

УДК 548.736.623

К 100-летию кафедры кристаллографии  
Санкт-Петербургского государственного университета

## КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ PdVi ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МОНОКРИСТАЛЬНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ *IN SITU*

© 2025 г. О. В. Каримова<sup>1,\*</sup>, А. А. Золотарев<sup>2</sup>, А. А. Межуева<sup>1</sup>,  
Л. А. Иванова<sup>1</sup>, Д. А. Чареев<sup>3,4,5</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Россия

<sup>4</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>5</sup>Государственный университет “Дубна”, Дубна, Россия

\*E-mail: oxana.karimova@gmail.com

Поступила в редакцию 13.11.2024 г.

После доработки 09.12.2024 г.

Принята к публикации 09.12.2024 г.

Методом высокотемпературной монокристалльной рентгеновской дифракции *in situ* исследовано преобразование соединения PdVi при высоких температурах. Получены новые данные о кристаллической структуре высокотемпературной модификации PdVi. Структура PdVi при  $T = 293, 373, 423, 473$  К ромбическая, пр. гр.  $Smc2_1$ , параметры элементарной ячейки:  $a = 8.7160(3), b = 7.2031(3), c = 10.6631(4)$  Å,  $V = 669.45(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 16$  (293 К). При дальнейшем нагреве происходит фазовый переход в высокотемпературную модификацию. Структура PdVi при  $T = 523$  и  $573$  К решена в ромбической пр. гр.  $Smc$ ,  $a = 3.6162(3), b = 10.6446(8), c = 4.4208(4)$  Å,  $V = 170.17(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  (523 К).

DOI: 10.31857/S0023476125030115, EDN: BDCEAI

### ВВЕДЕНИЕ

Висмутид палладия PdVi обладает способностью к образованию полиморфных модификаций. Впервые это соединение было описано в 1952 г. в связи с исследованиями сверхпроводников. В [1] установлено наличие у PdVi сверхпроводимости при  $T_c = 3.7$  К. В [2, 3] представлены первые данные о кристаллическом строении PdVi. Определены параметры элементарной ячейки и дифракционный класс симметрии  $D_{2h} = mmm$  [2]. Структура PdVi решена в пр. гр.  $Smc2_1$  по данным монокристалльной рентгеновской дифракции [3].

В [4] исследовали соединение PdVi методом высокотемпературной дифрактометрии в камере Дебая–Шеррера. Была открыта способность к полиморфному превращению PdVi при  $T = 483$  К и зафиксировано образование двух полиморфных модификаций. Низкотемпературная

модификация PdVi – моноклинная, пр. гр.  $P2_1$  ( $a = 7.200, b = 10.660, c = 8.708$  Å,  $\beta = 89.70^\circ$ ). Ромбическая модификация, описанная в [3] (пр. гр.  $Smc2_1, a = 7.203, b = 10.662, c = 8.707$  Å), оказалась высокотемпературной.

В [5] провели исследование теплового расширения, магнитной восприимчивости и теплоемкости соединения PdVi в диапазоне температур 293–570 К. Было указано на существование трех фазовых переходов ( $T = 470.2, 489.4, 509.4$  К). Однако структура PdVi и при 293 К, и при 493 К решена в пр. гр.  $P2_1$ . Полагали, что общий структурный мотив сохраняется, структуры различаются лишь искажением координационных полиэдров палладия и их упаковкой.

Согласно обобщающей работе [6] о фазовом составе системы Pd–Vi соединение PdVi имеет две модификации:  $\alpha$ -PdVi – моноклинную ( $P2_1, a = 7.200, b = 10.660, c = 8.708$  Å,  $\beta = 89.70^\circ$ ),

$\beta$ -PdBi – ромбическую ( $Cmc2_1$ ,  $a = 7.203$ ,  $b = 10.662$ ,  $c = 8.707$  Å).

В настоящей работе представлены исследования соединения PdBi методом монокристаллической дифракции в диапазоне температур 293–573 К. Установлено превращение ромбической структуры  $\beta$ -PdBi (пр. гр.  $Cmc2_1$ ) в более высокосимметричную структуру (пр. гр.  $Cmcm$ ) с изменением параметров ячейки.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

**Синтез.** Кристаллы висмутида палладия PdBi получены из простых элементов, взятых в стехиометрическом соотношении. В качестве реактивов использовали порошкообразный палладий и металлический висмут (чистота элементов не менее 99.95%). Синтез проводили в вакуумированных ( $10^{-4}$  бар) ампулах из кварцевого стекла. На первом этапе ампулу 20 дней выдерживали при 550°C. После этого ампулу с содержимым была закалена и вскрыта. Продукты синтеза перетерли и поместили снова в ампулу из кварцевого стекла, которую вакуумировали, запаляли и поместили в печь для отжига. Отжиг проводили при температуре 450°C в течение 60 дней.

**Растровая электронная микроскопия.** Продукты синтеза исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-5610LV, оснащенного детектором EDS Ultim Max фирмы Oxford Instruments, при ускоряющем напряжении 25 кВ (зерна запечатаны в эпоксидную смолу с углеродным напылением). Провели количественный анализ 30 зерен (накопление спектра в каждой точке в течение 120 с, калибровка с использованием эталона Co). Для Pd и Bi использовали характеристические линии  $L_{\alpha}$ . По полученным данным среднее содержание Pd – 35.13, Bi – 64.87 мас. %; Pd – 51.42, Bi – 48.58 ат. %. Получена эмпирическая формула соединения  $Pd_{1.03}Bi_{0.97}$ .

Также были получены профили, проходящие через зерна (набор 50 точек по заданной линии, каждый профиль собирали в течение 40 мин). Хорошо видно (рис. 1), что зерна имеют однородную структуру и состав.

**Высокотемпературная монокристаллическая дифракция.** Серия высокотемпературных рентгеноструктурных экспериментов для соединения PdBi выполнена на монокристаллическом дифрактометре Rigaku XtaLab Synergy-S, оснащенный высокостабильным микрофокусным источником излучения PhotonJet-S ( $MoK_{\alpha}$ , 50 кВ, 1.0 мА) и высокоскоростным детектором HyPix-6000HE. Получены пять массивов рентгенодифракционных данных при температурах 293(2), 373.0(2), 423.0(5), 473.0(6), 523.0(6), 573.0(6) К. Для предотвращения окисления кристалл помещали в капилляр из кварцевого стекла. Обработка массивов дифракционных данных,

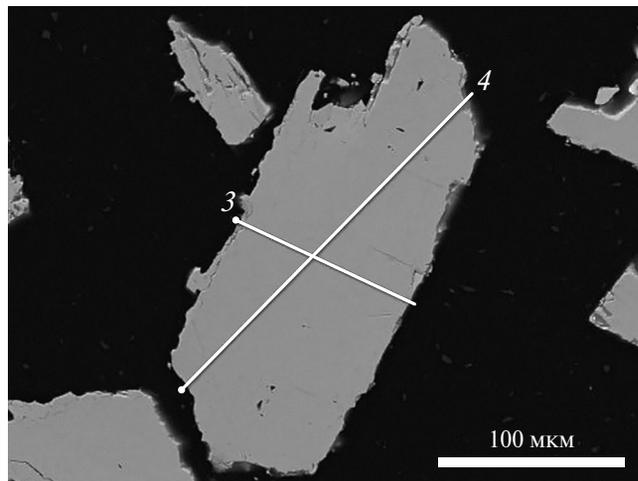


Рис. 1. РЭМ-изображение кристалла PdBi, полученное в режиме детектирования обратно рассеянных электронов.

введение поправок на фактор Лоренца и эффект поляризации, уточнение параметров элементарной ячейки проведены с помощью программного пакета CrysAlis (Rigaku Oxford Diffraction Ltd, 2021) [7]. Эмпирическая поправка на поглощение введена с помощью программы SCALE3 ABSPACK (встроенный алгоритм Rigaku Oxford Diffraction Ltd, 2021). Кристаллические структуры полиморфных модификаций при разных температурах были решены прямыми методами и уточнены в анизотропном приближении с помощью пакета программ SHELXL [8, 9] в рамках программной среды WinGX [10]. Структуры изображены с помощью программного комплекса Diamond, версия 4.6.8. [11].

Высокотемпературные эксперименты показали, что  $\beta$ -модификация PdBi стабильна в диапазоне температур 293–473 К. При дальнейшем нагреве образуется другая модификация PdBi, которая получена впервые. Ее назвали  $\gamma$ -модификацией.

В табл. 1 приведены характеристики рентгенодифракционных экспериментов и результаты уточнения структур полиморфных модификаций PdBi ( $\beta$ - и  $\gamma$ -фазы) при температурах от 293 до 573 К. В табл. 2 представлены координаты атомов, в табл. 3 приведены коэффициенты тепловых колебаний атомов в исследованном диапазоне температур, табл. 4 содержит межатомные расстояния.

Полная информация о структуре соединения PdBi при высоких температурах депонирована в базу данных CCDC (CSD) под номерами 2405999 (293 К), 2406014 (373 К), 2406892 (423 К), 2406625 (473 К), 2406622 (523 К) и 2406623 (573 К) [12].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура  $\beta$ -PdBi (ромбическая, пр. гр.  $Cmc2_1$ ) сохраняется до температуры

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структур полиморфных модификаций PdBi при температурах от 293 до 573 К

Химическая формула	PdBi					
	Ромбическая, $Cmc2_1$ , 16				Ромбическая, $Cmcm$ , 4	
Сингония, пр. гр., $Z$						
$T$ , К	293	373	423	473	523	573
$a, b, c$ , Å	8.7160(3), 7.2031(3), 10.6631(4)	8.7574(5), 7.2216(4), 10.6780(7)	8.7775(6), 7.2297(5), 10.6847(7)	8.8024(7), 7.2240(6), 10.6559(8)	3.6162(3), 10.6446(8), 4.4208(4)	3.6158(5), 10.6288(10), 4.4285(6)
$V$ , Å <sup>3</sup>	669.45(4)	675.30(7)	678.04(8)	677.60(9)	170.17(3)	170.19(4)
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	12.517	12.408	12.358	12.366	12.310	12.308
Дифрактометр	Rigaku XtaLab Synergy-S					
Излучение; $\lambda$ , Å	MoK $\alpha$ ; 0.71073					
Размер кристалла, мм	0.04 × 0.09 × 0.03					
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	115.103	114.107	113.646	113.720	113.205	113.188
Учет поглощения	Полуэмпирический					
$T_{\min}$ , $T_{\max}$						
$\theta_{\max}$ , град	27.423	29.990	27.463	29.975	29.972	29.980
Пределы $h, k, l$	$-11 \leq h \leq 11$ $-9 \leq k \leq 9$ $-13 \leq l \leq 13$	$-11 \leq h \leq 12$ $-10 \leq k \leq 9$ $-15 \leq l \leq 14$	$-11 \leq h \leq 11$ $-9 \leq k \leq 9$ $-13 \leq l \leq 13$	$-12 \leq h \leq 12$ $-9 \leq k \leq 10$ $-14 \leq l \leq 14$	$-4 \leq h \leq 5$ $-14 \leq k \leq 14$ $-5 \leq l \leq 6$	$-4 \leq h \leq 5$ $-14 \leq k \leq 14$ $-6 \leq l \leq 5$
Число отражений: измеренных/ независимых ( $N_1$ )/ с $I > 4\sigma(I)$ ( $N_2$ )	5051/813/793	4324/965/750	3688/787/608	4240/972/630	1069/156/146	941/157/140
Метод уточнения	по $F^2$					
Число уточняемых параметров	45	45	45	45	10	10
$R_{\text{вн}}$ , $R_{\sigma}$	0.1154, 0.0519	0.1108, 0.0881	0.1240, 0.1053	0.1395, 0.1214	0.0611, 0.0360	0.0844, 0.0587
$R1/\omega R2$ по $N_1$	0.0570/ 0.1631	0.0891/ 0.2148	0.0940/ 0.2502	0.1098/ 0.2481	0.0437/ 0.1076	0.0577/ 0.1365
$R1/\omega R2$ по $N_2$	0.0561/ 0.1586	0.0757/ 0.1982	0.0821/ 0.2312	0.0836/ 0.2233	0.0420/ 0.1066	0.0546/ 0.1347
$S$	1.139	1.028	1.136	1.139	1.192	1.174
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ , э/Å <sup>3</sup>	6.346/ -5.660	7.044/ -4.368	7.480/ -5.170	5.606/ -4.800	2.790/ -2.131	4.864/ -3.937

473 К (табл. 1). В структуре имеются три кристаллографически независимые позиции атомов висмута и три независимые позиции атомов палладия (табл. 2, 3). Каждый атом палладия имеет семь ближайших соседей – атомов висмута, координационные полиэдры представляют собой одношапочные октаэдры. В координационных полиэдрах атомов палладия Pd1 и Pd2 длины связей меняются в пределах от 2.855(5) до 3.054(6) и от 2.877(6) до 3.070(7) Å соответственно (табл. 4, рис. 2а). В семивершинниках атомов палладия Pd1 и Pd3 четыре атома висмута (Bi2) образуют экваториальную

плоскость, атомы Bi1 и Bi3 являются апикальными вершинами полиэдра (рис. 2), тогда как в семивершиннике Pd2 в экваториальной плоскости расположены по два атома Bi1 и Bi3, а три атома Bi2 образуют апикальные вершины полиэдра (рис. 2). Координационный полиэдр вокруг атомов Pd3 наиболее сильно искажен: седьмой атом висмута в его ближайшем окружении удален на расстояние 3.275(6) Å (табл. 4).

Полиэдры PdBi<sub>7</sub> объединяются общими ребрами и гранями, образуя трехмерный каркас (рис. 3). В каркасе можно выделить цепочки из связанных

Таблица 2. Координаты атомов в структурах  $\beta$ -PdBi и  $\gamma$ -PdBi в диапазоне температур 293–573 К

Атом	Позиция Уайкова	x	y	z	$U_{eq}, \text{Å}^2$	T, К
$\beta$ -PdBi, пр. гр. $Cmc2_1$						
Bi1	4a	0	0.1218(3)	0.1574(2)	0.032(1)	293
		0	0.121(4)	0.1589(3)	0.033(1)	373
		0	0.1208(5)	0.1573(3)	0.037(2)	423
		0	0.1215(5)	0.1581(3)	0.033(1)	473
Bi2	8b	0.27354	0.8790(2)	0.3710(1)	0.0131(7)	293
		0.2730(2)	0.8782(3)	0.3724(2)	0.0170(6)	373
		0.2720(3)	0.8778(3)	0.3710(2)	0.021(1)	423
		0.2666(3)	0.8765(3)	0.3721(2)	0.0215(8)	473
Bi3	4a	0	0.6363(3)	0.1510(2)	0.0297(9)	293
		0	0.6360(4)	0.1526(3)	0.032(1)	373
		0	0.6348(5)	0.1511(4)	0.033(1)	423
		0	0.6302(5)	0.1526(3)	0.033(1)	473
Pd1	4a	0	0.0913(6)	0.4316(5)	0.014(1)	293
		0	0.0895(7)	0.4315(6)	0.015(1)	373
		0	0.0904(9)	0.4308(8)	0.022(2)	423
		0	0.095(1)	0.4304(8)	0.026(2)	473
Pd2	8b	0.2453(7)	0.3786(7)	0.0992(8)	0.054(2)	293
		0.2445(7)	0.3784(8)	0.0987(9)	0.051(2)	373
		0.2452(8)	0.3772(9)	0.098(1)	0.054(3)	423
		0.2473(6)	0.376(1)	0.099(1)	0.049(3)	473
Pd3	4a	0	0.3308(5)	0.92357(5)	0.0116(1)	293
		0	0.3310(7)	0.9244(6)	0.017(1)	373
		0	0.3330(9)	0.9237(8)	0.021(2)	423
		0	0.341(1)	0.9261(9)	0.028(2)	473
$\gamma$ -PdBi, пр. гр. $Cmcm$						
Bi	4c	0	0.14178(7)	0.75	0.0333(6)	523
		0	0.4152(2)	0.75	0.0488(8)	573
Pd	4c	0	0.14178(7)	0.75	0.0333(6)	523
		0	0.4152(2)	0.75	0.0488(8)	573

общими гранями полиэдров Pd1, Pd2, Pd3. Цепочки распространяются в трех взаимно перпендикулярных направлениях вдоль осей элементарной ячейки структуры.

В кристаллической структуре высокотемпературной  $\gamma$ -модификации PdBi при температурах 523 и 573 К количество независимых позиций атомов сокращается до одной для висмута и одной для палладия (табл. 2, 3). Координационные полиэдры палладия остаются семивершинниками, но становятся более правильными (рис. 4). Все четыре расстояния Pd–Bi в экваториальной плоскости полиэдра становятся одинаковыми – 2.919(5) Å (табл. 5).

Также выравниваются расстояния до двух апикальных, смежных вершин полиэдра – “шапочек” октаэдра (рис. 4а). Это максимально удаленные атомы висмута в полиэдре, длина связи Pd–Bi равна 3.014(2) Å. Противоположная вершина полиэдра расположена на расстоянии 2.911(2) Å. Полиэдры PdBi<sub>7</sub> объединяются в цепочки аналогично модификации  $\beta$ -PdBi (рис. 4б).

Общий мотив структуры сохраняется: в высокотемпературной модификации это тоже каркас из связанных общими ребрами и гранями семивершинников PdBi<sub>7</sub> (рис. 5).

**Таблица 3.** Коэффициенты тепловых колебаний атомов в структурах  $\beta$ -PdBi и  $\gamma$ -PdBi в диапазоне температур 293–573 К

Атом	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$	$T, K$
$\beta$ -PdBi, пр. гр. $Cmc2_1$							
Bi1	0.064(3)	0.013(1)	0.019(2)	0.0001(9)	0	0	293
	0.057(3)	0.020(2)	0.021(2)	−0.001(1)	0	0	373
	0.0633(4)	0.020(2)	0.027(3)	−0.001(1)	0	0	423
	0.0566(3)	0.020(1)	0.022(2)	−0.001(1)	0	0	473
Bi2	0.0050(9)	0.0180(9)	0.0164(9)	0.0006(9)	0.0018(7)	0.0003(4)	293
	0.0106(9)	0.020(1)	0.020(1)	0.0002(9)	0.0016(7)	0.0007(7)	373
	0.014(1)	0.025(1)	0.023(1)	−0.001(1)	0.002(1)	0.0012(8)	423
	0.020(1)	0.025(2)	0.020(1)	−0.001(1)	0.002(1)	0.0002(7)	473
Bi3	0.052(2)	0.014(1)	0.022(2)	0.003(1)	0	0	293
	0.0459(3)	0.021(1)	0.028(2)	0.003(1)	0	0	373
	0.0418(3)	0.024(2)	0.032(3)	0.002(2)	0	0	423
	0.053(3)	0.022(2)	0.026(2)	0.002(1)	0	0	473
Pd1	0.029(3)	0.003(1)	0.009(2)	0.002(1)	0	0	293
	0.018(3)	0.010(2)	0.018(3)	0.003(2)	0	0	373
	0.027(4)	0.018(2)	0.020(3)	0.003(2)	0	0	423
	0.027(4)	0.025(3)	0.026(3)	0.002(3)	0	0	573
Pd2	0.012(2)	0.111(6)	0.037(4)	0.002(2)	−0.001(2)	−0.003(3)	293
	0.027(3)	0.096(6)	0.031(4)	0.003(2)	−0.001(2)	−0.005(3)	373
	0.020(3)	0.102(9)	0.040(6)	0.002(3)	0.001(2)	0.001(4)	423
	0.017(3)	0.101(7)	0.029(4)	0.003(3)	−0.001(1)	0.002(3)	473
Pd3	0.019(2)	0.005(2)	0.010(2)	0.003(2)	0	0	293
	0.016(3)	0.015(2)	0.018(2)	0.003(2)	0	0	373
	0.018(3)	0.022(3)	0.022(3)	0.003(3)	0	0	423
	0.020(4)	0.036(4)	0.029(4)	0.005(3)	0	0	473
$\gamma$ -PdBi, пр. гр. $Cmcm$							
Bi	0.0283(7)	0.0251(7)	0.0466(8)	0	0	0	523
	0.0283(7)	0.0283(7)	0.0466(8)	0	0	0	573
Pd	0.094(2)	0.028(1)	0.024(1)	0	0	0	523
	0.094(2)	0.028(1)	0.024(1)	0	0	0	573

При увеличении температуры от 293 до 423 К расстояния Pd–Bi изменяются неравномерно. Часть расстояний увеличивается, а часть уменьшается. Наибольшему изменению подвергаются расстояния до апикальных вершин Pd–Bi-семивершинников. В наименьшей степени изменяются расстояния в экваториальной плоскости Pd–Bi-семивершинников. На рис. 6 приведено схематическое изображение цепочек из атомов палладия, составляющих основу каркаса из семивершинников палладия, и их изменение в процессе превращения из  $\beta$ -PdBi в  $\gamma$ -PdBi, сопровождающееся изменением длин и углов связей между атомами палладия. В структуре модификации  $\beta$ -PdBi при нормальных условиях расстояния между атомами палладия меняются от 2.8582(1) (Pd1–Pd2)

до 2.8632(1) Å (Pd3–Pd2), а углы – от 96.619(1)° ( $\angle$ Pd2–Pd3–Pd2) до 101.913(1)° ( $\angle$ Pd2–Pd1–Pd2). При повышении температуры до 473 К расстояния Pd–Pd увеличиваются до 8.8669(2) (Pd1–Pd2) и 8.8635(2) Å (Pd3–Pd2). Угол между атомами Pd2–Pd3–Pd2 увеличивается до 98.987(1)°, а между атомами Pd2–Pd1–Pd2 уменьшается до 101.749(1)°. При переходе в высокотемпературную высокосимметричную модификацию  $\gamma$ -PdBi расстояния между атомами палладия уменьшаются до 2.8540(2) Å, а углы между связями – до 101.520(2)°. В результате смещений атомов под воздействием высоких температур в структуре PdBi в результате фазового перехода длины связей Pd–Bi усредняются, координационный полиэдр палладия – одношапочный октаэдр – становится более правильным.

Таблица 4. Межатомные расстояния (Å) в структуре β-PdBi в диапазоне температур 293–473 К

Полиэдр	Лиганды	T, К			
		293	373	423	473
		Длина связи (Å)			
Pd1–Bi <sub>7</sub>	Bi1	2.855(5)	2.865(6)	2.861(9)	2.887(9)
	Bi2	2.905(3) × 2	2.905(3) × 2	2.910(5) × 2	2.895(5) × 2
	Bi1'	2.933(6)	2.920(7)	2.931(9)	2.91(1)
	Bi2'	2.934(3) × 2	2.949(4) × 2	2.955(5) × 2	2.957(6) × 2
	Bi3	3.054(6)	3.084(7)	3.081(9)	3.091(9)
Pd2–Bi <sub>7</sub>	Bi3	2.877(6)	2.899(6)	2.898(7)	2.902(8)
	Bi3'	2.885(6)	2.895(6)	2.903(7)	2.906(8)
	Bi1	2.894(6)	2.908(6)	2.911(7)	2.917(8)
	Bi1'	2.895(6)	2.914(6)	2.917(7)	2.915(8)
	Bi2	2.903(8)	2.93(1)	2.93(1)	2.91(1)
	Bi2'	3.000(7)	2.992(9)	3.01(1)	3.01(1)
	Bi2''	3.070(7)	3.055(9)	3.05(1)	3.03(1)
Pd3–Bi <sub>7</sub>	Bi2	2.878(3) × 2	2.882(3) × 2	2.888(5) × 2	2.881(6) × 2
	Bi1	2.912(5)	2.927(7)	2.927(9)	2.936(9)
	Bi3	2.915(6)	2.912(8)	2.93(1)	2.92(1)
	Bi2''	2.929(3) × 2	2.945(4) × 2	2.949(5) × 2	2.954(6) × 2
	Bi3	3.275(6)	3.285(7)	3.26(1)	3.19(1)

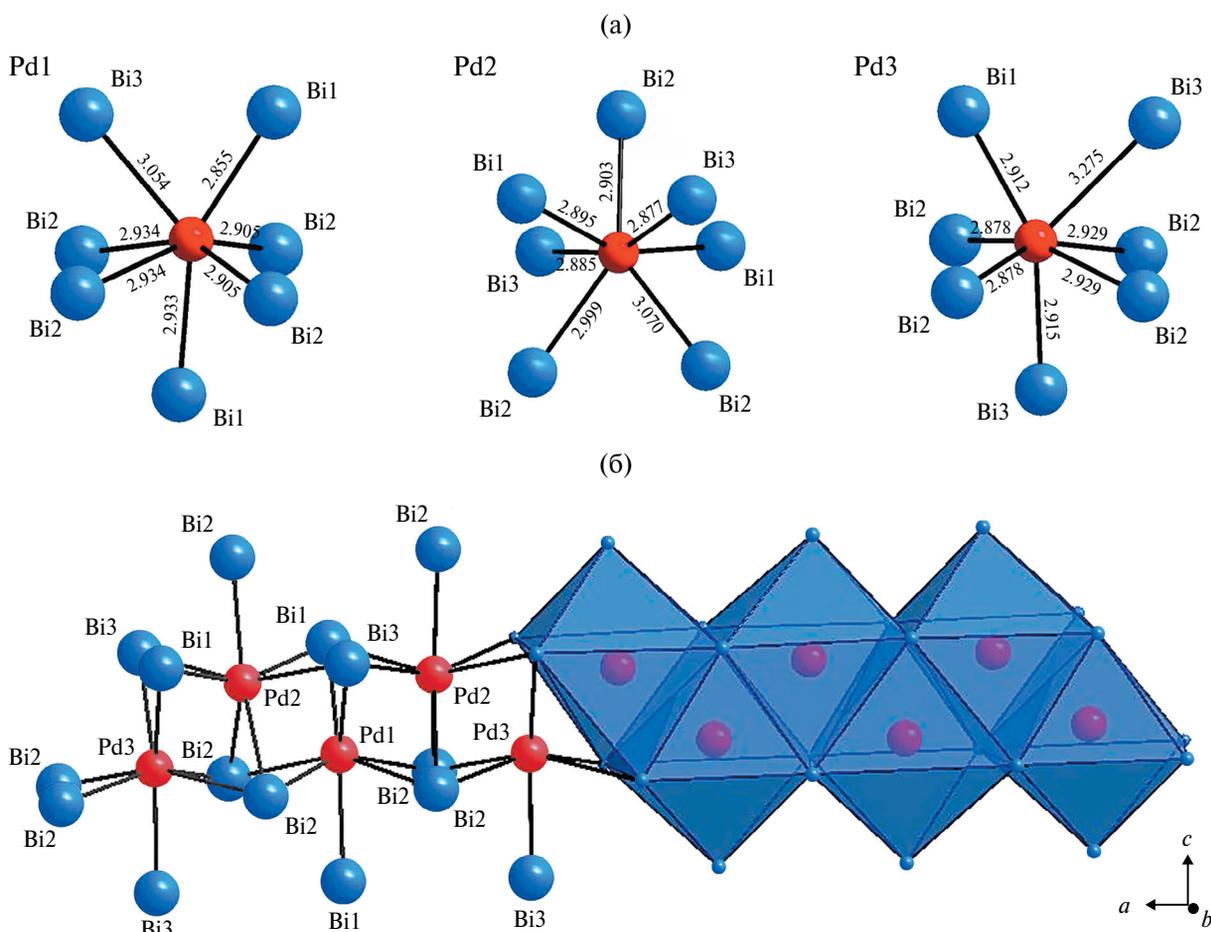


Рис. 2. Координационные полиэдры палладия в структуре β-модификации PdBi.

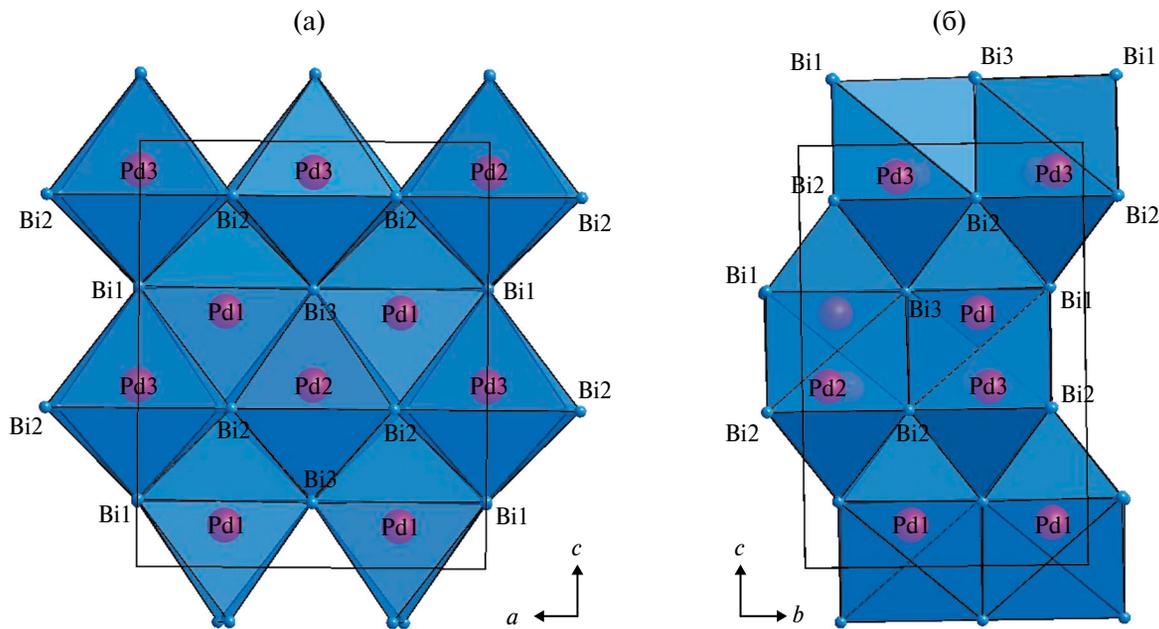


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры  $\beta$ -PdBi на плоскость: а – (101), б – (011).

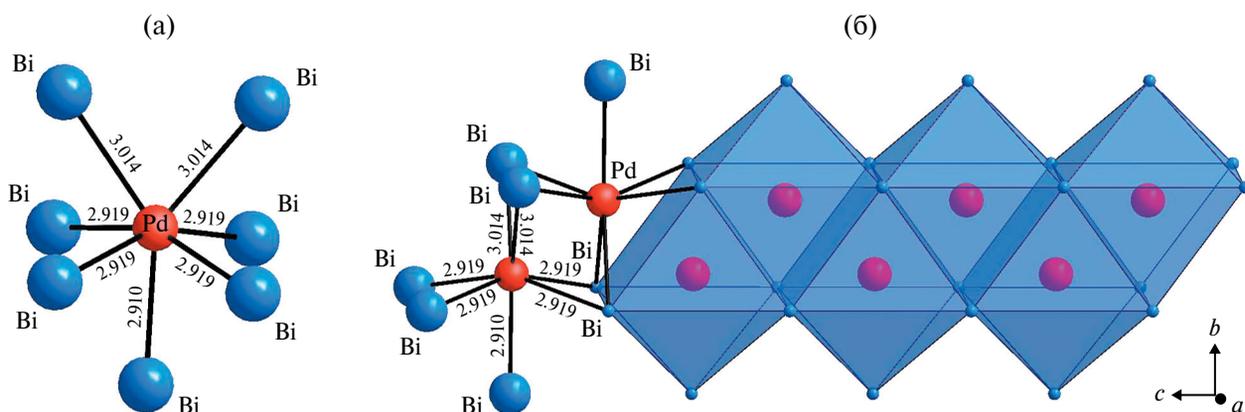


Рис. 4. Координационный полиэдр палладия в структуре  $\gamma$ -модификации PdBi.

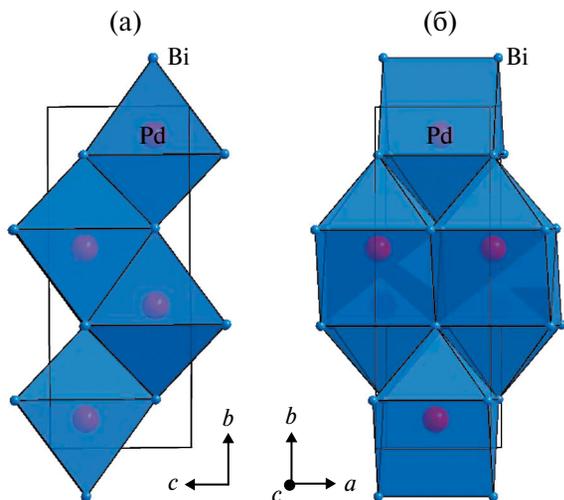


Рис. 5. Проекция кристаллической структуры  $\gamma$ -PdBi на плоскость: а – (101), б – (011).

Таблица 5. Межатомные расстояния в структуре  $\gamma$ -PdBi при температурах 523 и 573 К

Полиэдр	T, K	
	523	573
	Длина связи, Å	
Pd–Bi <sub>7</sub>	2.911(2)	2.906(2)
	2.919(5) × 4	2.922(6) × 4
	3.014(2) × 2	3.012(2) × 2

Параметры элементарной ячейки  $a$  и  $b$  структуры при нагреве увеличиваются, а параметр  $c$  сначала увеличивается, но вблизи температуры фазового перехода уменьшается и после фазового перехода продолжает уменьшаться (табл. 1). Объем структуры при нагреве и в процессе фазового перехода

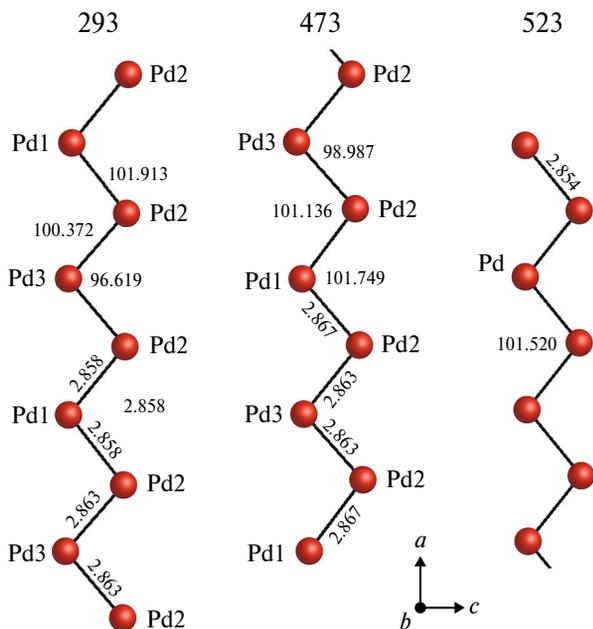


Рис. 6. Схематическое изображение цепочек из атомов палладия в структуре соединения PdVi при разных температурах, изменение длин связей Pd–Pd и углов между ними в процессе превращения β-PdVi (293 и 473 К) в γ-PdVi (573 К).

увеличивается. Элементарные ячейки β- и γ-модификации PdVi связаны матрицей перехода

$$\begin{pmatrix} 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/2 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

В [5] по данным дифференциально-термического анализа зафиксировали три фазовых перехода в соединении PdVi при температурах 470.2, 489.4 и 509.4 К. Однако монокристалльный рентгенодифракционный эксперимент был проведен только один – при  $T = 493$  К – ниже температуры последнего фазового перехода. В настоящей работе выполнены монокристалльные рентгенодифракционные эксперименты при температурах выше третьего фазового перехода – 523 и 573 К. Эти данные позволили определить структуру третьей полиморфной модификации PdVi, которая образуется в результате фазового перехода при  $T = 509.4$  К.

### ВЫВОДЫ

Высокотемпературные эксперименты по изучению устойчивости структуры β-модификации PdVi показали ее стабильность до  $T = 473$  К. В диапазоне температур 473–523 К происходит фазовый переход и образуется высокотемпературная γ-модификация, которая получена и описана впервые. Фазовый переход сопровождается повышением симметрии структуры от  $Cmc2_1$  до  $Cmcm$  и изменением параметров ячейки. Структура γ-PdVi устойчива до  $T = 573$  К.

В обзоре [6] модификациям PdVi присвоены буквенные коды. Модификация α-PdVi моноклинная, пр. гр.  $P2_1$ ,  $a = 7.200$ ,  $b = 10.660$ ,  $c = 8.708$  Å,  $\beta = 89.70^\circ$ . Модификация β-PdVi ромбическая, пр. гр.  $Cmc2_1$ ,  $a = 7.203$ ,  $b = 10.662$ ,  $c = 8.707$  Å. Согласно систематике Н. Okamoto в работе изучено преобразование ромбической модификации β-PdVi под действием высоких температур. В результате получена третья модификация, ранее неизвестная, γ-PdVi: ромбическая, пр. гр.  $Cmcm$ ,  $a = 3.6162$ ,  $b = 10.6446$ ,  $c = 4.4208$  Å.

Синтезировать низкотемпературную моноклинную модификацию α-PdVi в настоящей работе не удалось. Для ее получения, очевидно, требуются более длительные, многомесячные эксперименты по отжигу при низких температурах. Выполнение высокотемпературных рентгенодифракционных экспериментов на образцах α-PdVi, возможно, позволит зафиксировать полный цикл переходов – α-PdVi (моноклинная  $P2_1$ ) → β-PdVi (ромбическая  $Cmc2_1$ ) → γ-PdVi (ромбическая  $Cmcm$ ).

Изученный полиморфный переход β-PdVi (ромбическая  $Cmc2_1$ ) → γ-PdVi (ромбическая  $Cmcm$ ) по структурной классификации полиморфизма М.Дж. Бюркера [13] относится к преобразованию типа смещения, затрагивающему первую координационную сферу (полиморфное превращение I типа по Бюркеру, но термодинамически II рода). Согласно классификации С.К. Филатова и П. Пауфлера [14] полиморфное превращение относится к переходам с деформационным превращением координационных полиэдров.

Тепловое расширение решетки соединения PdVi анизотропно. При нагреве вдоль оси  $c$  элементарной ячейки β-PdVi сначала происходит положительное расширение, которое при температуре вблизи фазового перехода (473 К) меняется на отрицательное, и параметр  $c$  уменьшается. Тепловое расширение вдоль осей  $a$  и  $b$  положительно во всем диапазоне температур от 293 до 573 К. В результате положительное тепловое расширение вдоль двух осей элементарной ячейки компенсирует отрицательное расширение вдоль третьей оси, и объем элементарной ячейки последовательно увеличивается во всем диапазоне нагрева от 293 до 573 К в обеих модификациях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-27-00470). Рентгенодифракционные эксперименты выполнены в РЦ “РДМИ” Научного парка СПбГУ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеевский Н.Е. // ЖЭТФ. 1952. Т. 23. С. 484.
2. Журавлев Н.Н., Жданов Г.С. // ЖЭТФ. 1953. Т. 25. С. 485.

3. Хейкер Д.М., Жданов Г.С., Журавлев Н.Н. // ЖЭТФ. 1953. Т. 25. № 5. С. 621.
4. Bahtt Y.C., Schubert K. // J. Less-Comon. Met. 1979. V. 64. P. P17.  
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(79\)90184-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(79)90184-X)
5. Ионов В.М., Томилин Н.А., Прозоровский А.Е. и др. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 4. С. 829.
6. Okamoto H. // J. Phase Equilibria. 1994. V. 15. № 2. P. 191.  
<https://doi.org/10.1007/BF02646366>
7. Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlisPro Software System, version 41.104a. Rigaku Oxford Diffraction, Yarnton, England, 2021.
8. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
9. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.  
<https://dx.doi.org/10.1107/S2053229614024218>
10. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>
11. Pennington W.T. // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 1028.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889899011486>
12. Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>, <http://www.fizkarlsruhe.de>
13. Бюргер М.Дж. // Кристаллография. 1971. Т. 16. С. 1084.
14. Филатов С.К., Пауфлер П. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2019. Т. 148. № 5. С. 1.

## THE CRYSTAL STRUCTURES OF PDBI MODIFICATIONS FROM IN-SITU HIGH-TEMPERATURE SINGLE-CRYSTAL X-RAY DIFFRACTION

O. V. Karimova<sup>a,\*</sup>, A. A. Zolotarev<sup>b</sup>, A. A. Mezhueva<sup>a</sup>, L. A. Ivanova<sup>a</sup>, D. A. Chareev<sup>c,d,e</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits RAS, Moscow, Russia*

<sup>b</sup>*Institute of Earth Sciences, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*

<sup>c</sup>*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Moscow region, Chernogolovka, Russia*

<sup>d</sup>*Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*

<sup>e</sup>*Dubna State University, Moscow region, Dubna, Russia*

\*E-mail: [oxana.karimova@gmail.com](mailto:oxana.karimova@gmail.com)

**Abstract.** The transformation of PdBi compound at high temperatures was studied using *in-situ* high-temperature single-crystal X-ray diffraction. The new data about crystal structure of high temperature PdBi modification is obtained. The structure of PdBi at  $T = 293, 373, 423$  and  $473$  K, is orthorhombic, space group  $Cmc2_1$ , unit cell parameters:  $a = 8.7160(3)$ ,  $b = 7.2031(3)$ ,  $c = 10.6631(4)$  Å,  $V = 669.45(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 16$  (293 K). Upon further heating, a phase transition to the high-temperature modification occurs. The structure of PdBi at  $T = 523$  and  $573$  K was solved in orthorhombic space group  $Cmcm$ ,  $a = 3.6162(3)$ ,  $b = 10.6446(8)$ ,  $c = 4.4208(4)$  Å,  $V = 170.17(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  (523 K).