

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 539.261

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Pd_3Tb_2

А. С. Илюшин, Н. А. Хатанова, М. В. Ланин, Г. С. Бурханов,

О. Д. Чистяков, Н. Б. Кольчугина

(кафедра физики твердого тела)

E-mail: khatanova@solst.phys.msu.ru

С помощью методов рентгеноструктурного анализа и компьютерного моделирования показано, что в сплаве Pd–40 ат.% Tb интерметаллид Pd_3Tb_2 формируется во всем объеме сплава только после отжига при 500°C . Pd_3Tb_2 имеет моноклинную решетку с углом моноклинности $\beta = 115.26^\circ$ и параметрами $a = 7.69 \text{ \AA}$, $b = 8.85 \text{ \AA}$, $c = 12.21 \text{ \AA}$.

Соединения редкоземельных $4f$ -металлов с металлами других групп могут кристаллизоваться в различных структурных типах, причем составы образующихся интерметаллидов отвечают, как правило, строгим стехиометрическим соотношениям [1].

Следует отметить, что диаграммы фазового равновесия для систем, образованных одним и тем же металлом с различными редкоземельными элементами, подобны друг другу, а соединения одинаковых стехиометрий, присутствующие в них, изотипны [1]. В частности, диаграммы фазовых равновесий для двойных систем, образованных палладием с редкоземельными металлами $R = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Lu}$, а также с Y, подобны друг другу и в каждой из них в области концентрации редкоземельного металла от 25 до 50 ат.% имеется по пять интерметаллидов следующих стехиометрических составов: Pd_3R , $\text{Pd}_{21}\text{R}_{10}$, Pd_3R_2 , Pd_4R_3 и PdR [2]. В качестве примера на рис. 1 приведена фазовая диаграмма двойной системы палладий–тербий.

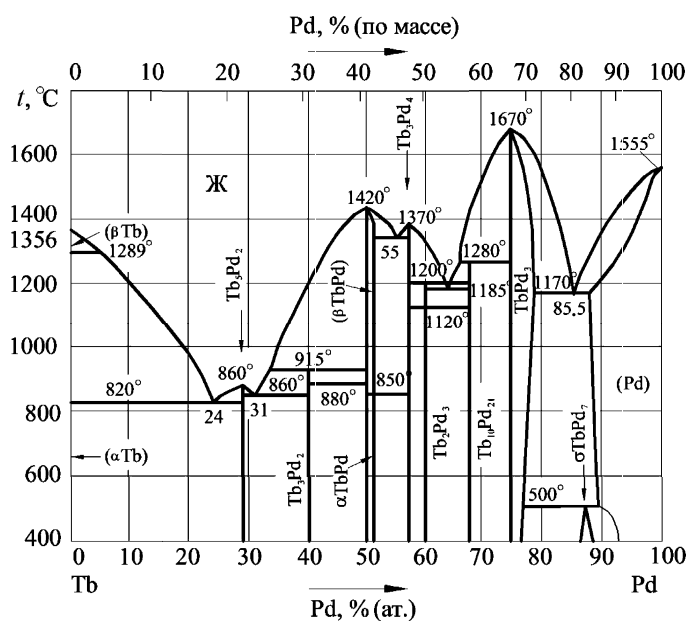


Рис. 1. Диаграмма равновесных состояний системы Pd–Tb

В настоящее время только для трех из выше перечисленных пяти типов интерметаллидов определены атомно-кристаллические структуры: структура интерметаллида стехиометрии Pd_3R типа Cu_3Au (кубическая), структура интерметаллида стехиометрии Pd_4R_3 типа Pd_4Pu_3 (ромбоэдрическая) и структура интерметаллида стехиометрии PdR типа CsCl (кубическая), причем систематические измерения кристаллоструктурных характеристик выполнены лишь для соединений типа Pd_4R_3 на примере 16 различных двойных систем [3].

Кристаллохимический анализ концентрационных зависимостей параметров и объема элементарных ячеек показал, что во всех системах кристаллоструктурные характеристики демонстрируют так называемое «лантаноидное сжатие» — уменьшение величины параметров элементарной ячейки с ростом номера редкоземельного металла. Это свидетельствует о существенной роли редкоземельных элементов, хотя, по нашему мнению, при кристаллохимическом анализе более правильно оперировать не значениями атомных радиусов только редкоземельных металлов, а отношениями радиусов атомов обоих элементов, образующих интерметаллиды.

Сведения об атомно-кристаллической структуре интерметаллида стехиометрии Pd_3R_2 в литературе отсутствуют, и только в нашей предыдущей публикации [4] были приведены данные о симметрии элементарной ячейки интерметаллида Pd_3Lu_2 .

Рентгенометрические измерения, выполненные на микромонокристалле интерметаллида Pd_3Lu_2 , показали, что он имеет моноклинную элементарную ячейку с параметрами $a = 7.78 \text{ \AA}$, $b = 8.90 \text{ \AA}$, $c = 12.21 \text{ \AA}$ и углом $\beta = 117^\circ$.

При исследовании диаграммы фазовых равновесий в системе палладий–тербий нами было выявлено существование в ней интерметаллида Pd_3Tb_2 , установлен тип элементарной ячейки и определены ее кристаллоструктурные характеристики. Для этого был приготовлен сплав состава 60 ат.% палладия

и 40 ат.% тербия. Измерения проводились с помощью метода дифракции на поликристаллах.

В качестве исходных материалов для получения сплава Pd-40 ат.% Tb использовался палладий марки ПДА-1 ГОСТ 12 340-89 с содержанием основного компонента 99.05% и тербия чистоты 99.979%. Тербий был дополнительно очищен двойной вакуумной дистилляцией в печи сопротивления с графитовым нагревателем. Возгонка осуществлялась при температуре на 100–150 °С выше температуры плавления тербия в течение 6–10 ч. Очищенный металл осаждался в виде твердой фазы на медном водоохлаждающем поду. Содержание примесных элементов до и после очистки контролировали методом лазерной

масс-спектропии, который показал, что при дистилляции тербия происходит значительная очистка его как от газообразующих, так и от металлических примесей.

Сплав был приготовлен в дуговой электропечи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждающем поду в атмосфере очищенного гелия. Равномерность состава обеспечивалась многократным переплавлением. Отжиг порошков проводился в вакуумной печи при 500 °С в откачанных и отпаянных кварцевых ампулах.

Рентгеноструктурные измерения проводились на автоматизированном дифрактометре ДРОН, совмещенном с компьютером. Для монохроматизации ис-

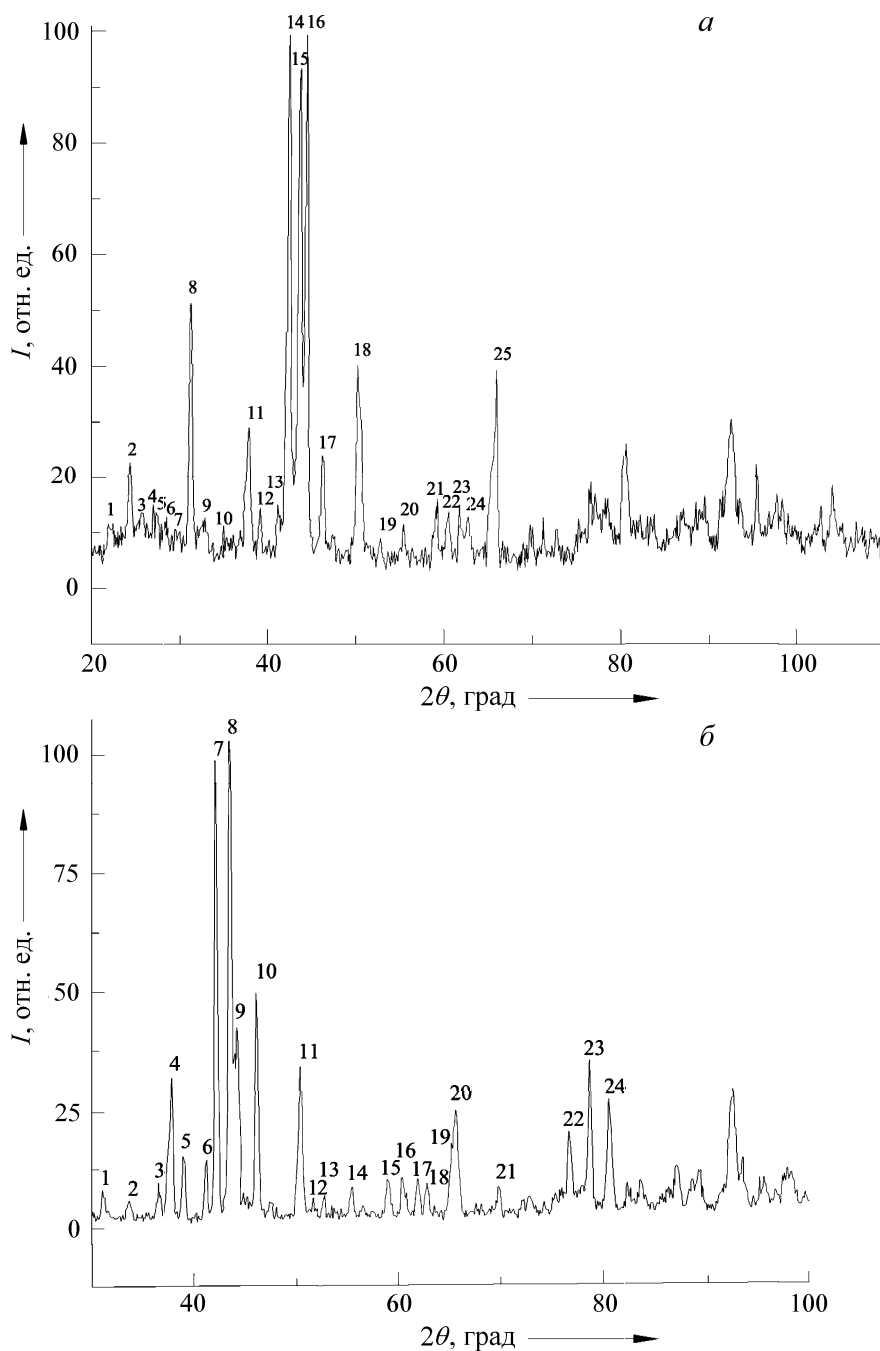


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов Pd-40 ат.% Tb: (а) после плавления; (б) после отжига в течение 100 ч при 500 °С

пользовался монокристалл кремния с отражающей плоскостью (111). Рассеянное излучение регистрировалось с помощью сцинтилляционного счетчика БДС-6-05 с фокусировкой по Брэггу–Брентано. Измерение дифракционных профилей производилось по точкам через 0.1° .

Образцы для рентгеновских измерений получили в виде порошков после дробления и размалывания кусочков сплава в агатовой ступке с последующим просеиванием через мелкое сито и перемешиванием со спиртом. Коллоидная взвесь (суспензия) с помощью пипетки наносилась на плоскость кюветы так, чтобы площадь, занимаемая порошком, была не менее 1.5 см^2 .

Из диаграммы равновесных состояний, приведенной на рис. 1, следует, что в сплаве состава Pd–40 ат.% Tb должен образовываться в качестве равновесной фазы интерметаллид стехиометрии

Pd_3Tb_2 . Однако после плавления и медленного остывания в сплаве может возникать наряду с этим интерметаллидом и метастабильная бертоллидная фаза [5]. Согласно Н. С. Курнакову [6], для каждого сплава, содержащего метастабильную бертоллидную фазу, существует определенная критическая температура, длительный отжиг ниже которой приводит к появлению во всем объеме сплава равновесной фазы, полностью соответствующей диаграмме фазовых равновесий.

В связи с этим нами были проведены рентгенодифракционные исследования образцов сплава Pd–40 ат.% Tb как непосредственно после плавления, так и после изотермического отжига при 500°C в течение 100 ч и проведено сопоставление полученных данных.

На рис. 2 приведены фрагменты дифрактограмм, полученных от образцов сплава непосредственно

Таблица 1

Значения углов θ и межплоскостных расстояний d для сплава Pd–40 ат.% Tb после отжига в течение 100 ч при 500°C ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$)

№	Экспериментальные данные				Расчетные данные					
	1				2			3		
	Θ , град	I , отн. ед.	d_{exp} , \AA	Δd , \AA	Pd ₃ Lu ₂ , $a = 7.78 \text{ \AA}$, $b = 8.90 \text{ \AA}$, $c = 12.21 \text{ \AA}$, $\beta = 117^\circ$			Pd ₃ Tb ₂ , $a = 7.69 \text{ \AA}$, $b = 8.85 \text{ \AA}$, $c = 12.21 \text{ \AA}$, $\beta = 115.26^\circ$		
				hkl	Θ , град	d , \AA	hkl	Θ , град	d , \AA	
1	15.55	7.7	3.33	0.02	$\bar{2}03$	15.30	3.38	$\bar{2}03$	15.55	3.33
2	16.85	5.7	3.08	0.01	$\bar{1}04$	17.08	3.04	$\bar{1}04$	17.05	3.05
3	18.30	9.2	2.85	0.01	031	18.21	2.86	031	25.00	2.85
4	18.90	30.7	2.76	0.01	004	19.20	2.72	004	18.91	2.76
5	19.45	19.5	2.69	0.01	$\bar{2}14$	19.16	2.12	$\bar{2}14$	19.39	2.69
6	20.60	13.7	2.54	0.01	131	20.61	2.54	131	20.60	2.54
7	21.05	96	2.49	0.01	$\bar{3}01$	20.93	2.50	$\bar{3}01$	21.04	2.49
8	21.75	100	2.41	0.01	$\bar{3}13$	21.49	2.44	$\bar{3}13$	21.82	2.40
9	22.10	41	2.37	0.01	$\bar{2}05$	21.91	2.39	$\bar{2}05$	22.08	2.37
10	23.05	48	2.283	0.009	132	23.09	2.28	132	22.98	2.291
11	25.20	33	2.100	0.007	$\bar{2}25$	25.08	2.110	$\bar{2}25$	25.26	2.096
12	25.80	5.7	2.054	0.007	042	25.74	2.059	042	25.81	2.054
13	26.40	6.3	2.011	0.007	124	26.83	1.981	124	26.34	2.016
14	27.75	8	1.920	0.006	$\bar{4}03$	27.39	1.944	$\bar{4}03$	27.77	1.920
15	29.45	9.7	1.818	0.005	204	30.12	1.782	204	29.47	1.823
16	30.20	9.7	1.777	0.005	050	30.17	1.780	050	30.34	1.771
17	30.95	9.7	1.738	0.005	400	31.07	1.733	400	30.97	1.738
18	31.40	8.7	1.716	0.004	150	31.25	1.724	150	31.42	1.716
19	32.60	16.9	1.659	0.004	$\bar{3}43$	32.30	1.673	$\bar{3}43$	32.66	1.657
20	32.80	23.8	1.650	0.004	$\bar{3}17$	32.51	1.664	$\bar{3}17$	32.83	1.650
21	34.85	6.8	1.560	0.003	$\bar{4}26$	34.38	1.584	$\bar{4}26$	34.96	1.561
22	38.25	19.3	1.444	0.003	$\bar{5}06$	37.50	1.469	$\bar{5}06$	38.24	1.445
23	39.30	12.7	1.411	0.003	$\bar{3}54$	38.93	1.423	$\bar{3}54$	39.37	1.410
24	40.20	26	1.385	0.002	$\bar{5}21$	40.12	1.388	$\bar{5}21$	40.20	1.385

после плавления (рис. 2, а) и после изотермического отжига (рис. 2, б). Из рисунков видно, что в обоих случаях на дифрактограммах присутствует большое число острых дифракционных максимумов различной интенсивности. Обращает на себя внимание тот факт, что на дифрактограмме, полученной от сплава после плавления (рис. 2, а), в области углов $2\theta \approx 20^\circ - 45^\circ$ имеется большое количество достаточно интенсивных дифракционных максимумов, в то время как на дифрактограмме от отожженного образца (рис. 2, б) они отсутствуют. Это позволяет предположить, что изотермический отжиг привел к ликвидации метастабильной бертоллидной фазы.

В табл. 1 (колонка 1) приведены рентгенодифракционные данные, полученные после обработки дифрактограммы.

Для расшифровки этой дифрактограммы мы при-

влекли ранее полученные данные по исследованию монокристалла интерметаллида Pd_3Lu_2 [6] и предположили, что структуры интерметаллидов Pd_3Tb_2 и Pd_3Lu_2 изотипны.

Далее в соответствии с формулой

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \frac{1}{\sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} \quad (1)$$

нами были предварительно рассчитаны значения межплоскостных расстояний d и углов отражения θ подряд для всех индексов hkl , начиная от 001 и до 700. Из формулы (1) видно, что при расчетах нужно также учитывать и знаки индексов hkl , поскольку межплоскостные расстояния d для отражений (hkl) , $(\bar{h}kl)$ (или $(h\bar{k}l)$) будут различными.

Далее мы предположили, что благодаря изотипности структур Pd_3Lu_2 и Pd_3Tb_2 и близо-

Таблица 2

Значения углов θ и межплоскостных расстояний d для сплава **Pd-40 ат.% Tb** после сплавления ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$)

№	Экспериментальные данные				Расчетные данные				
	1				2			3	
	Θ , град	I , отн. ед.	d_{exp} , \AA	Δd , \AA	Pd ₃ Tb ₂ , $a = 7.69 \text{ \AA}$, $b = 8.85 \text{ \AA}$, $c = 12.21 \text{ \AA}$, $\beta = 115.26^\circ$			Бертоллидная фаза $c/a = 0.41$, $a = 19.65 \text{ \AA}$, $c = 8.04 \text{ \AA}$	
				hkl	Θ , град	d , \AA	d , \AA	hkl	
1	10.95	11	4.71	0.04	—	—	—	4.72	130
2	12.15	22.8	4.25	0.03	—	—	—	4.25	400
3	12.85	13.6	4.02	0.03	—	—	—	4.02	002
4	13.50	9.5	3.83	0.03	—	—	—	—	—
5	13.65	13.6	3.79	0.03	—	—	—	3.76	401
6	14.20	12.8	3.64	0.02	—	—	—	3.63	202
7	14.70	10.8	3.52	0.02	—	—	—	3.51	231
8	15.65	51.4	3.31	0.02	$\bar{2}03$	15.55	3.33	—	—
9	16.35	12.8	3.18	0.02	—	—	—	—	—
10	17.45	10.8	2.98	0.01	—	—	—	2.98	241
11	18.85	29	2.77	0.01	004	18.91	2.76	—	—
12	19.50	9.1	2.68	0.01	—	—	—	2.67	601
13	20.50	9.5	2.55	0.01	131	20.61	2.54	—	—
14	21.15	100	2.48	0.01	$\bar{3}01$	21.05	2.49	—	—
15	21.75	93	2.41	0.01	$\bar{3}13$	21.75	2.41	2.42	303
16	22.15	100	2.37	0.01	$\bar{2}05$	22.08	2.37	—	—
17	23.05	24	2.284	0.009	132	23.05	2.28	2.267	403
18	25.05	40.2	2.112	0.007	$\bar{2}25$	25.26	2.096	—	—
19	26.35	9	2.015	0.007	034	26.34	2.016	—	—
20	27.70	11	1.924	0.006	$\bar{4}03$	27.77	1.920	—	—
21	29.60	16	1.801	0.005	—	—	—	—	—
22	30.25	19.6	1.775	0.005	050	30.20	1.771	—	—
23	30.90	9.5	1.741	0.005	400	30.97	1.738	—	—
24	31.35	12.8	1.719	0.004	150	31.42	1.717	—	—
25	32.92	39.4	1.645	0.004	$\bar{3}17$	32.83	1.650	—	—

сти значений атомных радиусов лютеция и тербия ($r_{Lu} = 1.72 \text{ \AA}$, $r_{Tb} = 1.78 \text{ \AA}$, $\Delta r/\bar{r} \sim 3.4\%$) дифрактограммы для обоих сплавов будут подобны друг другу, углы θ (и значения межплоскостных расстояний d) близки, а индексы одинаковы.

Используя эти соображения, мы смогли произвести индентирование дифракционных максимумов для Pd_3Lu_2 (табл. 1, колонка 2) и для интерметаллида Pd_3Tb_2 и, выбрав в качестве опорных четыре оптимальных отражения hkl : $(\bar{2}03)$, (042) , (400) и (150) , составили четыре уравнения с четырьмя неизвестными параметрами Pd_3Tb_2 :

$$(\bar{2}03), d_{exp} = 3.33 \text{ \AA},$$

$$0.0898 = \left(\frac{4}{a^2} + \frac{9}{c^2} - \frac{12 \cos \beta}{ac} \right) \frac{1}{\sin^2 \beta};$$

$$(042), d_{exp} = 2.054 \text{ \AA}, \quad 0.2367 = \frac{4}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{16}{b^2};$$

$$(400), d_{exp} = 1.738 \text{ \AA}, \quad 0.3305 = \frac{16}{a^2 \sin^2 \beta};$$

$$(150), d_{exp} = 1.716 \text{ \AA}, \quad 0.3393 = \frac{1}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{25}{b^2}.$$

Совместное решение этих уравнений для экспериментально измеренных значений соответствующих межплоскостных расстояний d_{hkl} дало нам возможность определить кристаллоструктурные параметры для интерметаллида Pd_3Tb_2 : $a = 7.69 \text{ \AA}$, $b = 8.85 \text{ \AA}$, $c = 12.21 \text{ \AA}$, $\beta = 115.26^\circ$.

Расчет осуществлялся на компьютере с помощью математического пакета Mathcad.

Затем по найденным таким способом значениям кристаллоструктурных параметров для интерметаллида Pd_3Tb_2 был проведен расчет всей дифракционной картины и данные расчета, приведенные в табл. 1 (колонка 3), были сопоставлены с данными экспериментальных измерений (табл. 1, колонка 1).

Как видно из табл. 1, в пределах экспериментальных погрешностей совпадение расчета с экспериментом оказалось очень хорошим.

По результатам обработки данных был проведен анализ результатов рентгенодифракционных экспериментов для сплава Pd-40 ат.% Tb, полученного непосредственно после плавления. Вычитанием из данных табл. 2 тех значений, которые отвечают интерметаллиду Pd_3Tb_2 , была получена информа-

ция о дифракционных пиках, принадлежащих бертоллидной фазе. Эти пики были проанализированы с использованием стандартных подходов [7], и их индентирование было осуществлено с помощью кривых Хелла для гексагональной сингонии.

Полученные данные по индентированию бертоллидной фазы приведены в 3-й колонке табл. 2. Кристаллоструктурные параметры, рассчитанные для этой фазы, оказались следующими:

$$a = 19.65 \text{ \AA}, \quad b = 8.04 \text{ \AA}, \quad \frac{c}{a} = 0.41.$$

Таким образом, проведенное исследование показало, что после плавления сплав Pd-40 ат.% Tb находится в метастабильном (неравновесном) состоянии и состоит из смеси двух фаз — метастабильной бертоллидной фазы с гексагональной элементарной ячейкой и интерметаллического соединения Pd_3Tb_2 с моноклинной элементарной ячейкой.

Изотермический отжиг при 500°C в течение 100 ч приводит к исчезновению метастабильной бертоллидной фазы, и во всем объеме сплава в результате фазового превращения формируется стабильный интерметаллид Pd_3Tb_2 .

Литература

1. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов, 1982.
2. Loebich O.Y.R., Raub E. // J. Less-Common Met. 1973. **30**. P. 47.
3. Palenzona A., Landelli A. // J. Less-Common Met. 1974. **34**. P. 121.
4. Илюшин А.С., Хатанова Н.А., Рыкова Е.А., Силюнова Е.В. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2001. № 2. С. 47 (Moscow University Phys. Bull. 2001. N 2. P. 56).
5. Илюшин А.С., Хатанова Н.А., Рыкова Е.А., Цэцгээгийн Отгонтуул // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1999. № 4. С. 37 (Moscow University Phys. Bull. 1999. N 4. P. 43).
6. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. Л., 1936.
7. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961.

Поступила в редакцию
30.09.04