ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПНИКТИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Леонова М.Е., Севастьянова Л.Г., Гулиш О.К., Бурдина К.П.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20)′2002
URL: *http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#faza-5*

Известно, что пниктиды щелочных металлов с общей формулой A_3B (A=Li,…Cs, B=N,… Bi) при атмосферном давлении кристаллизуются в трех различных типах структур: в гексагональной структуре типа AlB_2, в гексагональной плотноупакованной структуре типа Na_3As, и в кубической типа Li_3Bi или NaTl, причем последний структурный тип характерен только для таких соединений, как Cs_3Sb и Cs_3Bi [1], т.е. с максимальным радиусом атома щелочного металла. Li_3N при давлениях менее 1.0 ГПа и комнатной температуре претерпевает полиморфное превращение в модификацию со структурой типа Na_3As, метастабильную в обычных условиях [2], а выше 8.0 ГПа – может перейти в кубическую [3]. Информация о поведении Li_3P, Na_3Sb и Na_3Bi при высоких давлениях практически отсутствует.

Термобарическая обработка вещества проводилась при давлениях 3-8 ГПа и T=1370-1870 K в аппаратах типа "тороид" [4], величины давления и температуры, в которых оценивались обычным для "твердотельных" камер косвенным методом - путем предварительной калибровки. Контроль за количеством и составом фаз на всех стадиях синтеза проводили методами дифрактометрии закаленных образцов на установке ДРОН 2.0 Cu K_α-излучение, или in situ в диапазоне давлений 10^{-4}-9.0 ГПа в алмазной камере высокого давления в изобарическом режиме при комнатной температуре [5].

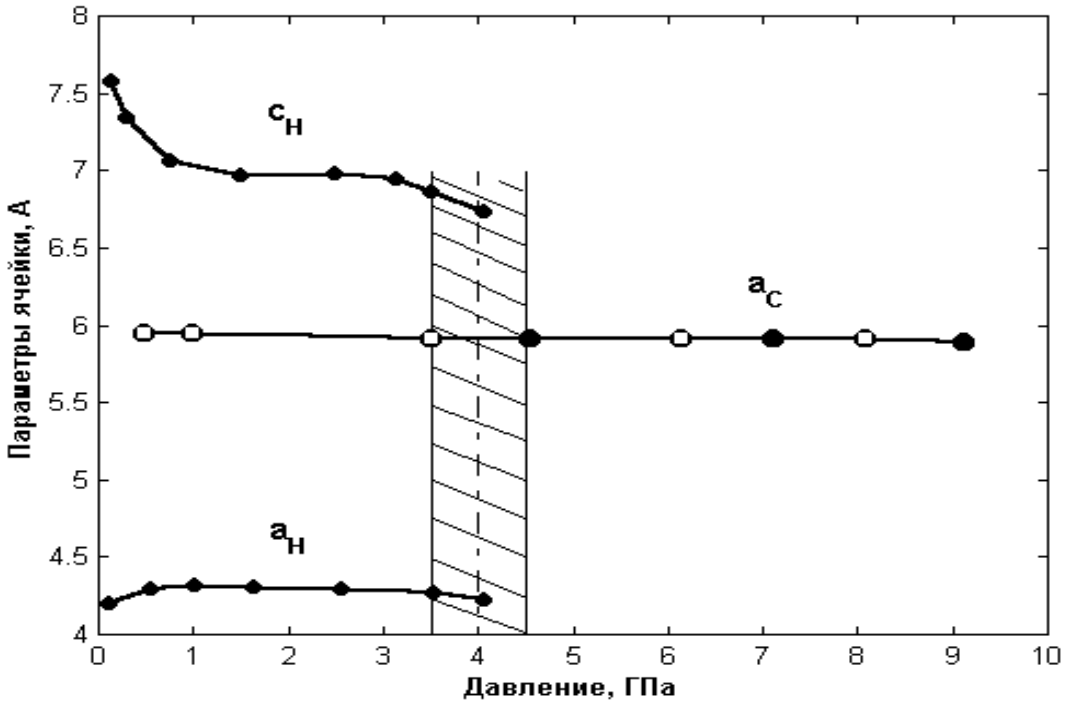

Рис 1. Зависимость параметров элементарной ячейки Li_3P в гексагональной (a_H, c_H) и кубической (a_C) структурах: от давления. ● - увеличение, □ - понижение давления.

Нами показано, что необратимый полиморфизм характерен только для антимонида лития. Кубическая модификация фосфида лития получена при высоких давлении и температуре (4 ГПа, 700 ^{0}C) [6], но эта модификация остается устойчивой при обычных условиях только в течение нескольких часов. Изменение параметров решетки Li_3P под давлением in-situ (несколько циклов "нагружение-разгружение") представлено на рис 1. Антимонид и висмутид

натрия претерпевает обратимый фазовый переход гексагональной структуры в кубическую при давлении 2.3 и 0.75 ГПа соответственно при комнатной температуре. Фазы высокого давления этих соединений оставались устойчивыми практически при давлениях только в несколько атмосфер. Полное снятие давления приводило к возвращению в исходную гексагональную структуру.

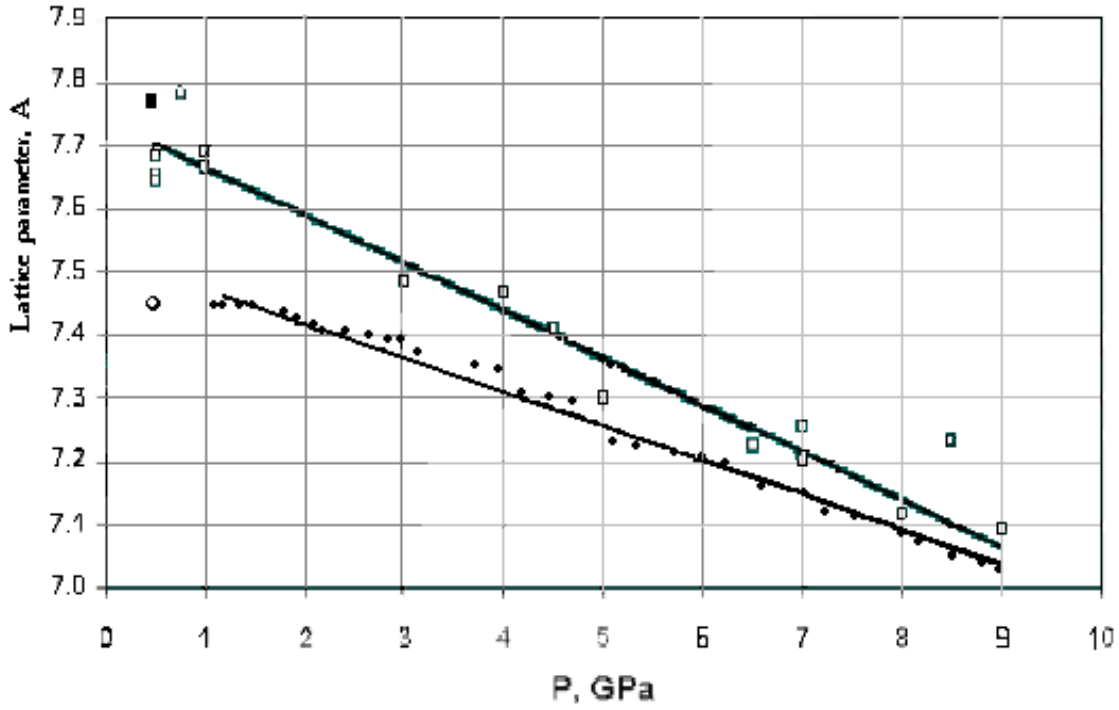

Рис 2. Зависимость параметров решетки Na3Bi (□) и Na3Sb (■) от давления, (□) фазового перехода.

Показано (рис. 2), что параметр кубической решетки Na_3Sb изменяется менее резко по сравнению с изменением параметра решетки Na_3Bi.

Литература

1. *Gnutzmann V.G., Dorn F.W., Klemm W.* // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1961. V.309. N3-4. P.210-225.
2. *Митрохина С.В., Бурдина К.П., Семененко К.Н.* // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. 1990. Т.31. №1. С.612-614.
3. *Beister H.J., Klein J., Schewe I., Syassen K.* //High Pres. Res. 1991. V.**7**. P.91.
4. *Khvostantsev L.G., Vereshchagin L.F., Novikov A.P.* //High Temp., High Pressures. 1977. V.9. N6. P.637-639.
5. *Degtyareva V.F., Bdikin I., Khasanov S.* //Solid State Com. 1996. V.99. N12, P.907.
6. *Калинин В.Б., Дончак А.А., Бурдина К.П., Голубев А.М., Кулинич С.А., Пуряева Т.Р., Буцкий В.Д.* // Материаловедение. 1999. №2. С.40-42.