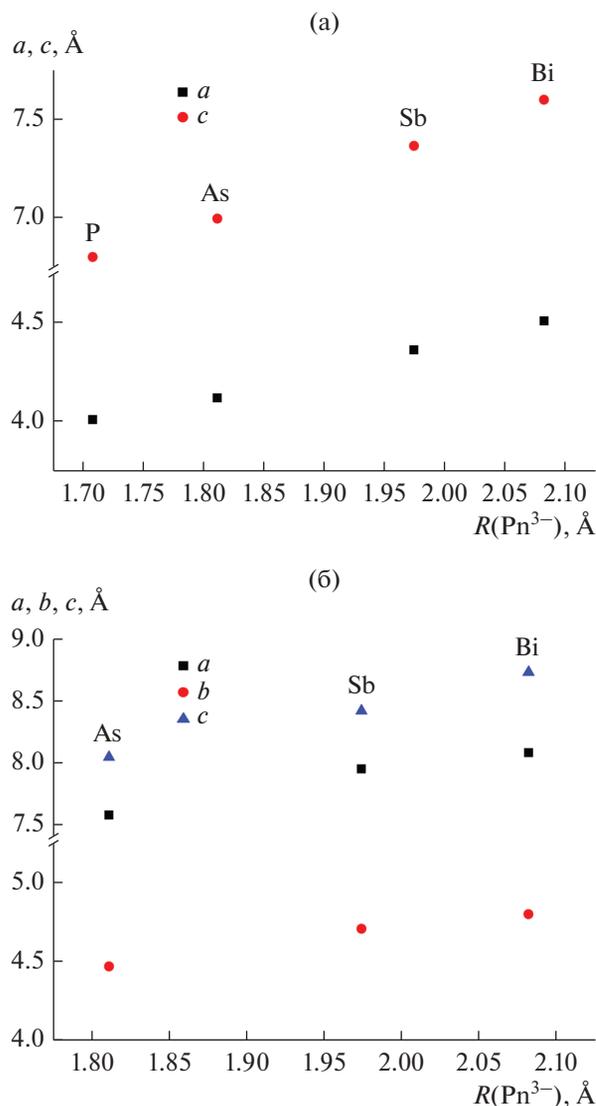


Рис. 5. Зависимость параметров элементарных ячеек от размера пниктида в рядах  $\text{NaZnPn}$  (а) и  $\text{NaCdPn}$  (б).

дополнительной стабилизацией за счет магнитного взаимодействия: в слоистой структуре этого типа атомы  $d$ -элемента образуют плоские квадратные сетки, в которых наблюдается взаимодействие между атомами металла с установлением дальнего магнитного порядка [21]. Для других  $3d$ -элементов образование производных  $\text{ATPn}$  в структурном типе  $\text{PbClF}$  характерно только для легких щелочных металлов и пниктидов начала ряда: P и As. Причина того, что структура типа  $\text{PbClF}$  нехарактерна для больших катионов щелочных металлов, состоит в том, что такие катионы склонны образовывать полиэдры с более высокими КЧ. Так, в случае  $T = \text{Fe}$ , соединения состава  $\text{AFePn}$  ( $\text{Pn} = \text{P, As}$ ) известны только для  $A = \text{Li}$  и  $\text{Na}$ . При увеличении размера щелочного

**Таблица 5.** Сравнение кристаллического строения пниктидов ATPn (A = Li, Na, K; T = Zn, Cd; Pn = P, As, Sb, Bi)

ATPn	KZnPn	KCdPn	NaZnPn	NaCdPn	LiZnPn		LiCdPn
					Pn = Sb, Bi	Pn = P, As	
$R_{эфф}(A^+)/R_{эфф}(T^{2+})$ [13, 14]	2.05	1.65	1.54	1.24	1.09		0.88
Структурный тип [7]	ZrBeSi	PbFCl		MgSrSi	LiGaGe	MgAgAs	
Пр. гр.	$P6_3/mmc$	$P4/nmm$		$Pnma$	$P6_3mc$	$F\bar{4}3m$	
Координационный полиэдр (КЧ)*	A	ТрАП (6)	ТП (5)	ТП (5)	Тр (3)	Т (4)	
	T	Тр (3)	Т (4)	Т (4)	Т (4)	Т (4)	
	Pn	ТТрП (9)	ОТА (9)	ОТА (9)	ОТрА (7)	К (8)	

\* К – куб; ОТА – одношапочная тетрагональная антипризма; ОТрА – одношапочная треугольная антипризма; Т – тетраэдр; ТП – тетрагональная пирамида; Тр – треугольник; ТрАП – треугольная антипризма; ТрП – треугольная призма; ТТрП – трехшапочная треугольная призма.

металла реализуются соединения состава  $AFe_2Pn_2$  (A = K, Rb, Cs), в которых также присутствуют антифлюоритоподобные слои [FePn], однако катионы щелочного металла образуют координационный полиэдр в виде прямоугольного параллелепипеда (КЧ 8). В случае производных цинка и кадмия дополнительная стабилизация структур за счет магнитного взаимодействия отсутствует, и, таким образом, размерный фактор играет еще более важную роль. Причем, имеющиеся литературные данные, дополненные нашим исследованием, показывают, что решающим является отношение размеров катиона щелочного металла и *d*-элемента, в то время как размеры пниктогена играют второстепенную роль. В этой связи показательной является изоструктурность рядов KCdPn и NaZnPn для которых  $R_{эфф}(A^+)/R_{эфф}(T^{2+})$  составляет 1.65 и 1.54 соответственно (табл. 5). Данные, представленные в табл. 5, показывают, что по мере уменьшения отношения эффективных ионных радиусов  $R_{эфф}(A^+)/R_{эфф}(T^{2+})$  для соединений ATPn последовательно реализуются структурные типы, в которых координационные числа катионов щелочного металла А уменьшаются и, соответственно, изменяется выполняемая ими кристаллохимическая роль. Так, структуры с высоким отношением  $R_{эфф}(A^+)/R_{эфф}(T^{2+})$  являются слоистыми, в них присутствуют гексагональные (KZnPn) или антифлюоритоподобные (NaZnPn и KCdPn) слои [ТрП], разделенные прослойками из атомов щелочных металлов. По мере уменьшения отношения  $R_{эфф}(A^+)/R_{эфф}(T^{2+})$  структуры становятся каркасными (NaCdPn, LiТрП). Структуры LiТрП можно рассматривать как трехмерные каркасы, состоящие из тетраэдров [ТрП<sub>4/4</sub>] с общими вершинами, упакованных по мотиву вюрцита (пр. гр.  $P6_3mc$ ) или сфалерита (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) [22, 23], при этом атомы Li располагаются соответственно в октаэдрических или тетраэдрических пустотах анионной подрешетки Pn.

Проведенное рассмотрение ставит под сомнение предположение авторов работы [6] о возможности полиморфного перехода из структурного типа LiGaGe (пр. гр.  $P6_3mc$ ) в структурный тип MgSrSi (пр. гр.  $Pnma$ ), так как для этих структурных типов заметно различаются характерные значения отношения  $R_{эфф}(A^+)/R_{эфф}(T^{2+})$ .

Таким образом, кристаллизацией из раствора в жидком висмуте выращены монокристаллы двух ранее неизвестных висмутидов: NaZnBi и NaCdBi. Их кристаллическое строение установлено методом монокристалльного РСА, показано, что несмотря на одинаковую стехиометрию и сходные координационные полиэдры атомов Na, Zn/Cd и Bi, эти соединения относятся к различным структурным типам и образуют изоструктурные ряды со своими более легкими пниктидными аналогами: NaZnBi, так же как и остальные NaZnPn (Pn = P, As, Sb) кристаллизуется в структурном типе PbFCl, в то время как NaCdBi аналогично NaCdPn (Pn = As, Sb) относится к структурному типу MgSrSi. Детальное рассмотрение особенностей геометрии координационных полиэдров составляющих атомов показывает, что важным фактором, влияющим на реализацию того или иного структурного типа в соединениях ATPn (A = щелочной металл, T = элемент 12 группы (Zn, Cd), Pn = пниктоген), является отношение эффективных ионных радиусов  $R_{эфф}(A^+)/R_{эфф}(T^{2+})$ .

Следует также отметить, что полученные соединения содержат атомы висмута в формально отрицательной степени окисления и проявляют достаточно высокую химическую активность (особенно слоистый неустойчивый на воздухе NaZnBi), что делает рассматриваемые соединения перспективными прекурсорами для получения кластерных соединений висмута с использованием неводных растворителей. Так, в [24] синтез кластерных катионов висмута осуществляли пропорционированием металлического висмута и

$\text{Bi}^{3+}$  в среде жидкого  $\text{GaBr}_3$ , идея мягкого восстановления  $\text{Bi}^{3+}$  в неводных средах была успешно реализована и в [25].

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ-DFG (грант № 19-43-04129), а также Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения государственного задания по теме “Физика высокотемпературных сверхпроводников и новых квантовых материалов” (грант № 0023-2019-0005).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ren Z.-A., Zhao Z.-X. // Adv. Mater. 2009. V. 21. № 45. P. 4584.
2. Bennett J.W., Garrity K.F., Rabe K.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. № 16. P. 167602.
3. Yang J., Wegner A., Brown C.M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 113. № 12. P. 122105.
4. Schuster H.-U., Achenbach G. // Z. Naturforsch. B. 1978. V. 33. P. 113.
5. Zhang X., Liu Q., Xu Q. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 42. P. 13687.
6. Bennett J.W., Garrity K.F., Rabe K.M., Vanderbilt D. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. № 1. P. 017603.
7. Ovchinnikov A., Bobev S. // J. Solid State Chem. 2019. V. 270. P. 346.
8. Krenkel B., Tiburtius C., Schuster H.-U. // Z. Naturforsch. B. 1979. V. 34. P. 1686.
9. Savelsberg G., Schäfer H. // Z. Naturforsch. B. 1978. V. 33. № 4. P. 370.
10. Kahlert H., Schuster H.-U. // Z. Naturforsch. B. 1976. V. 31. P. 1538.
11. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
12. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr A Found Adv. 2015. Vol. 71. № 01. P. 3–8.
13. Eisenmann B., Somer M. // Z. Naturforsch. B. 1985. V. 40. № 11. P. 1419.
14. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr. B. 1969. V. 25. № 5. P. 925.
15. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26. № 7. P. 1046.
16. Kushwaha S.K., Krizan J.W., Feldman B.E. et al. // APL Materials. 2015. V. 3. № 4. P. 041504.
17. Xia S., Bobev S. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. № 11. P. 3371.
18. Reshak A.H., Auluck S. // Comput. Mater. Sci. 2015. V. 96. P. 90.
19. Jaiganesh G., Merita Anto Britto T., Eithiraj R.D. et al. // J. Phys. 2008. V. 20. № 8. P. 085220.
20. Charifi Z., Baaziz H., Noui S. et al. // Comput. Mater. Sci. 2014. V. 87. P. 187.
21. Schucht F., Dascouidou A., Muller R. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. P. 31.
22. Schuster H.-U., Schroeder G. // Z. Naturforsch. B. 1972. V. 27. P. 81.
23. Winter F., Pöttgen R., Greiwe M. et al. // Rev. Inorg. Chem. 2015. V. 35. № 1. P. 1.
24. Kuznetsov A.N., Popovkin B.A., Henderson W. et al. // Dalton Trans. 2000. № 11. P. 1777.
25. Kuznetsov A.N., Popovkin B.A., Ståhl K. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. V. 2005. № 24. P. 4907.