

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Чареева Полина Владимировна

**Фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te в температурном
интервале 350-550°C и зарядовое состояние Pt в бинарных
соединениях**

1.6.4. – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
Российской академии наук (ИГЕМ РАН).

- Научный руководитель** – **Тагиров Борис Робертович**
доктор геолого-минералогических наук
- Официальные оппоненты** – **Поляков Вениамин Борисович**
доктор химических наук, ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН), лаборатория изотопной геохимии и геохронологии, главный научный сотрудник
- Бычков Андрей Юрьевич**
доктор геолого-минералогических наук, доцент, профессор РАН, ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, заведующий кафедрой
- Морозов Игорь Викторович**
доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра неорганической химии, профессор

Защита диссертации состоится «30» мая 2025г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.016.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, ГЗ МГУ, геологический факультет, аудитория 415.

E-mail: msu.04.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3345>

Автореферат разослан «23» апреля 2025г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.016.5,
доктор химических наук, профессор



Е.Л. Белоконева

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Платина относится к стратегическим и критическим элементам и находит широкое применение в высокотехнологических отраслях промышленности: в автомобилестроении, в химической промышленности (в том числе в качестве мембран для получения сверхчистого водорода для водородной энергетики), в нефтепереработке, при производстве стекла, в электронной и электротехнической промышленности и др. (Rao et al., 2000; Saguru et al., 2018). Платина входит в состав различных функциональных материалов, а многие из ее соединений проявляют сверхпроводящие свойства и свойства топологических изоляторов (Huo, 2018; Xu et al., 2016; Yan et al., 2017; McGuire et al., 2022).

Несмотря на низкое кларковое число Pt, на Земле происходят процессы, приводящие к ее концентрированию и образованию крупных и суперкрупных месторождений. Большинство месторождений Pt, как и других платиноидов, имеет магматический генезис. В рудах этих месторождений Pt встречается в самородном виде, в виде соединений с другими переходными металлами (Cu, Fe, Hg, Ni, Ag), постпереходными металлами (Bi, Pb, Sn), металлоидами (Sb, As, Te) и неметаллами (Se, S), а также в рассеянной форме в других минералах – концентраторах Pt (например пирите, пирротине, пентландите) (Додин и др., 2011). При этом в присутствии полуметаллов Pt склонна к образованию дискретных фаз с As, Sb, Te и Bi (Cawthorn et al., 2002; Barkov et al., 2002; Godel et al., 2007; Holwell and McDonald, 2007; McDonald, 2008; Helmy and Botcharnikov, 2020), что уменьшает ее вхождение в сульфидные минералы (Gervilla et al., 1998; Hutchinson and McDonald, 2008; Helmy and Botcharnikov, 2020).

Достаточно распространенными собственными минералами Pt являются ее теллуриды и висмутиды, в которых наряду с взаимным замещением Bi и Te часто присутствует примесь Pd. Содержание (Pt,Pd)-висмутотеллуридов на месторождениях Бушвельдского комплекса и Великой Дайки составляет от 10 до 60% от общего содержания элементов платиновой группы (ЭПГ) в первичных ЭПГ-содержащих рудах (Cabri et al., 2022). Повышенное внимание к висмутотеллуридам Pt отражается большим количеством работ, направленных на поиск и исследование парагенезисов с их участием. Например, в работе (Viljoen et al., 2015) изучались природные

висмутотеллуриды Pt, составы которых лежали на линии мончеит (PtTe_2) - масловит (PtBiTe). В работе Harney and Merkle (1990) отражены объединенные литературные данные по составам природных висмутотеллуридов Pt, часть из которых ложилась на линию мончеит - инсизваит (PtTe_2 - PtBi_2). Спиридонов и др. (2015) обнаружили в рудах Норильских месторождений в Красноярском крае пластины мончеита, обросшие зональными кристаллами масловита и инсизваита (и геверсита PtSb_2). Недавно открытый минерал митрофановит Pt_3Te_4 был обнаружен в рудах Панских тундр (Кольский полуостров) в сростках с мончеитом (Subbotin et al., 2019).

Несмотря на большой объем имеющейся информации по составу природных висмутотеллуридов Pt, фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te до сих пор неизвестны (Vymazalová and Chareev, 2018). Недостающую информацию можно получить, изучая фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te в искусственно заданных условиях. Экспериментальные сведения о границах устойчивости (термическая стабильность, область гомогенности) фаз и фазовых отношениях между ними позволят прогнозировать стабильные минералы и минеральные комплексы в естественных условиях и лучше понимать условия их образования. Кроме того, информацию о фазовых отношениях в системе Pt-Bi-Te можно использовать для разработки новых методик получения крупнокристаллических фаз, в том числе представляющих интерес для физиков, технологов, геологов и кристаллографов.

Помимо вопросов, касающихся собственных минералов Pt, не менее актуальны вопросы формы нахождения «рассеянной» Pt. Еще в 1931 г. супруги Ноддак, занимавшиеся анализом различных минералов на предмет содержания Re, провели более 1600 анализов, попутно определяя содержание платиновых металлов, по результатам чего стало понятно, что большое количество различных силикатов, селенидов и других минералов, особенно сульфидных, содержат металлы платиновой группы (Noddack and Noddack, 1931). Несмотря на то, что содержание «рассеянной» Pt в рудообразующих сульфидах, например, в пирите или пирротине, может достигать сотен ppm (Oberthür et al., 1997; Zaccarini et al., 2014, Filimonova et al., 2019), конкретная форма нахождения «рассеянной» Pt (что это – твердый раствор, наночастицы и т.д.) в минерале-матрице часто остается неизвестной. Знание формы нахождения Pt необходимо для понимания физико-химических условий рудообразования и усовершенствования технологии переработки руды.

Предположить форму нахождения примесной Pt можно на основе данных о ее зарядовом состоянии. Такая информация может быть получена методом рентгеновской спектроскопии поглощения (X-Ray Absorption Spectroscopy, XAS), который широко используется при изучении атомной структуры ближнего порядка и зарядовых свойств атомов в различного рода соединениях. Информация, содержащаяся в ближней области спектра XAS – XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure, окологкраевая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения), отражает плотность незанятых электронных состояний валентных орбиталей поглощающего атома. Сравнивая XANES спектр исследуемого образца с таковыми для образцов-стандартов, можно определить степень окисления поглощающего атома (в частности Pt), однако извлечение информации о конкретной величине заряда поглощающего атома из спектра XANES напрямую затруднено или вовсе невозможно, в связи с чем необходимо комбинировать экспериментально полученные данные с теоретическими данными квантово-химических вычислений.

Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы является установление фазовых отношений в системе Pt-Bi-Te в температурном интервале 350-550°C, разработка методических аспектов роста кристаллов дихалькогенидов Pt и изучение зарядовых свойств Pt в зависимости от атомного окружения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтез фаз и фазовых ассоциаций;
2. Проведение рентгеноспектрального микроанализа и порошковой рентгеновской дифрактометрии;
3. Построение изотермических сечений фазовой диаграммы системы Pt-Bi-Te при 350, 450 и 550°C;
4. Получение фаз, входящих в систему Pt-Bi-Te в крупнокристаллической форме;
5. Регистрация рентгеновских спектров поглощения Pt в бинарных соединениях с халькогенами, пниктогенами и некоторыми экономически значимыми металлами (Ga, In, Sn) и вычисление парциального атомного заряда Pt методами квантовой химии;

6. Выявление корреляций между парциальным атомным зарядом Pt и основными параметрами XANES спектра, а также установление закономерностей заполнения валентных электронных орбиталей Pt;

7. Определение парциального атомного заряда Pt в синтетическом Pt-содержащем аналоге пирита по найденным корреляциям.

Научная новизна работы

Впервые установлены фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te в температурном интервале 350-550°C (давление собственного пара). Раствор-расплавным методом получены пригодные для проведения физических и кристаллографических исследований кристаллы высоко- и низкозамещенного твердого раствора ss-PtTe₂ и беспримесного PtTe₂. Установлены закономерности изменения зарядового состояния и электронной плотности валентных орбиталей Pt в зависимости от химического состава бинарных соединений. Найденны корреляции между парциальным атомным зарядом Pt и основными параметрами XANES области рентгеновского спектра поглощения и определен заряд Pt в кристаллах синтетического аналога Pt-содержащего пирита на их основе.

Практическое значение

Информация о фазовых отношениях в системе Pt-Bi-Te необходима для понимания и прогнозирования парагенезисов известных в природе и потенциально новых висмутотеллуридов Pt. Полученные кристаллы этих соединений – синтетические аналоги минералов системы Pt-Bi-Te – могут быть использованы для изучения кристаллографических, термодинамических и физических свойств.

Количественное описание влияния зарядового состояния Pt на параметры XANES спектра позволит простым эмпирическим путем определять парциальный заряд Pt как в ее собственных минералах или синтетических фазах, так и в случаях, когда Pt находится в «рассеянной» форме в каком-либо минерале-хозяине. Известный парциальный атомный заряд примесной Pt, в свою очередь, облегчит определение формы нахождения Pt. Установленные закономерности изменения заряда Pt и электронной плотности на валентных орбиталях металла позволят прогнозировать свойства новых функциональных материалов.

Фактический материал и методы исследования

Приведенные результаты основаны на экспериментальных, аналитических и теоретических работах, выполненных в лаборатории геохимии ИГЕМ РАН, лаборатории электрохимии, термодинамики и физики минералов ИЭМ РАН (г. Черноголовка) и НИЦ «Курчатовский институт» (Москва).

Было проведено 192 эксперимента по изучению фазовых отношений, 18 образцов получены для изучения зарядовых свойств Pt. Общий фазовый состав каждого образца определялся методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (РФА), а локальный химический состав фаз – методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Зарядовые свойства Pt изучались на ее модельных соединениях, для каждого из которых регистрировался рентгеновский спектр поглощения (XAS) в трехкратной повторности на Курчатовском источнике синхротронного излучения "КИСИ-Курчатов" и проводились квантово-химические вычисления в программе QUANTUM ESPRESSO с использованием вычислительных ресурсов Федерального центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт». Обработка рентгеновских спектров поглощения осуществлялась в программе Athena программного пакета IFFEFIT. Всего было зарегистрировано и обработано 58 спектров XAS.

Личный вклад автора

Автор принимала участие в синтезе порошковых и крупнокристаллических образцов платиновых фаз и их ассоциаций, обрабатывала результаты РСМА и РФА. Автор производила квантово-химические вычисления, обрабатывала данные рентгеновской спектроскопии поглощения и совместно с коллегами интерпретировала полученные результаты. Автор лично строила фазовые диаграммы и планировала эксперименты по их изучению. Автор принимала участие в обсуждении результатов проведенных исследований, представляла полученные данные на конференциях и готовила материалы к публикации.

Апробация работы

По результатам исследований опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, отраженных в списке *Web of Science*. Основные положения и результаты исследования были представлены на всероссийских и международных конференциях, в том числе «*13th International Platinum Symposium*» (Polokwane, South Africa, 2018); «*Физическая и аналитическая химия природных и техногенных систем, новые технологии и материалы – Ходаковские чтения*» (2019, 2021); «*Новое в познании процессов рудообразования*» (2017, 2018, 2019); «*Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле*» (2018); «*15th Biennial SGA Meeting, Life with Ore Deposits on Earth*» (Glasgow, Scotland, UK, 2019); «*Породо-, минерало- и рудообразование*»: достижения и перспективы исследований» (2020); «*Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии*» (2024); *XV Всероссийская школа молодых ученых «экспериментальная минералогия, петрология и геохимия*» (2024); *Международный форум природоподобных технологий – Курчатовский форум «Исследования с применением синхротронного излучения, нейтронов и электронов*» (2024).

Защищаемые положения

1. В системе Pt-Bi-Te в температурном интервале 350-550°C существуют семь бинарных платиносодержащих фаз, растворяющих третий компонент: ss-PtTe₂, ss-Pt₂Te₃, ss-Pt₃Te₄, ss-PtTe, ss-Pt₂Bi₃, ss-PtBi₂, ss-PtBi, тройных фаз не существует. Добавление Te понижает температуру эвтектоидного распада Pt₂Bi₃ более чем на 200°C: при температуре 550°C фаза ss-Pt₂Bi₃ стабильна при содержании Te от ~2 до ~15 ат.%, при 450°C – от 7 до 10 ат.%, при 350°C – при ~11-12 ат.%. При понижении температуры от 550 к 350°C фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te меняются за счет роста числа стабильных теллуридов Bi, уменьшения полей расплавов Bi и Te и изменения областей гомогенности бинарных платиносодержащих фаз.

2. Метод испарения растворителя (Te) позволяет получать кристаллы PtTe₂ и ss-PtTe₂ с низким содержанием Bi (менее 1 ат.%). Методом перекристаллизации в жидком Bi в стационарном температурном градиенте можно получать кристаллы ss-PtTe₂ с высоким содержанием Bi (более 38 ат.%).

3. Парциальный атомный заряд Pt в бинарных соединениях увеличивается с ростом электроотрицательности лиганда, что выражается в закономерном изменении

спектральных особенностей рентгеновских спектров поглощения – положении края поглощения, интенсивности и площади белой линии. При росте числа электронодонорных лигандов (Te, Sn, Ga, In) интенсивность и площадь белой линии Pt L_3 -края поглощения увеличивается, т.е. уменьшается электронная плотность на d -орбиталях, что противоречит правилу электроотрицательности. Уменьшение электронной плотности на d -орбиталях компенсируется ее сопряжённым увеличением на гибридных sp -орбиталях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа объемом 150 страниц состоит из оглавления, введения, трех глав, выводов, благодарностей, списка цитируемой литературы, состоящего из 165 наименований, публикаций автора по теме диссертационного исследования и 4 приложений. Основная часть работы занимает 109 страниц и содержит 12 таблиц и 69 рисунков, нумерация таблиц и рисунков сквозная. В приложениях находятся 18 таблиц и 18 рисунков.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю Б.Р. Тагирову за помощь на всех этапах работы. Автор крайне признательна А.Л. Тригубу (НИЦ «Курчатовский институт») за обучение основам метода XAS и квантово-химическим расчётам, совместную экспериментальную работу на источнике синхротронного излучения и вычислительную работу, постоянные консультации и помощь в интерпретации полученных результатов; А. Вымазаловой (Чешская геологическая служба, Чехия) за помощь и поддержку при изучении фазовых диаграмм, Е.Г. Осадчему (ИЭМ РАН) за предоставление печей для получения образцов; А.Ф. Лагутиной и И.Г. Пузановой (ИЭМ РАН) за помощь в синтезе платиновых фаз; А.Н. Некрасову (ИЭМ РАН) и Е.В. Ковальчук (ИГЕМ РАН) за проведение РСМА измерений; А.А. Межуевой (ИГЕМ РАН), М.С. Никольскому (ИГЕМ РАН), А.С. Улановой (ИГЕМ РАН) и Г.В. Кирюхиной (ГФ МГУ) за проведение РФА анализа образцов систем Pt-Bi-Te и Pt-Pd-Bi-Te и помощь в расшифровке результатов порошковой рентгеновской дифрактометрии; О.Н. Филимоновой (Европейский источник синхротронного излучения, Франция) за консультации по обработке результатов XAS экспериментов; В.Д. Бровченко (ИГЕМ

РАН) за консультации и помощь в поиске литературы по геохимии платины; М. Абдель-Хафизу (Уппсальский университет, Швеция) за изучение кристаллов дителлурида платины методом ARPES, Н.А. Полотнянко (Ун-т. «Дубна») и А.В. Тюрину (ИОНХ РАН) за измерения теплоемкости PtTe_2 .

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (20-35-70049 стабильность, 16-05-00938а) и Гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-2394.2022.1.5.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель исследований, показана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе «Фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te в температурном интервале $350-550^\circ\text{C}$ » проведен обзор литературных данных по фазовым диаграммам бинарных систем Pt-Bi , Pt-Te и Bi-Te , составу природных висмутотеллуридов Pt ; приведены сведения о минералах данной системы.

За литературными данными следует описание «сухого» способа получения фазовых ассоциаций и используемые аналитические методы исследования (метод рентгеноспектрального микроанализа – РСМА – и метод порошковой рентгеновской дифрактометрии – РФА). Все образцы были получены методом «сухого» синтеза, который основан на протекании твердофазных реакций при повышенной температуре в герметичных реакционных сосудах. Для синтеза образцов использовались простые вещества (Pt , Bi и Te) чистотой не менее 99 мас.%, а в качестве реакционных сосудов выступали ампулы из кварцевого стекла. Вакуумированные и запаянные в пламени кислородно-газовой горелки ампулы с шихтой отжигались в трубчатых печах сопротивления при 350, 450 и 550°C в течение 3-12 месяцев (в зависимости от состава шихты и температуры синтеза) с однократным промежуточным перетиранием. После отжига продукты взаимодействия закаливали в холодной воде. Измерения локального химического состава образцов проводились на отполированных и затем напыленных тонким слоем графита (для создания электропроводного слоя) эпоксидных шашках либо на цифровом растровом электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN Vega II XMU с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 450/XT (20 кВ), либо на комбинированном электронно-зондовом микроанализаторе (РСМА) JEOL JXA-8200, оснащенный пятью волновыми дисперсионными спектрометрами, в режиме с

дисперсией по длине волны. Фазовый состав образцов определялся методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (РФА) либо на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/Max2200 (излучение $\text{CuK}\alpha$, 40кВ, 20мА, шаг 0.02°), либо на настольном рентгеновском дифрактометре AXRD фирмы Proto Manufacturing (излучение $\text{CoK}\alpha$, 30кВ, 20мА). Для расшифровки данных порошковой рентгеновской дифрактометрии использовались следующие карточки: PCD #2040823 (BiTe), PCD #1250706 (Bi_2Te_3), PDF #22-0115 (Bi_4Te_5), PCD #1301613 (PtBi), PCD #1237363 ($\beta\text{-PtBi}_2$), PCD #1051080 ($\gamma\text{-PtBi}_2$), PCD #1404527 (PtTe_2), PCD #1251020 (Pt_2Te_3), PCD #1247208 (Pt_3Te_4), PCD #1251019 (PtTe). Для идентификации фазы Pt_2Bi_3 использовалась порошковая дифрактограмма синтетического образца, полученного А.А. Межуевой.

За методической частью следуют *результаты и их обсуждение*. В *результатах и их обсуждении* рассматриваются построенные изотермические сечения фазовой диаграммы системы Pt-Bi-Te при 350, 450 и 550°C, представленные на рис. 1-2. В системе Pt-Bi-Te в температурном интервале 350-550°C обнаружены следующие бинарные фазы: (1) Ребро Pt-Te: PtTe_2 , PtTe , Pt_3Te_4 и Pt_2Te_3 ; (2) Ребро Pt-Bi: PtBi , Pt_2Bi_3 (только при ненулевом содержании Te) и PtBi_2 ; (3) Ребро Bi-Te: $\text{Bi}_{62.5}\text{Te}_{37.5}$, $\text{Bi}_{60}\text{Te}_{40}$, Bi_4Te_3 , $\text{Bi}_{56}\text{Te}_{44}$, $\text{Bi}_{55}\text{Te}_{45}$, $\text{Bi}_{54}\text{Te}_{46}$, BiTe , $\text{Bi}_{48}\text{Te}_{52}$, Bi_6Te_7 , $\text{Bi}_{46}\text{Te}_{54}$, Bi_4Te_5 , Bi_2Te_3 . Тройные фазы не обнаружены. Вместо синтетического аналога минерала масловита PtBiTe , при заданных условиях эксперимента и целевом содержании компонентов, стабилизируется фаза переменного состава (твердый раствор с замещением Te на Bi) со структурой, схожей со структурой чистого дителлурида Pt – синтетического аналога мончеита PtTe_2 (Evstigneeva et al., 2018; Чареева и др., 2024).

Обнаруженные теллуриды Pt стабильны во всем температурном интервале и хорошо растворяют в себе Bi, образуя твердые растворы с разной степенью замещения (дифракционные картины всех твердых растворов практически идентичны таковым для их беспримесных аналогов). Здесь и далее химические формулы твердых растворов будут обозначены с приставкой ss- (например, ss- PtTe_2). Твердый раствор ss- PtTe_2 имеет наибольшую область гомогенности среди всех твердых растворов системы: максимальное содержание Bi достигает 50 и 56 ат.% при 450 и 550°C соответственно (Evstigneeva et al., 2019).

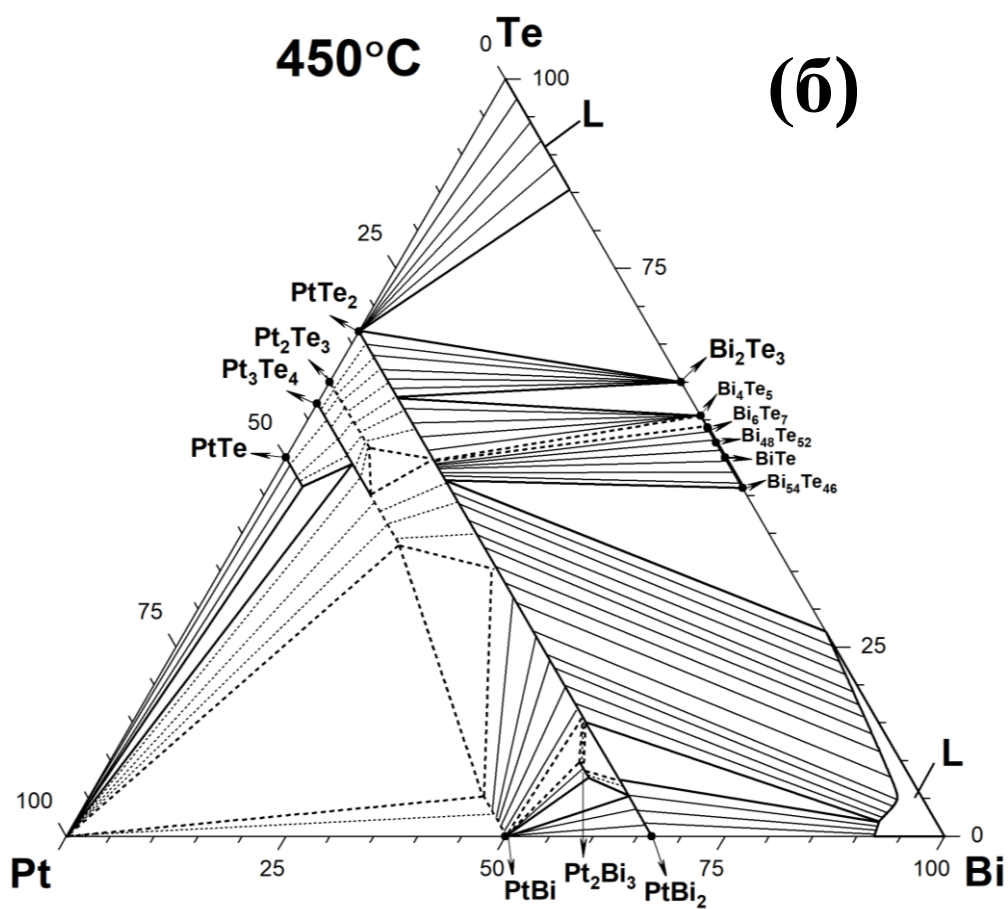
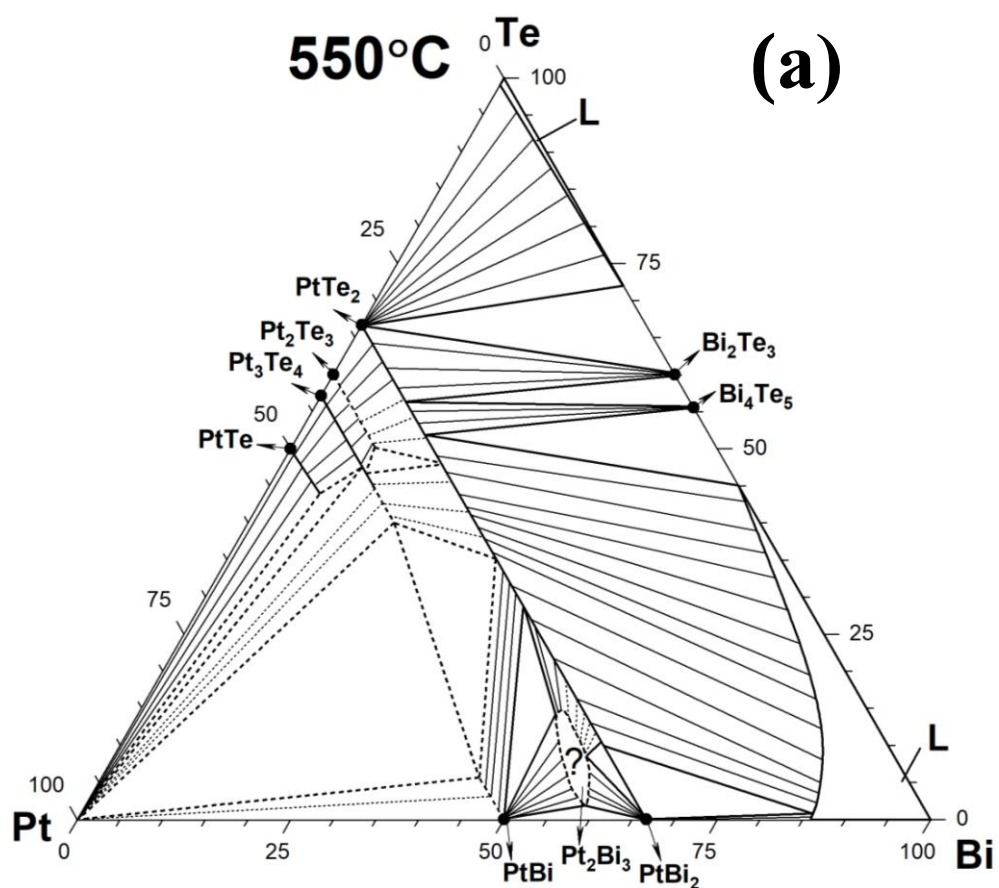


Рисунок 1. Изотермические сечения системы Pt-Bi-Te при (а) 550 и (б) 450°C. Пунктиром показаны экспериментально не подтвержденные равновесия.

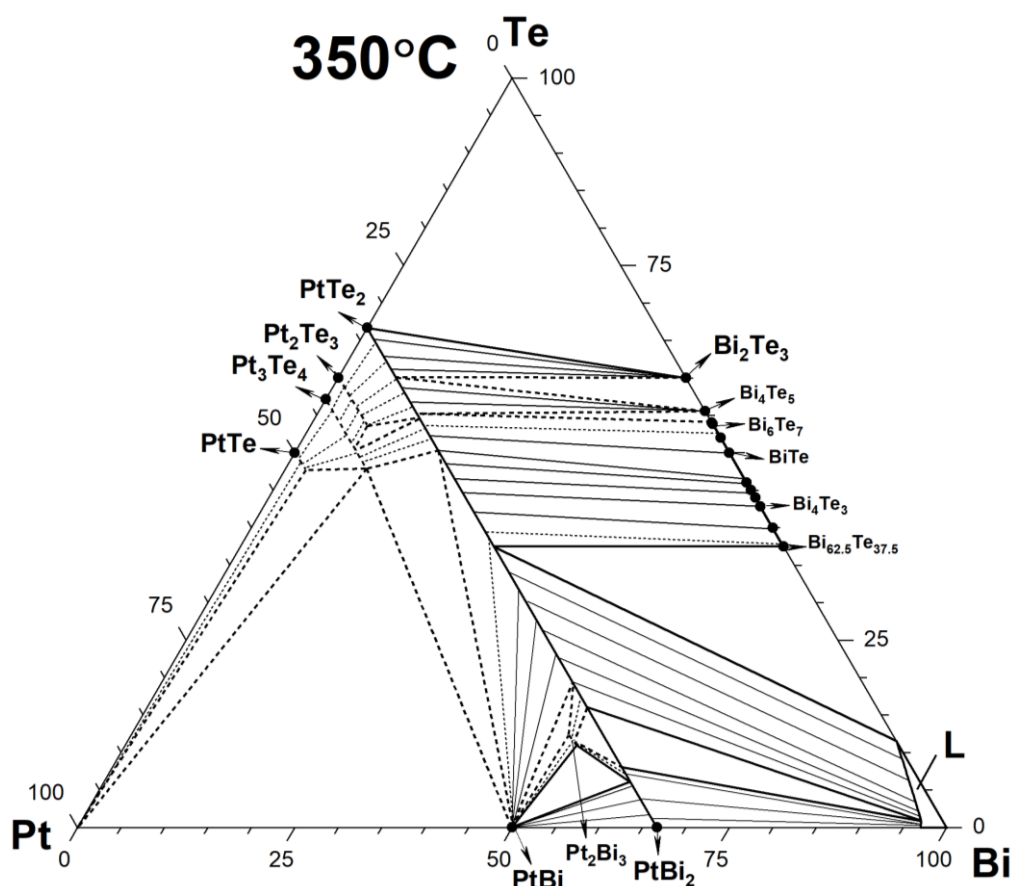


Рисунок 2. Изотермическое сечение системы Pt-Bi-Te при 350°C. Пунктиром показаны экспериментально не подтвержденные равновесия.

Растворимость третьего компонента в висмутидах Pt зависит от температуры и, по-видимому, полиморфной модификации. Фаза PtBi_2 при 550°C не растворяет Te и существует в γ -модификации. По литературным данным $\gamma \rightarrow \beta$ полиморфный переход чистой фазы PtBi_2 осуществляется при 420°C. Как показано в работе Межуевой и др. (2023), изоморфное вхождение Te в кристаллическую решетку PtBi_2 увеличивает температуру $\gamma \rightarrow \beta$ полиморфного перехода ss- PtBi_2 до ~523°C. Полученные в этой работе данные согласуются с данными Межуевой и др. (2023). При понижении температуры до 450°C, фаза PtBi_2 переходит в β -модификацию и начинает растворять Te, образуя твердый раствор ss- PtBi_2 . Максимальное содержание Te в ss- PtBi_2 составляет 7 ат.% при 450°C и 8 ат.% при 350°C. Добавление третьего компонента приводит к стабилизации Te-содержащей фазы Pt_2Bi_3 (ss- Pt_2Bi_3) во всем исследуемом температурном интервале, хотя ее чистый аналог, согласно литературным данным, существует в интервале 570-685°C. При этом содержание Te в ss- Pt_2Bi_3 должно составлять от ~2 до ~15 ат.% при 550°C, от ~7 до ~10 ат.% – при 450°C и около 10-12 ат.% – при 350°C.

По мере понижения температуры от 550 к 350°С сужается область устойчивости расплава Bi и увеличивается количество стабильных теллуридов Bi. Это вызывает изменение фазовых отношений в богатой Bi области сечения: на месте трехфазного равновесия $\text{Bi}_4\text{Te}_5 - \text{ss-PtTe}_2 - \text{Bi(L)}$ появляются равновесия $\text{Bi}_{54}\text{Te}_{46} - \text{ss-PtTe}_2 - \text{Bi(L)}$ (при 450°С) или $\text{Bi}_{62.5}\text{Te}_{37.5} - \text{ss-PtTe}_2 - \text{Bi(L)}$ (при 350°С) и $\text{Bi}_4\text{Te}_5 - \text{ss-PtTe}_2 - \text{Bi}_{46}\text{Te}_{54}$ (при 350 и 450°С) (Чареева и др., 2024). Кроме того, с понижением температуры происходит смещение областей трехфазных равновесий $\text{ss-PtBi} - \text{ss-Pt}_2\text{Bi}_3 - \text{ss-PtBi}_2$ и $\text{ss-PtBi}_2 - \text{ss-Pt}_2\text{Bi}_3 - \text{ss-PtTe}_2$ и становится заметной область двухфазного равновесия $\text{ss-PtBi} - \text{ss-PtBi}_2$.

На рис. 3 представлено полученное изотермическое сечение фазовой диаграммы Pt-Bi-Te для 450°С с нанесенными на него данными по составу природных образцов теллуридов, висмутидов и висмутотеллуридов Pt.

Полученные экспериментальные данные не во всем согласуются с природными данными по двум причинам:

1) Минералы, химический состав которых находится в области, отмеченной зелёным пунктиром, авторы приведенных работ, за исключением работы Служеникина и Криволицкой (2015), относят к масловиту PtBiTe , который, согласно данным Коваленкера и др. (1979) кристаллизуется в кубической сингонии. Однако эта область составов, исходя из полученных нами экспериментальных данных, соответствует фазе ss-PtTe_2 , структура которой схожа со структурой мончеита PtTe_2 (гексагональная сингония). Поскольку кристаллическая структура масловита до настоящего времени достоверно не расшифрована, а большая часть образований, отнесенных к масловиту, рентгенографически не изучалась, возникает вопрос о правильности идентификации найденных минералов;

2) В работах Служеникина и Криволицкой (2015), Li and Naldrett (1973), Cabri and Laflamme (1976) был обнаружен инсизваит PtBi_2 с высоким содержанием Te – выходящим за границы экспериментально установленной области гомогенности ss-PtBi_2 (эта область показана красной линией на рис. 3). По нашим данным, в синтетическую фазу ss-PtBi_2 может входить не более 8 ат.% Te. Таким образом, составы Li and Naldrett (1973) и Cabri and Laflamme (1976) попадают на экспериментально установленную область двухфазного равновесия $\text{ss-PtTe}_2 - \text{ss-PtBi}_2$, а составы Служеникина и Криволицкой (2015) – на область ss-PtTe_2 .

Рентгенографические данные, подтверждающие, что найденные зерна являются инсизваитом, есть только для образцов из работы Cabri and Laflamme (1976). Важно, что образцы из этих работ содержат не только Pt, Bi и Te, но и примеси Sb, Pd и Sn: в работе Служеникина и Криволицкой (2015) образцы содержали до 23 ат.% Te, до 5 ат.% Sb и 8 ат.% Pd (в одном образце); в работе Li and Naldrett (1993) содержание Te достигало 14 ат.%, Sn – около 1 ат.%, а Pd – до 4 ат.%; в работе Cabri and Laflamme (1976) зерна инсизваита содержали до 14 ат.% Te, до 4 ат.% Sb и до 2 ат.% Sn. Таким образом, описанное несоответствие можно связать со стабилизирующим влиянием примесных компонентов (Sb, Sn, Pd), но только при условии, что найденные зерна являются именно инсизваитом (в двух работах из трех рентгенографические методы не применялись), а не высокозамещенным мончеитом или структурой распада.

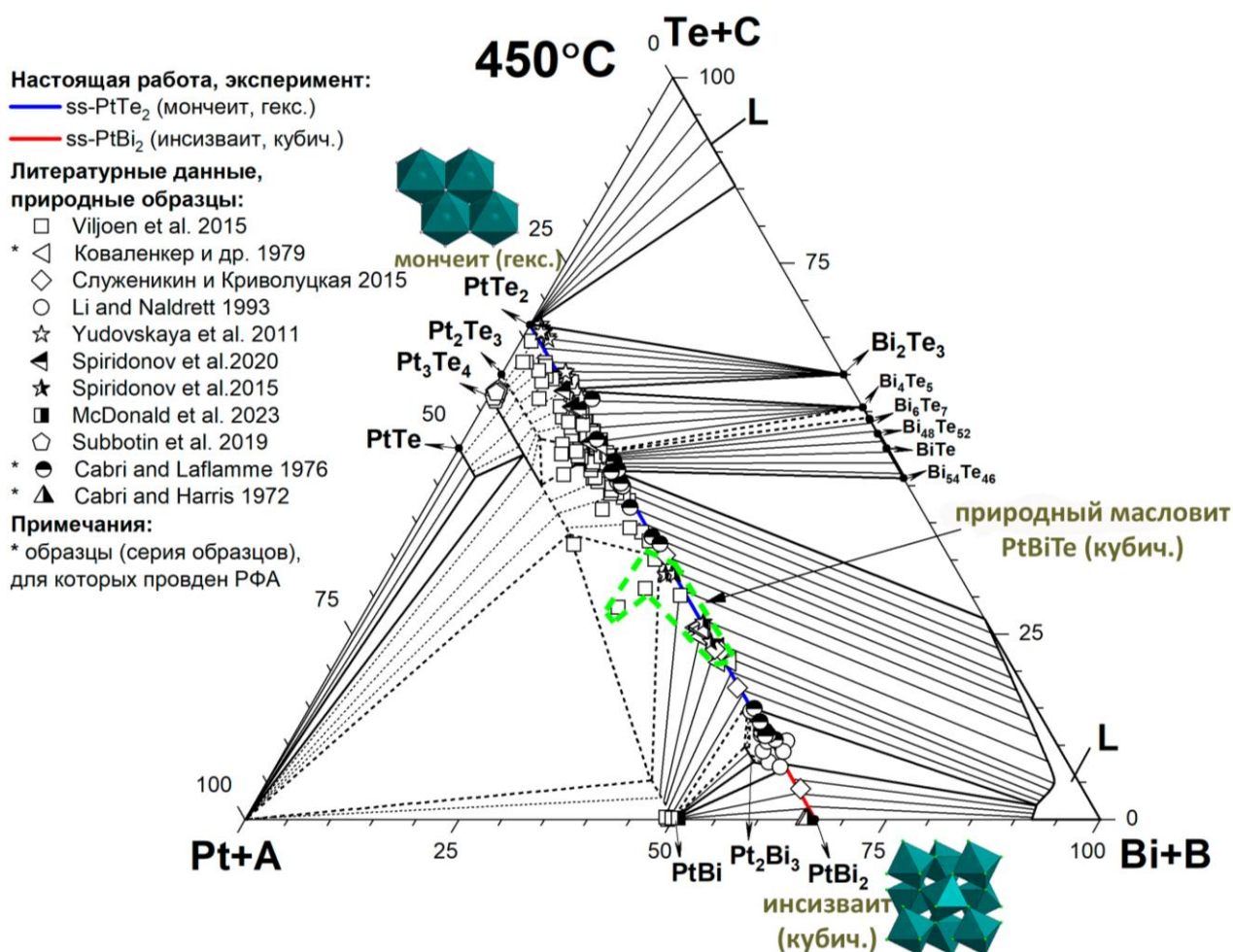


Рисунок 3. Изотермическое сечение системы Pt-Bi-Te при 450°C с нанесенными данными по составу природных висмутотеллуридов Pt. Пунктиром показаны экспериментально не подтвержденные равновесия. A = Ru, Rh, Au, Ag, Fe, Ni, Cu, Zn; B = As, Sb, Pb, Sn, Se, S.

Поскольку в рамках изучения системы Pt-Bi-Te фазу PtBiTe со структурой масловита получить не удалось, а в природных образцах масловита часто

присутствует примесь Pd и, кроме того, рентгенографически масловит очень схож с инсизваитом $PtBi_2$ и майчнеритом $PdBiTe$ (Коваленкер и др., 1979), для решения вопроса о влиянии Pd на стабилизацию масловита и возможностей формирования твердого раствора $PdBiTe$ - $PtBiTe$ - $PtBi_2$ были синтезированы 14 образцов из системы Pt-Pd-Bi-Te при температурах 350 и 450°C. Полученные результаты рассматривались в рамках квазитройного среза $PdTe_2$ - $PtTe_2$ - $PtBi_2$ - $PdBi_2$.

Результаты проведенных экспериментов оказались неоднозначны и сложны в интерпретации. Ни один из образцов не получился однофазным. Кроме того, в области, богатой Pd и Bi, система перестает быть квазитройной, т.к. в этих условиях в трехкомпонентной системе Pd-Bi-Te в равновесии находится бинарная ассоциация $PdTe$ - Bi вместо ассоциации α - $PdBi_2$ - $PdTe_2$ (или α - $PdBi_2$ - $PdBiTe$; Чареева и др., 2024). Вследствие этого, в некоторых образцах (чаще при 450°C) встречались структуры распада, состоящие из чистого Bi и фазы α - $PdBi_2$. Как при 350°C, так и при 450°C в области возможных составов масловита, границы которого были взяты из работы Коваленкера и др. (1979), наблюдались ассоциации синтетических аналогов майчнерита и мончеита, мончеита и инсизваита или мончеита и фрудита (α - $PdBi_2$). Исходя из полученных данных, можно предположить, что либо 1) природный масловит на самом деле не отдельный минеральный вид, а насыщенная Te (и Pd) разновидность инсизваита ($PtBi_2$), либо 2) стабилизация масловита происходит в других физико-химических условиях (например, в условиях повышенного давления или пониженной температуры).

Во второй главе *«Получение кристаллов платиновых фаз»* описываются несколько вариаций раствор-расплавного метода получения кристаллов, методики и результаты по росту кристаллов высокозамещенного и низкозамещенного твердого раствора ss - $PtTe_2$, а также кристаллов беспримесной фазы $PtTe_2$. Электронные изображения полученных кристаллов представлены на рис. 4.

Для получения кристаллов ss - $PtTe_2$ в качестве ростовой среды использовались жидкие Bi и Te. Так, для получения кристаллов ss - $PtTe_2$ с высокой степенью замещения (38 ат.% Bi) использовался жидкий Bi, шихта находилась при температуре 420°C, рост кристаллов происходил при температуре 378°C.

Для получения кристаллов $PtTe_2$ без Bi или с его содержанием не более 1 ат.% наиболее удобным оказался метод испарения Te, т.к. в результате получались

кристаллы уже очищенные от растворителя, а выход продукта был близок к 100%. Для получения кристаллов использовался сосуд из кварцевого стекла в форме бумеранга (для предотвращения возвращения растворителя в систему). Сосуд находился в температурном градиенте, горячая часть содержала расплав Te, насыщенный Pt (или Pt и Bi). Температура горячего конца составляла 700°C, холодного – 590°C. Теллур постепенно испарялся в более холодную часть реакционного сосуда, тем временем в горячей части создавались условия пересыщения, в результате чего росли кристаллы дителлурида Pt (с Bi или без него).

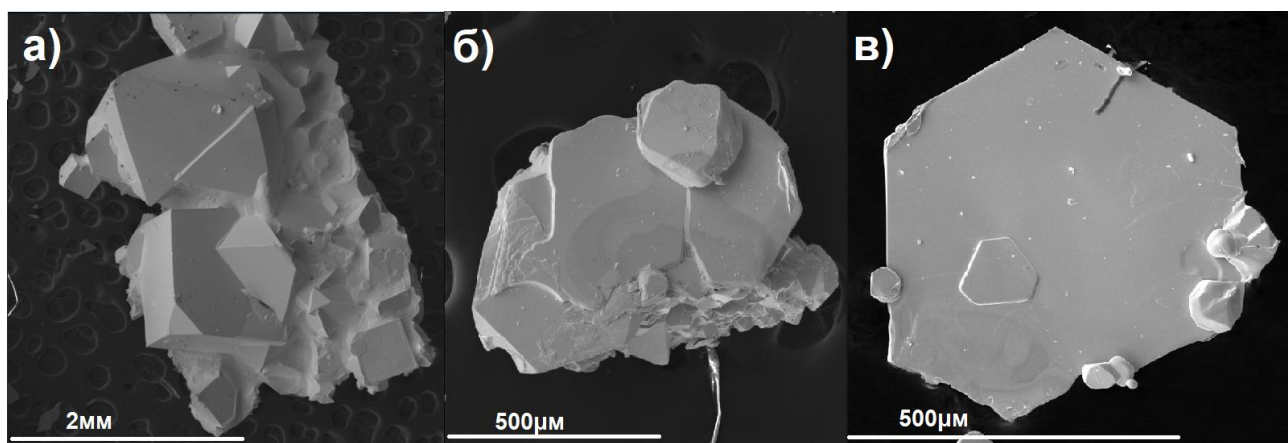


Рисунок 4. Электронное изображение полученных кристаллов в режиме вторичных электронов: а) высокозамещенного ss-PtTe₂ (состав в ат. %: Pt_{32,0±0,2}Bi_{38,2±3,7}Te_{29,8±5,0}) в расплаве Bi, б) низкозамещенного ss-PtTe₂, в) беспримесного PtTe₂.

Для полученных кристаллов беспримесного дителлурида Pt, методом дифракции низкоэнергетических электронов (LEED) была подтверждена совершенная (1x1) гексагональная структура без каких-либо поверхностных загрязнений. Качество полученных кристаллов беспримесного PtTe₂ позволило измерить теплоемкость и исследовать зонную структуру методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES).

В третьей главе «Зарядовое состояние платины», путём комбинации методов рентгеновской спектроскопии поглощения и квантово-химических вычислений, определено зарядовое состояние Pt в ее бинарных соединениях и его влияние на параметры XANES спектра (энергия края поглощения (E_0) и белой линии (E_{WL}), площадь (S_{WL}) и высота (I_{WL}) белой линии). Вначале описываются методические аспекты получения модельных соединений и их первичной аттестации, параметры съемки XAS спектров и процесса обработки области XANES, особенности DFT

расчетов электронной структуры модельных фаз и методы расчета парциального атомного заряда Pt. После этого обсуждаются полученные результаты.

В качестве модельных соединений использовались 21 платиновые фазы, 18 из которых были предварительно получены методом «сухого» синтеза. Все модельные соединения были условно поделены на 6 групп: (1) дихалькогениды $PtChal_2$: PtO_2 , PtS_2 , $PtSe_2$, $PtTe_2$; (2) дипниктиды $PtPn_2$: $PtAs_2$, $PtSb_2$ и $PtBi_2$; (3) интерметаллиды Pt_xSn_y : $PtSn$, Pt_2Sn_3 и $PtSn_2$; (4) интерметаллиды Pt_xGa_y : $PtGa$, Pt_2Ga_3 , Pt_5Ga_3 и Pt_3Ga_7 ; (5) интерметаллиды Pt_xIn_y : $PtIn$, Pt_2In_3 и Pt_3In_7 ; (6) *Other*: $PtTe$, PtS , K_2PtCl_4 и Pt . В группах $PtChal_2$ и $PtPn_2$ соединения отличаются типом лиганда при сохранении стехиометрии, а в группах Pt_xSn_y , Pt_xGa_y и Pt_xIn_y отличительной чертой является соотношение лиганд/Pt ($n(L)/n(Pt)$) при сохранении типа лиганда.

Путем квантово-химических расчетов были выявлены общие тенденции между парциальным зарядом Pt и электроотрицательностью (ЭО) лиганда. Связь парциального атомного заряда Pt с ЭО лиганда показана на рис. 5а.

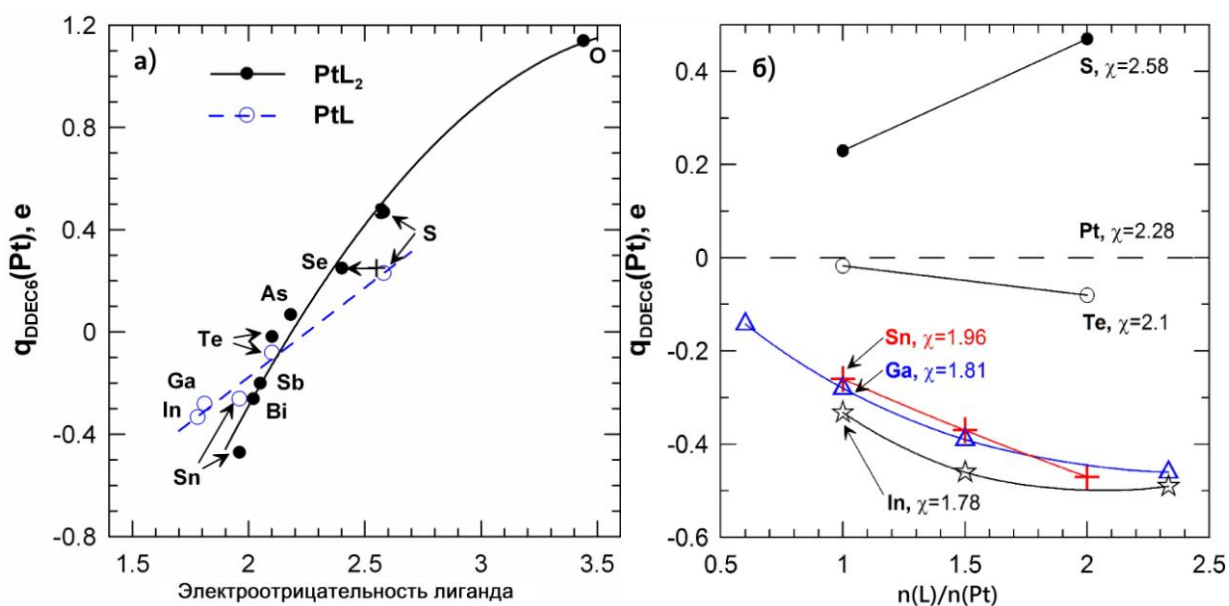


Рисунок 5. Парциальный атомный заряд DDEC6 Pt как а) функция электроотрицательности (по Полингу) лиганда для соединений с общей формулой PtL_2 и PtL , б) функция отношения числа атомов лиганда к числу атомов Pt ($n(L)/n(Pt)$) для соединений PtS_y , $PtTe_y$, Pt_xSn_y , Pt_xGa_y и Pt_xIn_y . Символы соответствуют расчетным значениям, линии – аппроксимирующим функциям. На рисунке а) величина электроотрицательности Se была изменена с 2.55 (крест, Cotton and Wilkinson, 1972) до 2.4 (круг, Pauling, 1960). Уравнение для PtL : $q_{DDEC6}(Pt) = 0.70 \cdot \chi - 1.58$. Уравнение для PtL_2 : $q_{DDEC6}(Pt) = -5.41 + 3.47 \cdot \chi - 0.46 \cdot \chi^2$. На рисунке б) для каждой группы соединений указан тип лиганда и соответствующая ему электроотрицательность χ .

Все исследованные соединения следуют общей тенденции увеличения парциального заряда Pt с увеличением ЭО лиганда. Увеличение угла наклона тренда

PtL_2 по сравнению с PtL вызвано более эффективным переносом заряда к Pt или от Pt с увеличением количества лигандов – доноров электронов ($q(Pt) < 0$) или акцепторов ($q(Pt) > 0$).

На рис. 5б видно, что характер влияния отношения лиганд/Pt на зарядовое состояние Pt зависит от ЭО лиганда. Для преимущественно ковалентного связывания (ЭО Pt и лиганда близки) наклон слабо зависит от количества лигандов (случай $PtTe_y$). Для лигандов – акцепторов электронов ($\chi(L) > \chi(Pt)$) общая валентная электронная плотность смещается от Pt в сторону лигандов, а наклон зависимости $q(Pt)$ от $n(L)/n(Pt)$ положительный (случай PtS_y). Когда $\chi(L) < \chi(Pt)$, наклон отрицательный, поскольку большее количество лигандов – доноров электронов дает больше валентных электронов, локализованных на Pt (случай интерметаллических соединений).

Анализ парциальных атомных зарядов показывает общие тенденции зарядового состояния Pt в зависимости от химического состава соединения. Детали распределения электронной плотности можно получить из результатов рентгеновской спектроскопии поглощения. В ходе работы были зарегистрированы спектры на Pt $L_{1,2,3}$ -краях поглощения. Эти края поглощения связаны с $2s \rightarrow 6p$ (Pt L_1 - край) и $2p \rightarrow 5d$ (Pt $L_{2,3}$ - края) электронными переходами. Соответственно, параметры снятых спектров – интенсивность и площадь белой линии связаны с плотностью $5d$ - и гибридных $6sp$ - состояний Pt. В рамках данной работы решалась проблема по выявлению эмпирических корреляций между параметрами Pt $L_{1,2,3}$ - спектров поглощения, рассчитанными парциальными атомными зарядами Pt и ЭО лиганда.

На рис. 6 показаны данные по интенсивности белой линии на Pt $L_{1,2,3}$ -краях поглощения для всех модельных фаз.

В группах $PtChal_2$ и $PtPn_2$ интенсивность белой линии на всех краях поглощения увеличивается с увеличением ЭО лиганда. Это «нормальное» поведение спектральных особенностей, поскольку оно подразумевает увеличение количества вакансий на валентных $5d$ и $6p$ орбиталях Pt с увеличением ЭО лиганда. Группы интерметаллидов Pt_xSn_y , Pt_xGa_y , Pt_xIn_y демонстрируют аномальное поведение: интенсивность белой линии на Pt $L_{2,3}$ -краях (количество вакансий (дырок) на d -орбиталях) увеличивается с увеличением количества лигандов – доноров электронов. Как видно на рис. 6, в группах интерметаллидов Pt_xSn_y и Pt_xGa_y увеличение

интенсивности белой линии на Pt $L_{2,3}$ -краях (переходы в $5d$ -состояния) сопровождается уменьшением интенсивности белой линии L_1 -края (переходы в $6p$ -состояния). Следовательно, увеличение полной электронной плотности в позиции Pt может наблюдаться за счёт роста электронной плотности на гибридных $6sp$ орбиталях (L_1 -край поглощения), сопряжённой с её снижением на $5d$ орбиталях ($L_{2,3}$ -края поглощения). Аналогичная ситуация наблюдалась в сплавах Au-Cu (Kuhn and Sham, 1994).

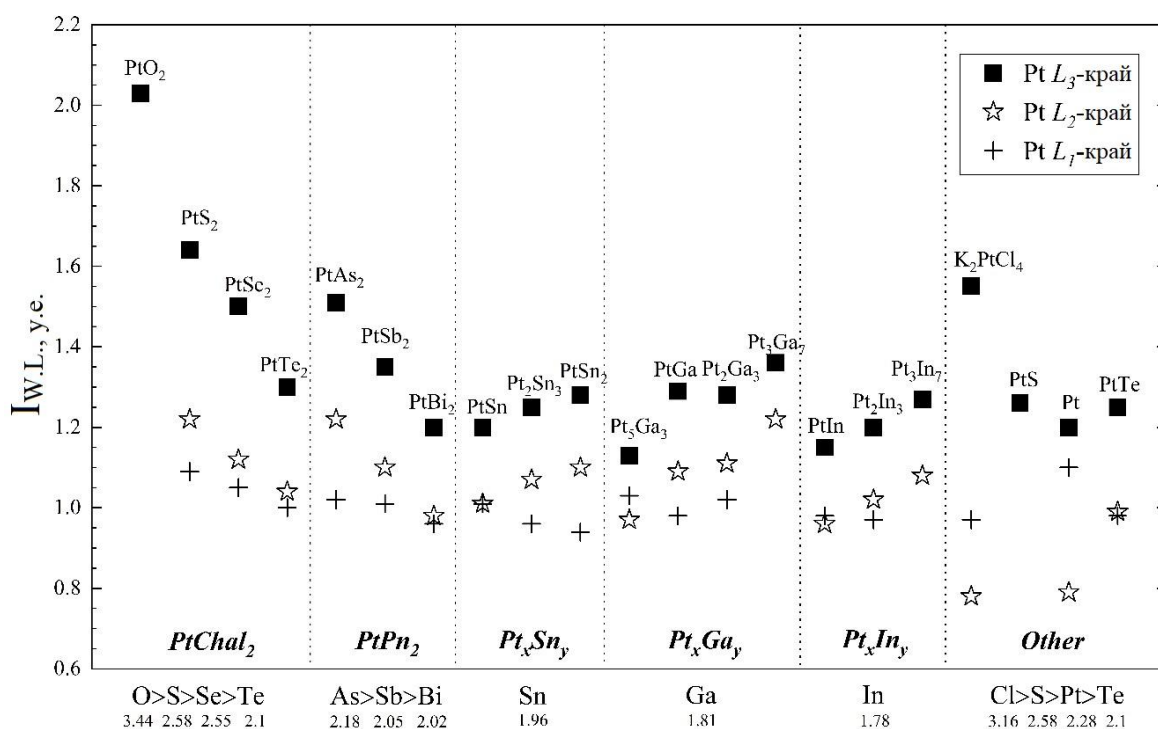


Рисунок 6. Нормализованная интенсивность белой линии для Pt $L_{1,2,3}$ - краев поглощения. ЭО лигандов указана под рисунком.

По установленным корреляциям между парциальным атомным зарядом Pt в $PtChal_2$ и параметрами XANES спектров (S_{WL} и I_{WL}) был определен заряд Pt в кристаллах синтетического Pt-содержащего пирита (рис. 7), спектр которого взят из работы Filimonova et al. (2019). Результаты дополнительно проведенных DFT расчетов геометрии Pt-содержащего пирита, приведенные в табл. 1, хорошо согласуются с результатами EXAFS-анализа (из Filimonova et al. (2019)). Заряд DDEC6 Pt в моделируемой структуре пирита составляет +0.43 е, что согласуется с экспериментальными данными.

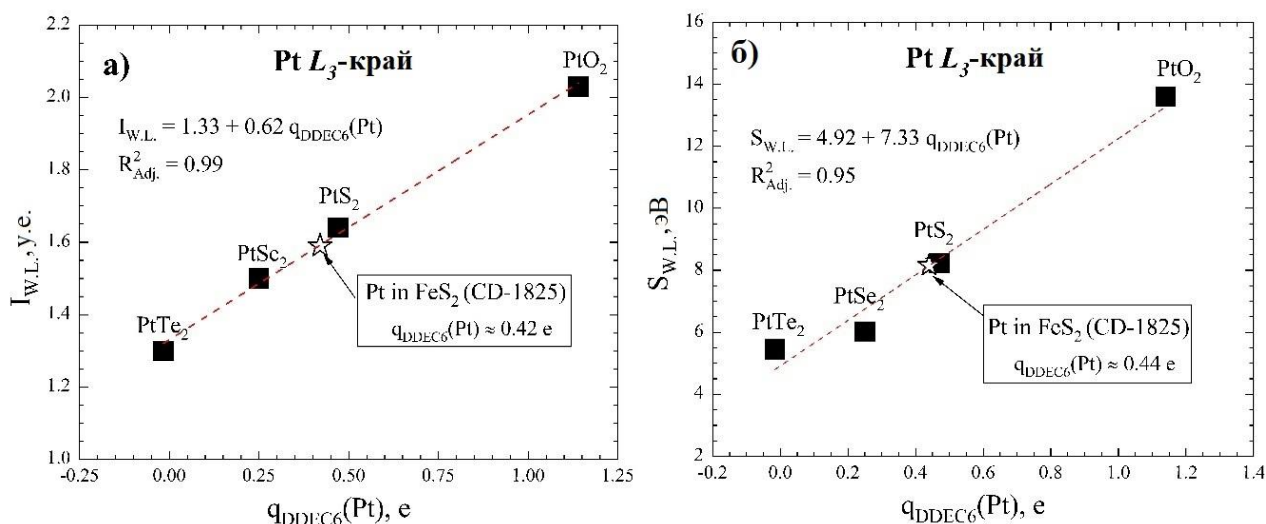


Рисунок 7. График, показывающий рассчитанный заряд DDEC6 Pt в Pt-содержащем пирите (звезда) с использованием полученной линейной корреляции между интенсивностью белой линии (а), площадью (б) и зарядом DDEC6 Pt для группы *PtChal*₂.

Полученные результаты подтверждают заключение Filimonova et al. (2019) о том, что состояние «невидимой» Pt в пирите может отличаться от PtS₂. Согласно результатам расчетов методом DFT (табл. 1) и корреляциям, полученным для дихалькогенидов (рис. 7), парциальный заряд Pt в PtS₂ (+0.47 е) отличается от парциального заряда Pt в твердом растворе пирита (+0.43 е). Эта небольшая, но заметная разница, находящаяся за пределами погрешности метода, означает, что локальные атомные окружения Pt в PtS₂ и пирите неэквивалентны.

Таблица 1. Результаты определения зарядового состояния атомов в чистом и Pt-содержащем пирите

	Параметры суперячейки		Длина связи (R), Å			Заряд DDEC6 Pt
	a, Å	α, °	M-S (N=6) M=Fe, Pt	M-S (N=8)	M-Fe (N=12)	
FeS ₂						
PDF-4+ 2018, #00- 042-1340	10.8358	90	2.2644	3.4463 и 3.6132 (N=6 и 2)	3.8310	-
DFT	10.8126	90	2.2532	3.463 и 3.575 (N=6 и 2)	3.823	+0.16 (Fe) -0.08 (S)
Pt-содержащий FeS ₂						
DFT	10.8283	90	2.387	3.501 и 3.571 (N=6 и 2), средн. ¹ – 3.519	3.830 и 3.842 (N=6 и 6), средн. ¹ – 3.836	+0.43 (Pt) +0.18 (Fe) -0.11 (S)
Данные EXAFS анализа ²	-	-	2.35±0.01	3.47±0.08	3.81±0.02	+0.42 (Pt, I _{W.L.}) +0.44 (Pt, S _{W.L.})

¹ средн. = усредненная величина по двум координационным сферам;

² Данные EXAFS анализа взяты из работы Filimonova et al. (2019). Парциальный атомный заряд Pt определен из корреляций между интенсивностью (I_{W.L.}) и площадью (S_{W.L.}) белой линии и зарядом Pt в группе *PtChal*₂ (рис. 7).

Выводы

1. В рамках работы были изучены фазовые отношения в системе Pt-Bi-Te в температурном интервале 350-550°C, показаны границы устойчивости бинарных соединений и показано отсутствие тройных соединений. Добавление Te понижает температуру эвтектоидного распада фазы Pt_2Bi_3 более чем на 200°C. По мере понижения температуры от 550 к 350°C фаза ss-PtBi₂ претерпевает $\gamma \leftrightarrow \beta$ полиморфный переход и начинает растворять Te, а область гомогенности фазы ss-Pt₂Bi₃ становится уже. Вследствие этого происходит смещение областей трехфазных равновесий ss-PtBi – ss-Pt₂Bi₃ – ss-PtBi₂ и ss-PtBi₂ – ss-Pt₂Bi₃ – ss-PtTe₂ и становится заметной область двухфазного равновесия ss-PtBi – ss-PtBi₂. Кроме того, с понижением температуры уменьшается доля расплава Bi и увеличивается количество стабильных теллуридов висмута, за счет чего в богатой Bi области сечения меняются фазовые отношения: уходит трехфазное равновесие Bi_4Te_5 – ss-PtTe₂ – Bi(L) и появляются равновесия $Bi_{54}Te_{46}$ – ss-PtTe₂ – Bi(L) (при 450°C) или $Bi_{62.5}Te_{37.5}$ – ss-PtTe₂ – Bi(L) (при 350°C) и Bi_4Te_5 – ss-PtTe₂ – $Bi_{46}Te_{54}$ (при 350 и 450°C).

2. Попытки получения фазы PtBiTe со структурой масловита в рамках изучения трехкомпонентной системы Pt-Bi-Te не увенчались успехом. Фаза, химический состав которой соответствовал таковому для масловита, имела структуру, схожую со структурой мончеита PtTe₂. Добавление в систему Pd не оказало стабилизирующего влияния на образование фазы со структурой масловита. Вероятно, это связано с тем, что природный масловит стабилизируется другими физико-химическими условиями системы (например, повышенным давлением или пониженной температурой), либо на самом деле масловит является не отдельным минеральным видом, а насыщенной Te (и Pd) разновидностью инсизвайта (PtBi₂).

3. На основании изученных фазовых отношений разработаны методики получения кристаллов PtTe₂, легированных Bi. Показано, что испарением Te можно получить кристаллы беспримесного PtTe₂ и содержащего до 1 ат.% Bi, а переносом в жидком Bi в условиях стационарного температурного градиента можно получить кристаллы состава $Pt_{32.0 \pm 0.2}Bi_{38.2 \pm 3.7}Te_{29.8 \pm 5.0}$.

4. Комбинацией квантово-химических расчетов парциального заряда Pt (методы QTAIM и DDEC6) и анализа спектров XANES бинарных соединений с халькогенами, пниктогенами и некоторыми металлами изучено зарядовое состояние

Pt и его влияние на параметры XANES спектра. Квантово-химические расчеты были использованы для выявления общих тенденций между парциальным зарядом Pt и ЭО лиганда. Анализ спектральных особенностей XANES позволил определить влияние типа лиганда и стехиометрии соединения на перенос заряда между электронными оболочками. Парциальный заряд Pt увеличивается с увеличением ЭО лиганда, но наклон корреляционных линий зависит от стехиометрии фазы: парциальный заряд Pt резко возрастает с ростом ЭО лиганда для соединений с формулой PtL_2 и слабее для соединений PtL . Спектроскопия XANES показала, что количество $5d$ ($L_{2,3}$ - края поглощения) и $6p$ (L_1 - край) электронов в позиции Pt уменьшается с увеличением ЭО лиганда в группах халькогенов и пниктогенов, что согласуется с правилом ЭО. Однако изменения параметров белой линии на краю Pt L_3 - в зависимости от стехиометрии вещества в ряде случаев следуют тенденции, противоположной правилу ЭО. Во всех исследованных соединениях увеличение количества атомов лиганда, приходящихся на атом Pt, приводило к увеличению интенсивности и площади белой линии. Эти изменения указывают на увеличение количества вакансий d -оболочки с увеличением количества лигандов, в том числе лигандов – доноров электронов (Te, Sn, Ga, In), для которых ожидается обратная тенденция. Эти результаты можно объяснить моделью компенсации заряда (например, Watson, 1971; Kuhn and Sham, 1994). Потеря d -электронов Pt в соединениях с низкой ЭО лиганда ($\chi(Pt) > \chi(L)$) компенсируется увеличением электронной плотности на гибридных sp -орбиталях, что отслеживается по изменению параметров спектров Pt L_1 -края. В результате общая электронная плотность в позиции Pt подчиняется правилу ЭО. По установленным корреляциям между парциальным атомным зарядом Pt в халькогенидах и параметрами XANES спектра был определен заряд Pt в кристаллах синтетического Pt-содержащего пирита. Установленные корреляции параметров спектральных особенностей и парциального атомного заряда Pt могут служить простым инструментом для определения состояний (зарядового состояния и геометрии на атомном уровне) Pt в природных минералах различного состава и их синтетических аналогов.

Список работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных Ученым советом МГУ для защиты по специальности:

1. Chareev D.A., Evstigneeva (Chareeva) P., Phuyal B, Man G.J., Rensmo H., Vasiliev A.N., Abdel-Hafiez M. Growth of Transition-Metal Dichalcogenides by Solvent Evaporation Technique // Crystal Growth & Design. 2020. 20(10). P. 6930-6938. DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00980 [SJR – 0.65, авторских листов – 0.91, доля участия – 0.25]
2. Evstigneeva (Chareeva) P.V., Trigub A.L., Chareev D.A., Nickolsky M.S., Tagirov B.R. The Charge State of Pt in Binary Compounds and Synthetic Minerals Determined by X-Ray Absorption Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations // Minerals. 2021. 11(1). Art. No. 79. DOI: 10.3390/min11010079 [SJR – 0.5, авторских листов – 2.06, доля участия – 0.5]
3. Чареев Д.А., Тюрин А.В., Полотнянко Н.А., Чарева П.В. Синтез и термодинамические функции дителлурида платины в низкотемпературной области // Неорганические материалы. 2023. 59(8). С. 859-865. DOI: 10.31857/S0002337X23080031 [РИНЦ – 1.137, авторских листов – 0.46, доля участия – 0.25]. Переводная версия: D.A. Chareev, A.V. Tyurin, N.A. Polotnyanko and P.V. Chareeva. Synthesis and Low-Temperature Thermodynamic Functions of Platinum Ditelluride // Inorganic Materials. 2023. 59(8). P. 825-831. DOI: 0.1134/S0020168523080034 [SJR – 0.23, авторских листов – 0.47, доля участия – 0.25]