

УДК 546.3-19'682+669.18

СИСТЕМА Pr–Ge–In ПРИ 870 К

О. Кравець¹, Г. Ничипорук¹, Р. Серкіз¹, Д. Качоровський², В. Заремба¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

²Інститут низьких температур і структурних досліджень
ім. В. Тшебятковського ПАН, вул. Окульна, 2, 50-950 Вроцлав, Польща
e-mail: galka_n@franko.lviv.ua

Методами рентгенівського фазового та, частково, локального рентгеноспектрального аналізів досліджено взаємодію компонентів у системі Pr–Ge–In у повному концентраційному інтервалі та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану при 870 К. Підтверджено існування трьох тернарних індивідів: Pr₃GeIn₄ (структурний тип La₃GeIn₄), Pr₂Ge₂In (структурний тип Mo₂FeB₂) і Pr₃GeIn (структурний тип La₃GeIn) та вперше виявлено існування сполуки Pr₁₁Ge₄In₆, яка є представником структурного типу Sm₁₁Ge₄In₆. Сполука зі структурою типу La₃GeIn₄ має змінний склад – Pr₃Ge_{1,20-0,79}In_{3,80-4,21}. Вивчено температурну залежність питомого електроопору та магнітної сприйнятливості для сполуки Pr₃GeIn₄. Здійснено порівняльний аналіз взаємодії компонентів у системах PЗМ–Ge–In, де PЗМ – рідкісноземельний метал церієвої підгрупи.

Ключові слова: Індій, фазові рівноваги, тернарна сполука, кристалічна структура.

Трикомпонентні системи PЗМ–M–In, де PЗМ – рідкісноземельний метал, а M – p-елемент III–V груп Періодичної системи, вивчені не повністю. Головно, досліджували потрійні системи за участю Силіцію та Германію. Найбільше інформації відомо про системи PЗМ–Si–In (PЗМ = Y, La, Ce, Sm, Gd, Yb, Lu) та PЗМ–Ge–In (PЗМ = Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Yb, Lu) [1–11]: для них вивчено взаємодію компонентів у повному концентраційному інтервалі, побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану при 870 К (670 К) та визначено кристалічні структури тернарних сполук. Потрійні системи за участю інших p-елементів вивчали, переважно щодо пошуку ізоstrukturних сполук чи сполук певних стехіометричних складів з подальшим дослідженням їхніх фізичних властивостей [12–14].

Наша мета – вивчення взаємодії компонентів у системі Pr–Ge–In, побудова ізотермічного перерізу діаграми стану при 870 К та визначення кристалічної структури сполук.

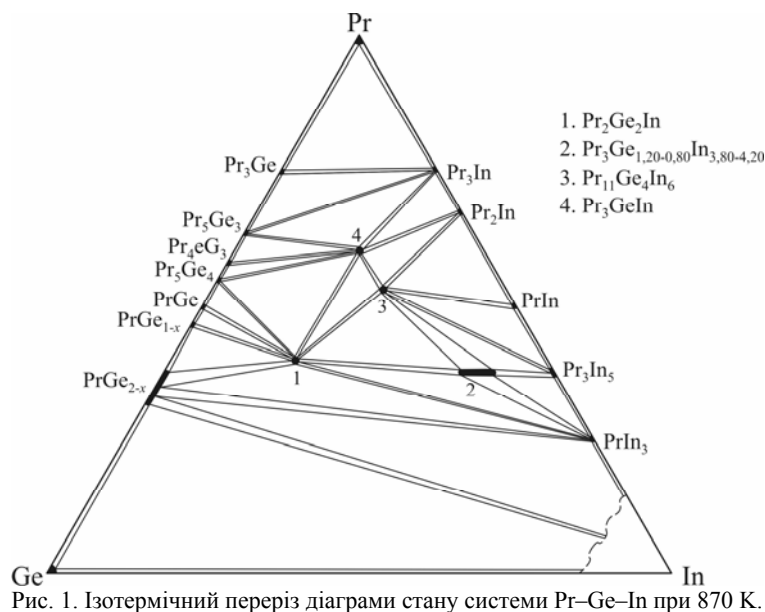
Зразки для дослідження синтезували електродуговим плавленням шихти з компактних металів (празеодим з вмістом 0,999 мас. частки Pr; германій – 0,9999 мас. частки Ge, індій – 0,9999 мас. частки In) у відповідних масових співвідношеннях в атмосфері очищеного аргону (губчастий титан використовували як гетер) масою до 1 г. Втрати під час плавлення не перевищували 1 %, тому склад сплавів приймали таким, що дорівнює складу шихти. Одержані зразки відпалювали у вакуумованих

кварцових ампулах в електричній муфельній печі СНОЛ (з автоматичним регулюванням температури $\pm 2^\circ$) при 870 К упродовж місяця. Після термічної обробки зразки в ампулах загартовували в холодній воді.

Фазовий аналіз проводили по масивах дифракційних даних, одержаних на порошковому дифрактометрі ДРОН–2.0М (FeK_α –випромінювання, програма Powder Cell [15]) і даних локального рентгеноспектрального аналізу шліфів деяких сплавів (растровий електронний мікроскоп РЕММА–102–02). Параметри елементарних комірок сполук визначали з використанням програм DBWS–9807 [16] і FullProf [17].

Вимірювання магнітних та електричних властивостей виконували в лабораторії магнетизму Інституту низьких температур і структурних досліджень ПАН (м. Вроцлав, Польща). Питомий електроопір вимірювали чотиризондовим контактним методом у температурному інтервалі 4,2–300 К. Магнітну сприйнятливість і намагніченість досліджували з використанням магнетометра фірми Quantum Design MPMS SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) в температурному інтервалі 1,7–300 К і магнітному полі до 5,5 Т.

На підставі результатів дослідження побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Pr–Ge–In у повному концентраційному інтервалі при 870 К (рис. 1). Подвійні системи, а також структури бінарних сполук, що обмежують досліджувану, вивчені достатньо [18–22], і їхні структурні характеристики використано для проведення фазового аналізу зразків системи Pr–Ge–In.



За температури відпалу підтверджено існування таких бінарних сполук системи Pr–In: PrIn_3 структурний тип (СТ) AuCu_3 , Pr_3In_5 (СТ Pu_3Pd_5), PrIn (СТ CsCl), Pr_2In (СТ Ni_2In) і Pr_3In (СТ AuCu_3). Серед бінарних германідів Празеодиму на дифрактограмах спостерігали відбиття, що відповідають таким сполукам: PrGe_{2-x} (СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$, СТ $\alpha\text{-GdSi}_2$), Pr_3Ge_5 (СТ Y_3Ge_5), PrGe (СТ CrB), Pr_5Ge_4 (СТ Sm_5Ge_4), Pr_4Ge_3 (СТ P_4Th_3), Pr_5Ge_3 (СТ Mn_5Si_3), Pr_3Ge (СТ Ti_3P).

Помітної розчинності третього компонента у бінарних сполуках не простежували.

За температури дослідження у системі Pr–Ge–In ми підтвердили існування трьох раніше відомих тернарних сполук – $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{In}$ (СТ Mo_2FeB_2 , просторова група (ПГ) $P4/mbm$, символ Пірсона $tP10$) [23, 24], Pr_3GeIn_4 (СТ La_3GeIn_4 , ПГ $I4/mcm$, символ Пірсона $tI32$) [25], Pr_3GeIn (СТ La_3GeIn , ПГ $I4/mcm$, символ Пірсона $tI80$) [26] та вперше виявили існування нової тернарної сполуки $\sim \text{Pr}_{11}\text{Ge}_4\text{In}_6$. Параметри елементарної комірки відомих сполук системи, уточнені на підставі порошкових даних (дифрактометр ДРОН–2.0М, FeK_α -випромінювання), становлять: для $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{In}$ – $a = 0,7527(2)$ нм, $c = 0,4384(1)$ нм, для Pr_3GeIn – $a = 1,1923(1)$ нм, $c = 1,6574(1)$ нм і добре корелюють з результатами попередніх досліджень.

Для концентрації 0,525 ат. частки Празеодиму у системі виявлено існування нової тернарної сполуки приблизного складу $\text{Pr}_{11}\text{Ge}_4\text{In}_6$ з невідомою структурою. Аналіз дифрактограми сплаву складу $\text{Pr}_{0,52}\text{Ge}_{0,19}\text{In}_{0,29}$ (рис. 2, а) та уточнені значення параметрів елементарної комірки ($a = 1,1936(4)$ нм, $c = 1,6611(6)$ нм, програма FullProf [17]) засвідчили можливу належність структури цієї сполуки до типу $\text{Sm}_{11}\text{Ge}_4\text{In}_6$ (ПГ $I4/mmm$, символ Пірсона $tI84$). Результат локального рентгеноспектрального аналізу підтвердив склад основної фази $\text{Pr}_{0,55}\text{Ge}_{0,15}\text{In}_{0,30}$ (див. рис. 2, б). Якість масиву експериментальних відбиттів була недостатньою для повного уточнення кристалічної структури цієї сполуки, тому ми синтезували монокристали для її детального дослідження. Як наслідок, отримали монокристали доброї якості та на основі масиву експериментальних відбиттів hkl уточнили структуру цієї сполуки і підтвердили її належність до структурного типу $\text{Sm}_{11}\text{Ge}_4\text{In}_6$. Детальніші результати цих досліджень опишемо окремо.

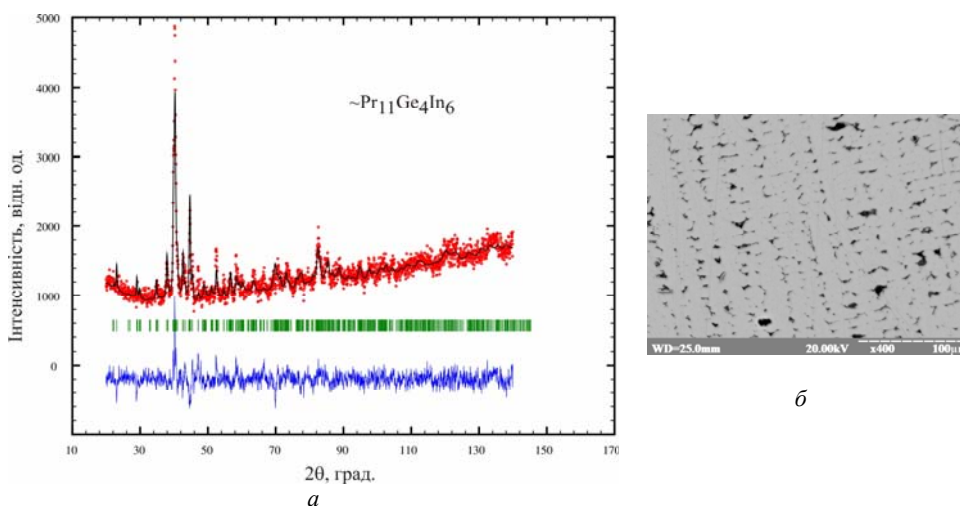


Рис. 2. Дифрактограма (а) (дифрактометр ДРОН 2.0М, FeK_α -випромінювання) та фотографія мікروشліфа (б) (електронний мікроскоп РЕММА–102–02) зразка складу $\text{Pr}_{0,52}\text{Ge}_{0,19}\text{In}_{0,29}$ (сіра фаза – $\text{Pr}_{0,55}\text{Ge}_{0,15}\text{In}_{0,30}$ ($\sim \text{Pr}_{11}\text{Ge}_4\text{In}_6$), темна фаза – суміш оксидів).

У вивчених раніше системах {Ce, Nd}–Ge–In при 870 К [3, 8] для сполук зі структурою типу La_3GeIn_4 характерні незначні області гомогенності вздовж ізоконцентрати РЗМ. Ми детально дослідили сплави в області існування сполуки Pr_3GeIn_4 вздовж ізоконцентрати 0,375 ат. частки Pr. Результати фазового аналізу зразків (рис. 3, *a*) підтвердили припущення про існування сполуки змінного складу зі структурою типу La_3GeIn_4 . Область гомогенності має протяжність близько 0,05 ат. частки, і формулу сполуки можна записати як $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,20-0,80}\text{In}_{3,80-4,20}$. Уточнені параметри елементарної комірки є в таких межах: $a = 0,8471(1) - 0,8461(1)$ нм, $c = 1,1928(2) - 1,1906(2)$ нм, програма DBWS-9807 [16]). У випадку заміщення атомів Індію атомами Германію відбувається незначне зменшення значень параметрів елементарної комірки, що добре узгоджується зі значеннями атомних радіусів цих елементів (див. рис. 3, *б*).

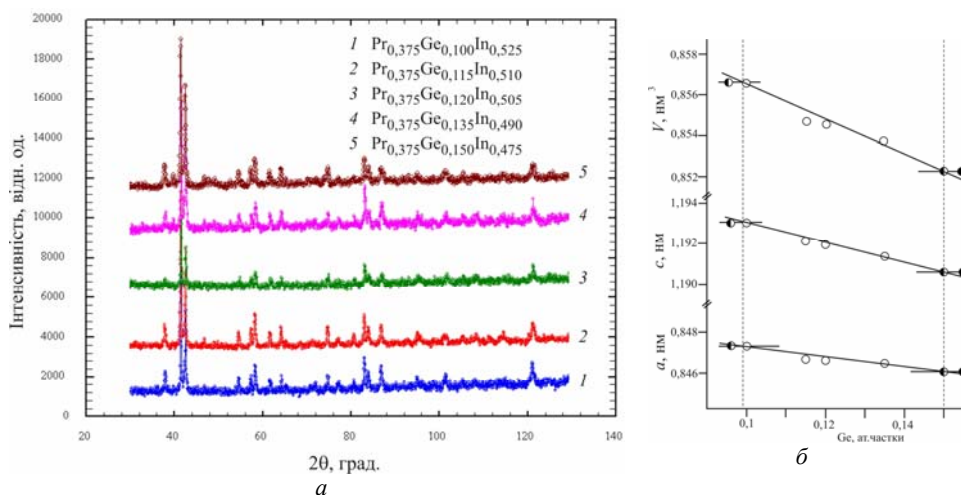


Рис. 3. Дифрактограми зразків уздовж ізоконцентрати 0,375 ат. частки Pr (*a*) та зміна параметрів елементарної комірки для сполуки $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,20-0,80}\text{In}_{3,80-4,20}$ (*б*).

Показана на рис. 4, *a* залежність $\rho(T)$ для сполуки Pr_3GeIn_4 засвідчує, що питомий електроопір з незначним відхиленням від лінійності зростає з підвищенням температури, і це є типовим для інтерметалідів. Залишковий електроопір ρ_0 (якщо $T \rightarrow 0$) для Pr_3GeIn_4 становить ~ 160 мкОм·см, що, можливо, зумовлене пористістю або наявністю дефектів у зразку.

Лінійну залежність оберненої магнітної сприйнятливості від температури $\chi^{-1}(T)$ для сполуки Pr_3GeIn_4 понад 10 К описує закон Кюрі–Вейса (див. рис. 4, *б*). Ефективний магнітний момент є близьким до відповідного значення йона Pr^{3+} і дорівнює $3,55 \mu_B$. В інтервалі низьких температур ($\sim 2,5$ К) для цієї сполуки, імовірно, простежується антиферромагнітне впорядкування (вставка на рис. 4, *б*, позначено стрілкою).

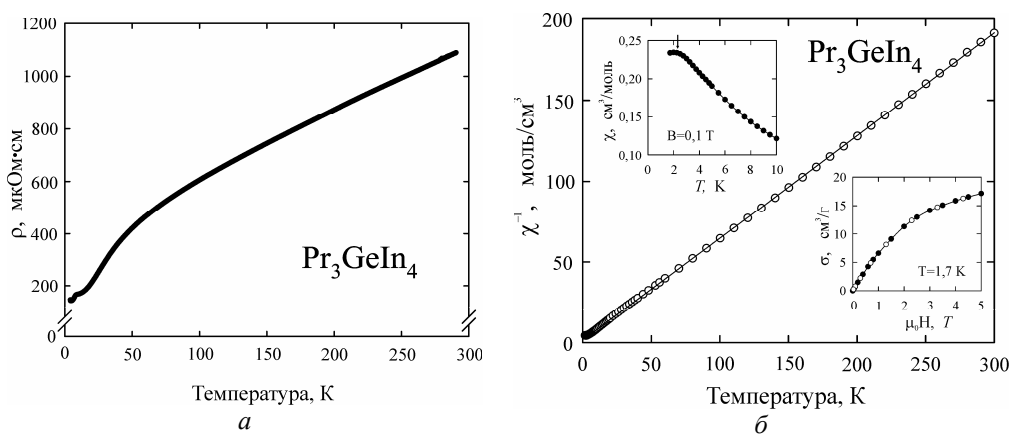


Рис. 4. Температурна залежність питомого електроопору (а), залежність оберненої магнітної сприйнятливості від температури, магнітної сприйнятливості від температури (вставка) та намагніченості від поля (вставка) за наростання (темні кружечки) і спадання (білі кружечки) магнітного поля (б) для сполуки Pr_3GeIn_4 .

Досліджена нами потрійна система Pr-Ge-In за типом фазових полів, кількістю тернарних сполук, їхнім складом і кристалічною структурою подібна до систем PЗМ-Ge-In (PЗМ – метал церієвої підгрупи). Тернарні сполуки цих систем кристалізуються у чотирьох структурних типах: Mo_2FeB_2 , La_3GeIn , La_3GeIn_4 (у системі з Sm сполуку не виявлено) і $\text{Sm}_{11}\text{Ge}_4\text{In}_6$. У рядах ізоструктурних сполук [23–30, 4] простежується незначне зменшення параметрів елементарної комірки (рис. 5), що добре корелює з розмірами атомів рідкісноземельних металів [31]. Потріїні системи за участю PЗМ ітрієвої підгрупи (PЗМ – Y , Gd , Yb , Lu) відрізняються від названих вище меншою кількістю тернарних сполук. Спільною рисою для всіх досліджених систем PЗМ-Ge-In є існування сполук складу $\text{PЗМ}_2\text{Ge}_2\text{In}$ зі структурою типу Mo_2FeB_2 , а також сполук зі структурою типу $\text{Sm}_{11}\text{Ge}_4\text{In}_6$ [32] (чи $\text{Gd}_{11}\text{Ge}_2\text{In}_8$, який є іншим варіантом надструктури до типу $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$ [33]) у більшості систем. Усі тернарні сполуки систем PЗМ-Ge-In , за винятком сполук зі структурою типу La_3GeIn_4 , мають постійний склад. Структури тернарних сполук систем PЗМ-Ge-In належать до типів, які є надструктурами до відомих бінарних ($\text{Mo}_2\text{FeB}_2 - \text{U}_3\text{Si}_2$, $\text{La}_3\text{GeIn} - \text{Gd}_3\text{Ga}_2$, $\text{La}_3\text{GeIn}_4 - \text{Cr}_5\text{B}_3$, $\text{Sm}_{11}\text{Ge}_4\text{In}_6 - \text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$). Для цих структур характерною є тригонально-призматична координація атомів меншого розміру (Ge) та низькі значення координаційних чисел ($\text{КЧ} = 8-10$) для атомів In .

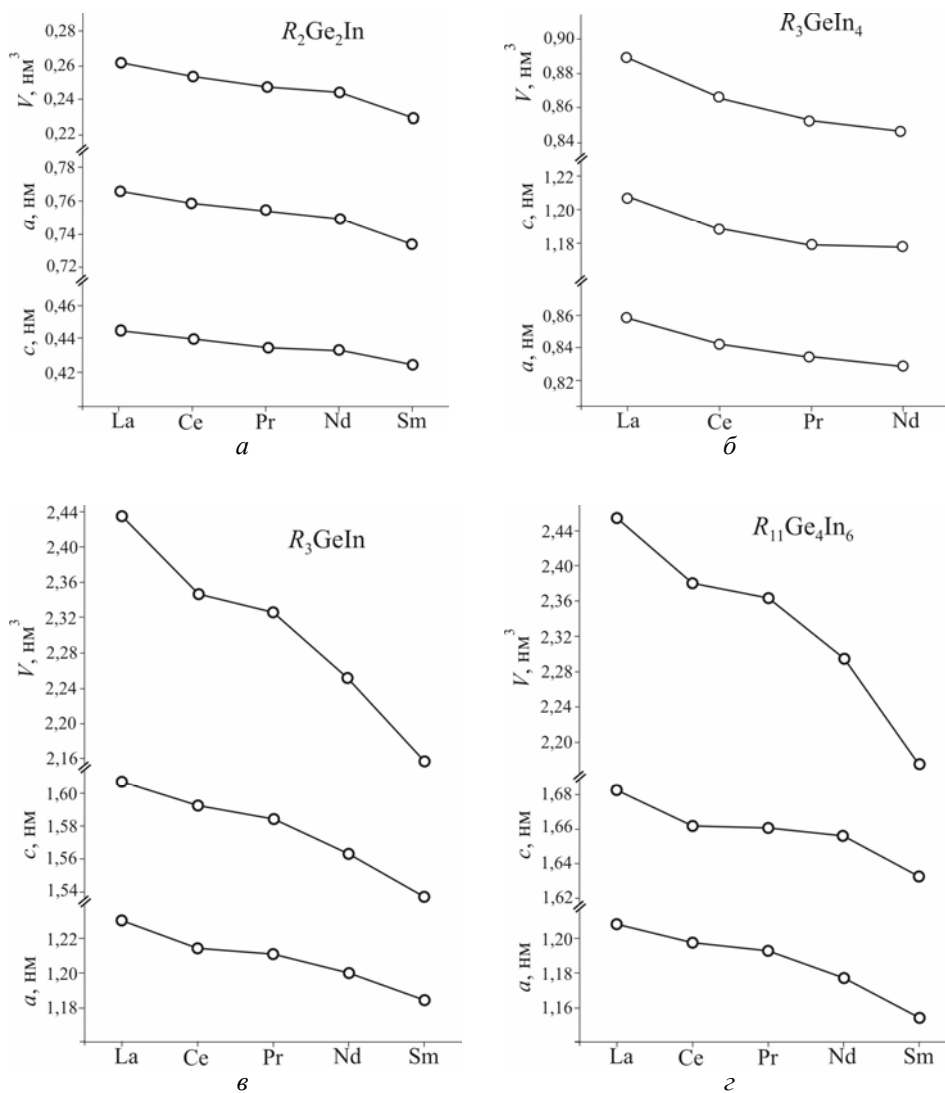


Рис. 5. Зміна параметрів комірки сполук:
 а – R_2Ge_2In ; б – R_3GeIn_4 ; в – R_3GeIn ; г – $R_{11}Ge_4In_6$.

1. Тиванчук Ю., Каличак Я., Заремба В. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Y–Si–In при 870 К // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2003. Вип. 43. С. 3–8.
2. Ничипорук Г., Заремба В., Каличак Я. Дослідження взаємодії компонентів у потрійних системах La–{Si, Ge}–In // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2002. Вип. 41. С. 49–54.

3. *Ничипорук Г., Заремба В., Каличак Я.* Системи Ce–{Si,Ge}–In при 870 К // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2003. Вип. 43. С. 9–14.
4. *Тиванчук Ю. Б., Мілянчук Х. Ю., Заремба В. І.* та ін. Взаємодія компонентів в системах Sm–{Si,Ge}–In при 870 К // Укр. хім. журн. 2001. Т. 67. № 11. С. 15–18.
5. *Тиванчук Ю., Каличак Я.* Система Gd–Si–In при 870 К та кристалічна структура сполук $R_{11}Si_4In_6$ // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2005. Вип. 46. С. 33–38.
6. *Тиванчук Ю., Заремба В., Каличак Я.* Фазові рівноваги в системах Yb–{Si, Ge}–In // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2002. Вип. 41. С. 8–12.
7. *Туванчук Ю. В., Zaremba V. I., Kalychak Ya. M.* Phase Equilibria in the Lu–Si–In System at 870 K // Polish J. Chem. 1998. Vol. 72. P. 962–965.
8. *Кравець О., Ничипорук Г., Заремба В.* Система Nd–Ge–In при 870 К // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2009. Вип. 50. С. 133–138.
9. *Тиванчук Ю., Заремба В., Каличак Я.* Взаємодія компонентів у системі Gd–Ge–In // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2007. Вип. 48. Ч. 1. С. 154–160.
10. *Тиванчук Ю., Заремба В., Каличак Я.* Система Y–Ge–In // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 1999. Вип. 38. С. 50–53.
11. *Туванчук Ю. В., Zaremba V. I., Kalychak Ya. M., Gulay L. D.* Isothermal Section of Phase Diagram of Lu–Ge–In Ternary System at 870 K // Polish J. Chem. 2002. Vol. 76. P. 491–495.
12. *Ничипорук Г., Заремба В., Каличак Я.* та ін. Нові тернарні індици із структурою типу AlB_2 // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2004. Вип. 44. С. 54–58.
13. *Goforth A. M., Klavins P., Fettinger J. C., Kauzlarich C. V.* Magnetic Properties and Negative Colossal Magnetoresistance of the Rare Earth Zintl phase $EuIn_2As_2$ // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47. N. 23. P. 11048–11056.
14. *Xia S.-Q., Hullmann J., Bobev S.* et al. Synthesis, crystal structures, magnetic and electric transport properties of $Eu_{11}InSb_9$ and $Yb_{11}InSb_9$ // J. Solid St. Chem. 2007. Vol. 180. P. 2088–2094.
15. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
16. *Young R. A., Larson A. C., Paiva-Santos C. O.* Program DBWS-9807 for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns // Atlanta, GA 30332. 1998.
17. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent Developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
18. *Eremenko V. N., Xuong Quok Che, Buyanov Yu. I., Khar'kova X. X.* Phase Diagram of the System Pr–Ge // Inorganic Materials, Translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Neorganicheskie Materialy. 1975. Vol. 11 (1). P. 133–135.
19. *Delfino S., Saccone A., Ferro R.* Phase Equilibria in the Praseodymium-Indium System // J. Less-Comm. Met. 1979. Vol. 65. P. 181–190.
20. *Moriarty J. L., Humphreys J. E., Gordon R. O., Baenziger N. C.* X-ray examination of some rare-earth-containing binary alloy systems // Acta Crystallogr. 1966. Vol. 21. P. 840–841.
21. Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. by T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian // American Society for Metals. Material Park. OH 44073, 1990. Vol. 1–3. 3589 p.
22. Handbook of Inorganic Substances 2012 / Eds. P. Villars, K. Cenzual. – Berlin/Boston: De Gruyter GmbH & Co, 2012. 1574 p.

23. *Zaremba V. I., Stenep'nykh A., Nychyporuk G. P.* и др. Кристаллическая структура соединений R_2Ge_2In , где $R = P3M$ // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 1. С. 13–16.
24. *Zaremba V., Kaczorowski D., Nychyporuk G.* et al. Structure and physical properties of RE_2Ge_2In ($RE = La, Ce, Pr, Nd$) // Solid State Sci. 2004. Vol. 6. P. 1301–1306.
25. *Ничипорук Г. П.* Фазові рівноваги, кристалічна структура і електричні властивості сполук в системах $\{La,Ce\}-In-\{Al,Si,Ge\}$: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2003.
26. *Nychyporuk G., Zaremba V., Kalychak Ya.* et al. Crystal structure of $Ce_3Ge_{1.11}In_{0.89}$ and related compounds // J. Alloys Compd. 2000. Vol. 312. P. 154–157.
27. *Zaremba V., Kaczorowski D., Nychyporuk G.* et al. Structure and magnetic properties of $Ce_3Ge_{0.66}In_{4.34}$ and $Ce_{11}Ge_{4.74}In_{5.26}$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. Vol. 632. P. 975–980.
28. *Kravets O., Nychyporuk G., Muts I.* et al. $Nd_3Ge_{1.18}In_{0.82}$ and $Sm_3Ge_{1.33}In_{0.67}$ – New ternary intermetallics with La_3GeIn type structure // Solid State Sci. 2014. Vol. 32. P. 35–40.
29. *Guloy A. M., Corbett J. D.* Synthesis, Structure and Bonding of Two Lanthanum Indium Germanides with Novel Structures and Properties // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. N 9. P. 2616–2622.
30. *Mao J., Guloy A.M.* Synthesis, crystal structure and chemical bonding of a new La–In–Ge ternary phase: $La_{11}In_6Ge_4$ // J. Alloys Compd. 2001. Vol. 322. P. 135–142.
31. *Shannon R.D.* Ionic radii of rare earth elements // Acta Crystallogr. A. 1976. Vol. 32. P. 751.
32. *Tyvanchuk Yu., Duraj R., Jaworska-Golab T.* et al. Structural chemistry and magnetic properties of $R_{11}M_4In_6$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y; M = Si, Ge$) compounds // Intermetallics. 2012. N. 25. P. 18–26.
33. *Cheung Y.Y.J., Svitlyk V., Mozharivskyj Yu.* Structure, magnetic and magnetocaloric properties of $RE_{11}Ge_8In_2$ ($RE = Gd-Tm$) // Intermetallics. 2011. Vol. 19. P. 276–281.

THE Pr–Ge–In SYSTEM AT 870 K**O. Kravets¹, G. Nychporuk¹, R. Serkiz¹, D. Kaczorowski², V. Zaremba¹***¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine**²W. Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research,
Polish Academy of Sciences, Okólna Str., 2, 50950 Wrocław, Poland
e-mail: galka_n@franko.lviv.ua*

Interaction of the components in Pr–Ge–In system was investigated by methods of X-ray phase and local analysis in the whole concentration range and isothermal section of phase diagram at 870 K was built. The existence of three ternary indides Pr₃GeIn₄ (structure type La₃GeIn₄), Pr₂Ge₂In (structure type Mo₂FeB₂) and Pr₃GeIn (structure type La₃GeIn) was confirmed and new ternary compound Pr₁₁Ge₄In₆ (structure type Sm₁₁Ge₄In₆) was discovered. The limits of homogeneity range for Pr₃GeIn₄ compound were found. The temperature dependence of the electrical resistivity and magnetic susceptibility for the sample of the Pr₃GeIn₄ was investigated. The peculiarities of interaction of the components in the R–Ge–In (R – metal of cerium subgroup) systems were discussed.

Key words: Indium, phase equilibria, ternary compound, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015
Прийнята до друку 12.01.2016