

УДК 669.017.01:546.234'855'872'

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Ce–Pd–In

Д.В. Штепа, С.Н. Нестеренко, А.И. Турсина, Е.В. Мурашова, Ю.Д. Серопегин

(кафедра общей химии; e-mail: head@general.chem.msu.ru)

Приведены результаты исследования взаимодействия церия с палладием и индием. Построено изотермическое сечение системы Ce–Pd–In при 773°C. В работе использован комплекс методов физико-химического анализа: рентгенофазовый, рентгеноструктурный, локальный рентгеноспектральный. В системе подтверждено существование 12 тройных интерметаллических фаз, обнаружены три ранее неизвестные фазы. Для семи соединений в работе определена кристаллическая структура. Для соединения CePdIn впервые проведен рентгеноструктурный эксперимент на монокристалле. Обнаружена высокотемпературная фаза CePdIn₄, установлена ее кристаллическая структура.

Введение

Тройные интерметаллические соединения R_xT_yX_z (R – редкоземельный металл, T – переходный металл, X – p-элемент) имеют интересные магнитные и электрические характеристики [1–3], что привлекает к ним внимание исследователей. Построение тройных фазовых диаграмм соответствующих систем является единственным способом системного поиска новых тройных и более сложных соединений, а также определения условий синтеза однофазных интерметаллидов.

Большой интерес к сплавам системы Ce–Pd–In существует достаточно давно – с момента открытия необычного сочетания тяжелофермионных свойств и магнитного фазового превращения при низких температурах у соединения CePdIn [4]. Подобное проявление двух конкурирующих явлений – магнитного упорядочения и Кондо-эффекта – обнаружено впоследствии для фазы Ce₈Pd₂₄In [5].

Диаграммы состояния бинарных систем церий–палладий, церий–индий и индий–палладий изучены достаточно хорошо. Установлено, что в этих двойных системах в условиях равновесия образуется большое количество интерметаллических соединений [6]. В литературе имеются сведения о строении тройной системы Ce–Pd–In при температуре 1023 К [7], для части соединений приводятся структурные данные, однако для большинства соединений эта информация отсутствует. Кроме того, температура эксперимента, выбранная в работе [7], не позволяет учитывать влияние интерметаллического соединения Pd₃In₇, температура образования которого составляет 945 К [8]. В связи с этим в нашей работе было предпринято исследование системы церий–палладий–индий при температуре 773 К, с целью более детального изучения возможности образования новых тройных индивидов, а

также установления структуры ранее известных соединений.

Экспериментальная часть

Для выполнения настоящей работы было приготовлено 98 тройных и двойных сплавов. Сплавы для исследования готовили в лабораторной дуговой печи “МММ-1” (“Buhler”) с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поддоне в атмосфере аргона. Геттером служил титан. В качестве исходных металлов использовали церий (99,8 %); палладий (99,97 %); индий (99,99 %). Для достижения полного проплавления и однородности образцов сплавы переплавляли несколько раз, переворачивая после каждой плавки. Масса навесок составляла 1 г. Контроль состава сплавов осуществляли взвешиванием образцов до и после плавки, а также локальным рентгеноспектральным анализом (ЛРСА) сплавленных образцов. В дальнейшей работе были использованы сплавы, потеря массы которых не превышала 0,6–0,8 %. Для приведения сплавов в равновесное состояние проводили гомогенизирующий отжиг в вакуумированных кварцевых ампулах с использованием циркониевой стружки в качестве геттера. Термообработку проводили в трубчатых печах сопротивления при 773 К в течение 1000 ч с последующей закалкой в ледяную воду. Микроструктуру полированных образцов сплавов изучали на сканирующем электронном микроскопе “JEOL JSM 6400”. Химический состав фаз определяли при помощи приставки для рентгеновского энергодисперсионного анализа “Oxford Link-Isis Si/Li”. Рентгенофазовый анализ (РФА) сплавов проводили на дифрактометре “ДРОН-4” на CuK α -излучении. Кристаллическую структуру интерметаллических фаз определяли

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики тройных соединений в системе Ce–Pd–In

Соединение	Структурный тип	Пространственная группа	a , Å	b , Å β , град	c , Å	Литература
CePdIn	Fe ₂ P	P-62m	7,704(2)	–	4,019(1)	*
Ce ₂₂ Pd ₂₈ In ₅₀	–	–	–	–	–	7
CePdIn ₂	BRe ₃	Cmcm	4,621(3)	10,699(5)	7,455(2)	11
CePd ₂ In	InPt ₂ Y	P6 ₃ /mmc	4,627(4)	–	9,198(7)	12
Ce ₈ Pd ₂₄ In	Ce ₈ Pd ₂₄ Sb	Pm-3m	8,461(8)	–	–	13
Ce ₂ Pd ₂ In	Mo ₂ B ₂ Fe	P4/mbm	7,813(4)	–	3,908(6)	14
			7,797(3)	–	3,928(3)	–
Ce ₄ Pd ₁₀ In ₂₁	Ho ₄ Ni ₁₀ Ga ₂₁	C2/m	23,082(7)	4,525(2) $\beta=133,05(8)$	19,448(4)	15
CePd _{0,14} In _{1,86}	CaIn ₂	P6 ₃ /mmc	4,9100(3)	–	7,6572(2)	16
Ce ₂ Pd ₄ In ₅	–	P 2 ₁ /m	9,5522 (2)	4,6144 (1)	10,5815 (4)	17
				$\beta=102,56(1)$		
CePd ₂ In ₄	–	Pnma	18,449(3)	4,565(6)	7,415(5)	*
CePd ₃ In ₂	–	Pnma	10,265(4)	4,623(6)	9,878(2)	*
			10,286(1)	4,625(1)	9,881(2)	7
Ce ₁₁ Pd ₄ In ₉	–	Cmmm	14,9270	22,3820	3,8340	*
Ce ₆ Pd ₁₂ In ₅	–	P6 ₃ /mcm	8,292(2)	–	16,051(2)	18
			8,291(1)	–	16,058(7)	7
Ce ₂₀ Pd ₃₆ In ₆₇	–	F-43m	21,8340(2)	–	–	*
Ce ₂ PdIn ₈	Ho ₂ CoGa ₅	P4/mmm	4,6931(2)	–	12,2048(7)	*
CePdIn ₄ **	YNiAl ₄	Cmcm	4,5351(9)	16,856 (5)	7,3080(2)	17

* Результаты настоящего исследования.

** Высокотемпературная фаза.

(Ho₄Ni₁₀Ga₂₁, C2/m) [15], CePd_{0,14}In_{1,86} (CaIn₂, P6₃/mmc) [16]. Соединение состава Ce₂₂Pd₂₈In₅₀ не удалось синтезировать в чистом виде, по-видимому, вследствие близости температур образования соседних фаз. В случае соединения CePdIn был выделен монокристалл, что позволило получить более точ-

ные данные по сравнению с приведенными в литературе результатами, основанными на методе порошка [16]. В результате уточнения структуры нами были получены следующие значения факторов расхождености по 195 независимым отражениям: $R_F=0,0397$ и $R_w=0,1122$.

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов в структуре $CePd_3In_2$

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}(\text{\AA}^2)$
In1	0,01549(8)	1/4	0,61695(8)	0,0111(2)
Pd1	0,11901(9)	1/4	0,35491(10)	0,0148(2)
Ce	0,23121(6)	1/4	0,05633(7)	0,0103(2)
Pd2	0,24272(8)	1/4	0,76200(10)	0,0105(2)
In2	0,39564(8)	1/4	0,34127(8)	0,0111(2)
Pd3	0,47450(8)	1/4	0,60669(9)	0,0121(2)

Т а б л и ц а 3

Координаты атомов в структуре $CePd_2In_4$

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}(\text{\AA}^2)$
Pd1	0,54315(9)	1/4	0,2642(2)	0,0018(3)
Pd2	0,77681(8)	1/4	0,4510(2)	0,0014(3)
Ce3	0,35768(6)	1/4	0,5404(2)	0,0015(2)
In4	0,68644(7)	1/4	0,1543(2)	0,0013(3)
In5	0,69151(7)	1/4	0,7547(2)	0,0012(3)
In6	0,53317(7)	1/4	0,6444(2)	0,0016(3)
In7	0,42939(7)	1/4	1,0138(2)	0,0013(3)

Соединение $CePd_3In_2$ кристаллизуется в орторомбической ячейке нового структурного типа, $Z = 4$, $V = 468,9(2) \text{\AA}^3$, $\rho = 9,762 \text{ г/см}^3$ (табл. 1). Структура была расшифрована по данным монокристалльного эксперимента и уточнена до фактора расходимости $R_F = 0,046$, $R_w = 0,1223$ по 952 независимым отражениям. Параметры ячейки $CePd_3In_2$ соответствуют данным авторов работы [7]. Значения координат атомов и эквивалентных изотропных тепловых параметров приведены в табл. 2.

По данным монокристалльных исследований соединение $CePd_2In_4$ является новым представителем структурного типа $NdRh_2Sn_4$ ($Z = 4$, $V = 624,4(2) \text{\AA}^3$, $\rho = 8,64 \text{ г/см}^3$ (табл. 1), фактор расходимости $R_F = 0,0747$, $R_w = 0,1584$, 1072 независимых отраже-

ний), результаты уточнения структуры приведены в табл. 3.

Тройное соединение $Ce_6Pd_{12}In_5$, монокристалл которого был выделен из сплава соответствующего состава, кристаллизуется в новом структурном типе с гексагональной решеткой, $Z = 2$, $V = 955,8(3) \text{\AA}^3$, $\rho = 9,411 \text{ г/см}^3$ (табл. 1). При уточнении структуры в анизотропном приближении получено: $R_F = 0,0417$, $R_w = 0,1120$ по 659 независимым отражениям (табл. 4). Рассчитанные для данной структуры параметры ячейки хорошо коррелируют с результатами, представленными в работе [7] для фазы предположительного состава $Ce_4Pd_7In_3$ (τ_7).

Рентгеноструктурное исследование монокристалла $Ce_2Pd_4In_5$ [17] позволило установить, что данное соединение кристаллизуется в структуре с моноклинной решеткой и является представителем нового структурного типа ($Z = 2$, $V = 455,3(1) \text{\AA}^3$, $\rho = 9,337 \text{ г/см}^3$). Конечные значения факторов недостоверности: $R_F = 0,0302$, $R_w = 0,0906$, результаты уточнения структуры приведены в табл. 5. При 773 К $Ce_2Pd_4In_5$ характеризуется небольшой областью гомогенности вдоль изоконцентраты церия в пределах 45–47 ат.% индия. Следует отметить, что в ранее исследованных системах с индием не находили соединений такого состава.

Соединение $Ce_{20}Pd_{36}In_{67}$ – первый представитель нового структурного типа кубической сингонии. Особенностью этой структуры является характер заполнения кристаллографических позиций Pd1, Pd2, In1, In2. Позиции Pd1 и Pd2 представляют собой расщеп-

Т а б л и ц а 4

Координаты атомов в структуре $Ce_6Pd_{12}In_5$

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}(\text{\AA}^2)$
Ce	0,27760	0	0,62240(6)	0,0045(3)
In1	0,36940(2)	0	1/4	0,0036(3)
In2	1/3	2/3	0	0,0023(3)
Pd1	0,3851(2)	0	0,07020(8)	0,0071(3)
Pd2	1/3	2/3	0,16710(9)	0,0082(3)
Pd3	0	0	0	0,0151(3)
Pd4	0	0	1/4	0,0053(5)

Таблица 5

Координаты атомов в структуре $Ce_2Pd_4In_3$

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{экр}(\text{Å}^2)$
Ce1	0,6761(1)	1/4	0,7077(1)	0,011(1)
Ce2	0,7776(2)	1/4	0,1067(1)	0,011(1)
Pd1	0,3725(1)	1/4	0,4913(2)	0,013(1)
Pd2	0,4236(1)	1/4	0,8164(1)	0,011(1)
Pd3	0,8785(3)	1/4	0,5032(1)	0,013(1)
Pd4	0,9861(1)	1/4	0,8145(1)	0,011(1)
In1	0,0827(1)	1/4	0,3456(1)	0,010(1)
In2	0,1163(2)	1/4	0,0743(1)	0,015(1)
In3	0,1666(1)	1/4	0,6468(3)	0,011(1)
In4	0,4237(1)	1/4	0,0782(1)	0,011(1)
In5	0,5952(1)	1/4	0,3596(1)	0,010(1)

ленную позицию с заполнением 0,66 и 0,34 соответственно. Аналогичным образом позиции In1, In2 с заселенностью 0,68 и 0,32 представляют одну расщепленную позицию индия. Значения фактора расходимости: $R_F = 0,034$, $R_w = 0,079$ для 897 отражений. Состав данной интерметаллической фазы несколько отличается от найденного ранее в работе [7] более высоким содержанием индия – $Ce_{16,25}Pd_{29,25}In_{54,5}$ (ат.%), где на основании результатов ЛРСА для этого соединения была предложена формула $CePd_2In_3$ ($Ce_{16,676}Pd_{33,33}In_{50}$ (ат.%)).

На основании впервые выполненных дифрактометрических измерений монокристалла $Ce_{11}Pd_4In_9$ установлено, что данное соединение имеет орторомбическую структуру ($Z = 2$, $V = 1280,9(11) \text{ Å}^3$, $\rho = 11,767 \text{ г/см}^3$) (табл. 1) и при 773 К обладает небольшой областью гомогенности ~3 ат.%. Значения координат атомов и эквивалентных изотропных тепловых пара-

метров приведены в табл. 6. Ранее при исследовании сплавов из системы неодим-палладий-индий сообщалось о существовании в близкой области составов тройного соединения $Nd_{11}Pd_4In_9$ [19], которое принадлежит к тому же структурному типу.

Кристаллическая структура соединения Ce_2PdIn_8 была определена методом Ритвельда по рентгенограмме порошка сплава, содержащего также небольшое количество $CeIn_3$. Данная фаза относится к структурному типу Ho_2CoGa_8 . Значения факторов расходимости: $R_p = 0,057$, $R_{wp} = 0,076$.

Монокристалл тройного индида $CePdIn_4$ был выделен из литого сплава. Интерметаллид является новым представителем структурного типа $YNiAl_4$ ($Z=4$, $V=558,5(3) \text{ Е}^3$, $\rho=8,394 \text{ г/см}^3$). После уточнения структуры значения факторов недостоверности (R_F и R_w) составили 0,0349 и 0,1075 соответственно. Результаты РФА для сплавов с содержанием индия 60 ат.% и выше не подтвердили наличия равновесий с участием этой фазы при 773 К, из чего можно предположить, что это соединение стабильно только при высокой температуре.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору А. Ноэлю (г. Ренн, Франция) за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.

Таблица 6

Координаты атомов в структуре $Ce_{11}Pd_4In_9$

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{экр}(\text{Å}^2)$
Ce1	0,2396(2)	0,1737(1)	0	0,0117(7)
Ce2	0	0,1616(2)	0	0,0011(1)
Ce3	0	0,3725(2)	0	0,0095(9)
Ce4	0,3084(2)	0	0	0,0092(9)
Ce5	0	0	0	0,0110(8)
Pd	0,3468(2)	0,1013(2)	1/2	0,0151(3)
In1	0,1021(2)	0,2656(2)	1/2	0,0110(8)
In2	0,1485(2)	0,0702(2)	1/2	0,0137(9)
In3	1/2	0	1/2	0,0137(2)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trovarelli O., Geibel C., Mederle S., Langhammer C., Grosche F.M., Gegenwart P., Lang M., Sparn G., Steglich F. // Phys. Rev. Lett. 2000. **85**. P. 626.
2. Mathur N.D., Grosche F.M., Julian S.R., Walker R., Freye D.M., Haselwimmer R.K.W., Lonzarich G.G. // Nature. 1998. **394**. P. 39.

3. Kaczorowski D., Rogl P., Hiebl K. // Phys. Rev. B. 1996. **54**. P. 9891.
4. Kurisu M., Takabatake T., Fujii H. // J. Magnet. Magnetic Mat. 1990. **90**. P. 469.
5. Jones C.D.W., Gordon R.A., Cho B.K., DiSalvo F.J., Kim J.S., Stewart G.R. // Physica B. 1999. **57**. P. 284.
6. Massalski T.B., Murray J.L., Bennett L.H., Baker H. Binary Alloy Phase Diagrams. OH. 1990.
7. Giovannini M., Saccone A., Rogl P., Ferro R. // Intermetallics. 2002. **11**. P. 197.
8. Flandorfer H. // J. Alloys Comp. 2002. **336**. P. 176.
9. Sheldrick G.M. // SHELXS-97 and SHELXL-97. Program for the Solution of Crystal Structures. Gettingen. 1997.
10. Gelato L., Parthe E. // J. Appl. Crystallogr. 1987. **20**. P.139.
11. Ijiri Y., DiSalvo F.J. // J. Solid State Chem. 1996. **122**. P.143.
12. Xue B., Hulliger F., Baerlocher Ch., Estermann M. // J. Alloys Comp. 1993. **191**. P. L9.
13. Gordon R.A., Jones C.D.W., Alexander G., DiSalvo F.J. // Physica B. 1996. **225**. P. 23.
14. Giovannini M., Michor H., Bauer E., Hilsher G., Rogl P., Bonelli T., Fauth F., Fisher P., Herrmannsdorfer T., Sikora W., Saccone A., Ferro R. // Phys.Rev. B. 2000. **61**. P. 40.
15. Zaremba V.I., Rodewald U.C., Kalychak Y.M., Galadzhun Y.V., Kaczhorowski D., Hoffman D., Puttgen R. // Z. Anorg.Allg.Chem. 2003. **629**. P. 434.
16. Sojka L., Daszkiewicz M., Manyako M., Ivanyk M., Belan B., Kalychak Ya. // Abstracts X Int.Conf.Crystal Chem. Intermetallic Comp. Lviv. 2007. P. 119.
17. Nesterenko S.N., Tursina A.I., Shtepa D.V., Noll H., Seropegin Y.D. // J. Alloys Comp. 2007. **442**. P.93.
18. Nesterenko S.N., Tursina A.I., Shtepa D.V., Noll H., Seropegin Y.D. // Book of Abstracts 15th International Conf. Solid Compounds of Transition Elements. Krakow. 2006. P. 33.
19. Belan B., Sojka L., Manyako M., Ivanyk M., Cherny R., Gladyshevski R., Kalychak Ya. // Abstracts X International Conf.Crystal Chem. of Intermetallic Comp. Lviv. 2007. P. 118.

Поступила в редакцию 01.10.07

PHASE RELATIONSHIPS IN THE SYSTEM Ce–Pd–In

D.V. Shtepa, S.N. Nesterenko, A.I. Tursina, E.V. Murashova, Y.D. Seropegin

(Division of General Chemistry)

The interaction of cerium with palladium and indium at 773°C have been investigated by means of X-ray diffraction and X-ray microprobe analysis with follow-up plotting of isothermal section. The existence of twelve ternary intermetallic phases have been confirmed, three new phases were found. The crystal structures of seven intermetallic compounds have been determined. Single crystal investigation of CePdIn was performed for the first time. High temperature phase CePdIn₄ was found, and its crystal structure was determined.