

УДК 550.42+550.89+551.21+552.3+552.112+553.212+546.212+549.691

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПНИКТИДАХ НАТРИЯ**М.Е.Леонова, И.К.Бдикин.*, Л.Г.Севастьянова, О.К.Гулиш, К.П.Бурдина**

Московский Государственный университет им.М.В.Ломоносова, Химический факультет,

*Институт Физики твердого тела РАН, Черноголовка

Вестник ОГГГГН РАН № 2(12)2000, т. 2URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/2-2000/empg_99/magm_4.htm#begin

© 2000 ОИФЗ РАН, ОГГГГН РАН

Методом рентгенофазового анализа исследованы фазовые переходы в пниктидах натрия общей формулы $\text{Na}_3\text{Э}$ при высоком давлении в диапазоне $1 \cdot 10^{-4}$ - 10.0 ГПа. Показано, что гексагональные антимонид натрия Na_3Sb и висмутид натрия Na_3Bi претерпевают обратимые фазовые переходы в кубическую модификацию при 2.3-3.2 и 0.5-1.0 ГПа, соответственно. Определены параметры кристаллической решетки фаз высокого давления, построены зависимости мольных объемов кубических модификаций антимонида и висмутида натрия от величины приложенного давления.

Ключевые слова: Антимонид натрия, висмутид натрия, фазовые переходы, высокое давление, кристаллическая решетка, рентгенофазовый анализ.

Полиморфизм пниктидов щелочных металлов, кристаллизующихся при атмосферном давлении в гексагональной или кубической структуре, а также вопрос о типе их кубической модификации были наиболее популярной темой обсуждения в середине века, однако, до сих пор последняя точка в этом вопросе еще не поставлена.

В настоящей работе методом рентгенофазового анализа исследованы фазовые переходы в пниктидах натрия общей формулы $\text{Na}_3\text{Э}$, где Э - Sb или Bi, при высоком давлении в диапазоне 10^{-4} - 10.0 ГПа. Показано, что гексагональные антимонид натрия Na_3Sb и висмутид натрия Na_3Bi претерпевают обратимые фазовые переходы в кубическую модификацию, что подтверждает упоминание, появившееся в литературе 90-х годов, о фазовых превращениях при 1.8 ГПа в Na_3Sb и 1.0 ГПа в Na_3Bi [1].

Дифрактограммы Na_3Bi , полученные при 10^{-4} , 0.5, 1.0 и 6.0 ГПа, приведены на рис. 1.

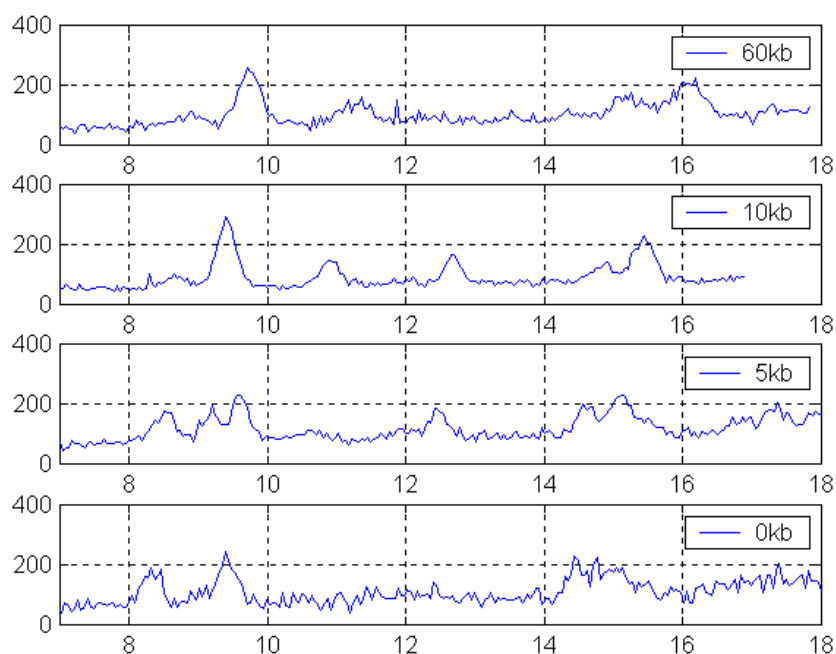


Рис.1. Дифрактограммы висмутида натрия, полученные при РФА под давлением : (а) 0 ГПа, (b) 0.5 ГПа, (с) 1.0 ГПа, (d)- 6.0 ГПа.

На дифрактограмме, снятой при атмосферном давлении: 10^{-4} ГПа, (рис.1а), отмечены только отражения, отвечающие гексагональному висмутиду натрия. При давлении 0.5 ГПа кроме гексагональной фазы появляется кубическая (в соотношении $\sim 1:1$), а также наблюдаются отражения, принадлежащие металлическому висмуту (Bi). Дальнейшее нагружение до 1.0 ГПа приводит к полному исчезновению

гексагональной фазы, которая трансформируется в кубическую и сохраняется вплоть до давления 9.0 ГПа. Выше значения давления 3.0 ГПа отражения, принадлежащие фазе V_i , не наблюдаются, что может служить дополнительным индикатором давления в камере, так как при этих давлениях V_i переходит в модификацию, не дающую отражений в данном диапазоне углов. Смещение отражений кубической фазы Na_3Bi в область больших углов при увеличении давления от 1.0 до 9.0 ГПа свидетельствует об изменении параметра решетки « a_0 » кубического висмутита. Параметр « a_0 », вычисленный из дифрактограмм, изменяется от 7.65 Å при давлении 0.5 ГПа до 7.05 Å при давлении 10.0 ГПа (рис.2), что согласуется с выполненными нами расчетными данными для кубической решетки висмутита натрия.

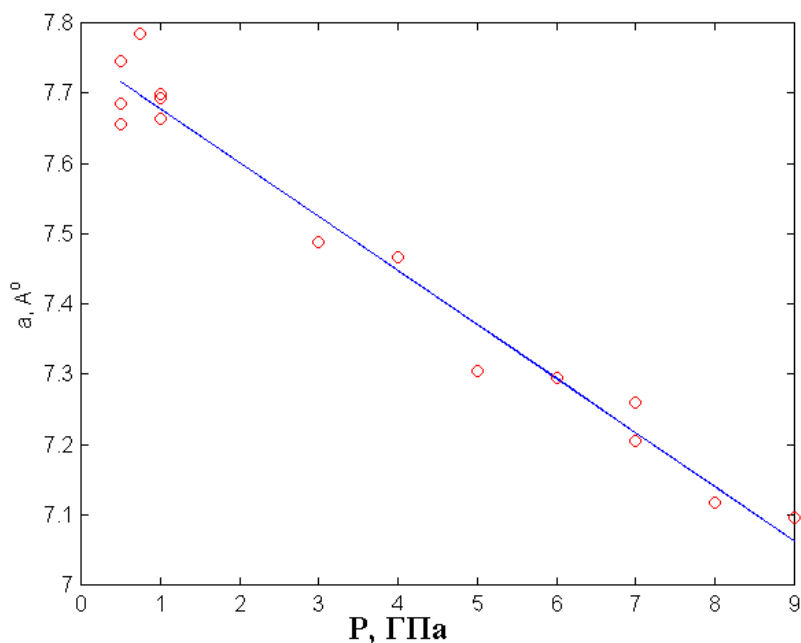


Рис.2. Изменение параметра « a_0 » кристаллической структуры и Na_3Bi с увеличением давления.

На рис.3 представлены дифрактограммы антимонида натрия Na_3Sb , снятые при давлениях 1.3, 3.3, 4.3 и 5.2 ГПа. Если при давлениях ~ до 2.0 ГПа (рис.3а) существует только гексагональный антимонид, то при дальнейшем нагружении появляется кубическая фаза, сохраняющаяся выше 3.3 ГПа (рис.3б-3д). В Na_3Sb , также как и в Na_3Bi , фазовый переход обратимый и растянутый по давлению, обладает гистерезисом: при понижении давления до атмосферного кубическая фаза сохраняется несколько часов, после чего трансформируется в гексагональную. Параметр « a_0 », вычисленный для Na_3Sb составляет 7.46 Å при давлении 3.3 ГПа.

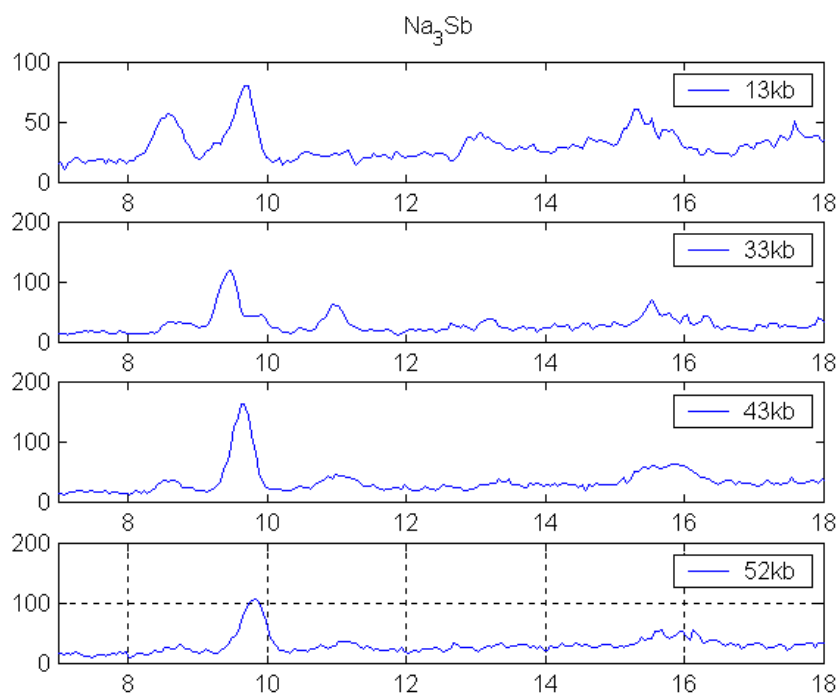


Рис. 3. Дифрактограммы антимида натрия, полученные при РФА под давлением : (a) 1.3 GPa, (b) 3.3 GPa, (c) 4.3 GPa, (d)- 5.2 GPa.

Сравнительный анализ дифрактограмм, полученных под давлением с дифрактограммой Li_3Bi , кристаллизующегося по типу BiF_3 , позволяет сделать вывод, что оба вещества: висмутид и антимида натрия кристаллизуются под давлением в кубической модификации, имеющей решетку типа BiF_3 ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$).

Литература

1. E.J.Beister, J.Klein, I.Schewe and K.Syassen. Structural phase transitions of alkali metal pnictides and chalcogenides under pressure.// High Pressure Research. 1991. V.7. P.91-95.