

Механизм трансформации структуры среднетемпературной кубической β -PtBi₂ фазы в высокотемпературную гексагональную γ -PtBi₂ фазу

Научный руководитель – Каримова Оксана Владимировна

Межуева Анна Алексеевна

Аспирант

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Москва, Россия

E-mail: ann_mezhueva@mail.ru

Как известно, в бинарной системе Pt-Bi существует 4 полиморфные модификации у соединения состава PtBi₂. Исследование полиморфных превращений данной фазы было проведено и доложено ранее в [1].

В данной работе рассмотрен возможный механизм преобразования кристаллической структуры среднетемпературной β -PtBi₂ модификации (пр. гр. $Pa-3$, $a=6.7014 \text{ \AA}$) в высокотемпературную γ -PtBi₂ модификацию (пр. гр. $P31m$, $a=6.5730 \text{ \AA}$, $c=6.1665 \text{ \AA}$).

Структура синтетической фазы β -PtBi₂ расшифрована и уточнена по данным монокристаллической рентгеновской дифракции [2]. Кристаллическая структура относится к кубической сингонии, структурному типу пирита и представляет собой каркас из правильных октаэдров, соединенных между собой общими вершинами.

Кристаллическая структура гексагональной γ -PtBi₂ фазы была решена и уточнена в тригональной пространственной группе $P31m$ на основе рентгеновских монокристаллических экспериментальных данных [3]. В структуре выделяются слои PtBi₆ октаэдров, объединенных общими ребрами в плоскости ab . Одна сторона слоя гофрирована - одна из позиций Bi образует в октаэдре вершинку, которая выходит из плоскости слоя, из-за чего кристаллическая структура обретает полярность вдоль направления c укладки слоев.

По нашим предположениям трансформация кристаллической структуры происходит по следующему механизму. При нагреве часть атомов висмута смещается таким образом, что из одной кристаллографической позиции с симметрией оси 3 получается три кристаллографических позиции с симметрией $3m$, 3 и m . Атомы платины, в свою очередь, смещаются из позиции симметрии -3 в позицию с симметрией m , таким образом, что из центра октаэдра сдвигаются ближе к одной из его граней. Эти смещения обуславливают разрыв некоторых связей Pt-Bi-Pt. В результате этого симметрия ячейки понижается и из четырех осей третьего порядка, имеющих в кубической ячейке, остается только одна. Таким образом, кристаллическая постройка из каркасной кубической превращается в слоистую гексагональную.

Источники и литература

- 1) Межуева А.А. Особенности полиморфных превращений в системе Pt-Bi – Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020» секция «Кристаллография и кристаллохимия», 2020
- 2) Brese N.E., von Schnering H.G Bonding trends in pyrites and a reinvestigation of the structures of PdAs₂, PdSb₂, PtSb₂ and PtBi₂ // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 1994, 620, с. 393-404.
- 3) Kaiser M., Baranov A. I., Ruck M. Bi₂Pt (hP9) by Low-Temperature Reduction of Bi₁₃Pt₃I₇: Reinvestigation of the Crystal Structure and Chemical Bonding Analysis // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2014, T. 640, №. 14, с. 2742-2746.