

УДК 546.28.65.92:54.01

НОВЫЕ ТРОЙНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ $\text{Yb}_2\text{Pt}_3\text{Si}_2$ И $\text{Yb}_3\text{Pt}_5\text{Si}$: КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

© 2024 г. С. Е. Сафронов^{1, *}, А. В. Грибанов¹, С. Ф. Дунаев¹

¹Московский государственный университет им М. В. Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

*e-mail: supernov87@gmail.com

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 09.11.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

В системе Yb-Pt-Si в концентрационной области, ограниченной содержанием кремния от 0 до 42 ат.% и иттербия от 20 до 43 ат.%, обнаружены новые тройные интерметаллиды: $\text{Yb}_2\text{Pt}_3\text{Si}_2$ и $\text{Yb}_3\text{Pt}_5\text{Si}$. По порошковым рентгенограммам с применением метода Ритвельда определены кристаллографические данные новых интерметаллидов. Кристаллическая структура $\text{Yb}_2\text{Pt}_3\text{Si}_2$ ромбическая и принадлежит к структурному типу $\text{Sc}_2\text{Pt}_3\text{Si}_2$ (пр. гр. *Pbam*). Соединение $\text{Yb}_3\text{Pt}_5\text{Si}$ кристаллизуется в объемно-центрированной ромбической структуре типа $\text{Ce}_3\text{Pd}_5\text{Si}$ (пр. гр. *Imma*). В указанной области концентраций на изотермическом сечении диаграммы Yb-Pt-Si приведены фазовые равновесия, существующие при 850 °С.

Ключевые слова: неорганический синтез, интерметаллиды, фазовые равновесия, рентгеновская порошковая дифракция, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0002337X24010016, **EDN:** MIODGZ

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения (ИМС) редкоземельных элементов (РЗЭ) часто демонстрируют необычные физические свойства: Кондо-эффект, тяжело-фермионное состояние, сосуществование сверхпроводимости и магнетизма, флуктуации валентности, неферми-жидкостное поведение [1–4]. Отдельного упоминания достойны исследования соединений церия, легированных иттербием, ввиду «зеркальной» электронной структуры этих элементов [5]. Сохраняется высокий интерес к тройным соединениям РЗЭ–П–М (П – переходные элементы, М – элементы 13–14-й групп) [6–8].

Для изучения физических свойств ИМС РЗЭ необходимы синтез однофазных образцов, а также знания о кристаллических структурах исследуемых фаз. Поэтому важными являются сведения о химических составах, фазовых равновесиях, возможном полиморфизме, данные о величинах межатомных расстояний.

По литературным данным, в системе Yb-Pt-Si существует десять тройных интерметаллидов: YbPtSi , $\text{Yb}_3\text{Pt}_{23}\text{Si}_{11}$, YbPt_2Si_2 , $\text{Yb}_2\text{Pt}_3\text{Si}_5$, YbPtSi_2 , YbPt_2Si , $\text{Yb}_3\text{Pt}_4\text{Si}_6$, $\text{Yb}_{11}\text{Pt}_{33}\text{Si}_{56}$, $\text{Yb}_{33}\text{Pt}_{17}\text{Si}_{50}$, $\text{Yb}_{18}\text{Pt}_{51.1}\text{Si}_{15.1}$ [9–16]. У первых четырех из них обнаружены упомянутые ранее физические свойства, в том числе: антиферромагнитный фазовый переход у YbPtSi [9], парамагнетизм у $\text{Yb}_3\text{Pt}_{23}\text{Si}_{11}$ [10], флуктуации валентности атомов иттербия в YbPt_2Si_2 [11], неферми-жидкостное поведение у $\text{Yb}_2\text{Pt}_3\text{Si}_5$ [12]. Кроме этих сведений о физических свойствах отдельных ИМС, ранее сообщалось о фазовых равновесиях и кристаллографических данных соединений в системе Yb-Pt-Si в области содержания кремния от 33 до 100 ат.% [14].

Синтез образцов в системе Yb-Pt-Si составляет трудную экспериментальную задачу. Возникает несколько сложностей: высокое парциальное давление паров иттербия при температурах проведения синтеза при-

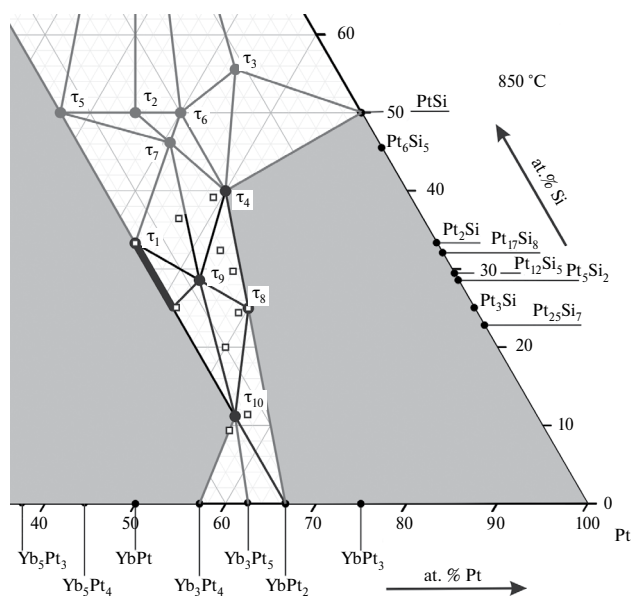


Рис. 1. Часть изотермического сечения диаграммы состояния системы Yb–Pt–Si при 850 °C; новые данные о фазовых равновесиях представлены в концентрационной области, ограниченной содержанием кремния от 0 до 42 ат.% и иттербия от 20 до 43 ат.%; серым цветом закрашены неисследованные области; квадратами обозначены составы изученных сплавов.

водит к уменьшению концентрации иттербия; гомогенизация фаз в образцах протекает медленно. Поэтому на синтез каждого образца, годного для получения надежных результатов, тратится много времени и усилий. В связи с этим наше исследование проводится поэтапно в границах отдельных концентрационных областей.

В этой работе таким этапом стал поиск новых соединений иттербия, определение их кристаллических структур и фазовых равновесий в тройной системе Yb–Pt–Si в концентрационной области, ограниченной содержанием кремния от 0 до 42 ат.% и иттербия от 20 до 43 ат.%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Одиннадцать образцов с массой около 1 г были приготовлены методом электродуговой плавки чистых элементов (Yb > 99.9 мас. %, Pt > 99.99 мас. %, Si > 99.999 мас. %) на водоохлаждаемом медном поддоне в атмосфере аргона. В связи с высоким давлением паров иттербия синтез каждого образца проводился в 25–30 этапов с добавлением иттербия для возмещения потерь на каждом этапе.

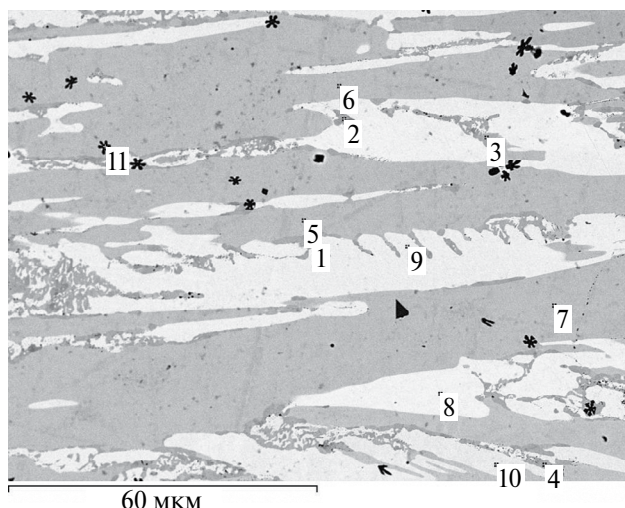


Рис. 2. Микроструктура образца $\text{Yb}_{30}\text{Pt}_{50}\text{Si}_{20}$: светлая фаза – $\text{Yb}_3\text{Pt}_5\text{Si}$, серая фаза – YbPt_2Si , темная фаза – $\text{Yb}_2\text{Pt}_3\text{Si}_2$, черные точки – следы Yb.

Составы приготовленных сплавов обозначены на рис. 1 в виде квадратов.

Гомогенизация фаз в сплавах и состояние равновесия между ними достигались проведением отжига в вакуумированных кварцевых ампулах при 850 °C на протяжении 60–90 дней. После отжига сплавы закаливали в холодную воду.

Литые и отожженные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и локальным рентгеноспектральным анализом (ЛРСА). Как правило, литые образцы были неравновесные.

РФА выполнялся в автодифрактометре STOE STADI P на монохроматизированном излучении $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) в интервале 2θ 10°–95°. Уточнение кристаллографических параметров атомов методом Ритвельда [17] по порошковым рентгенограммам проводилось с помощью комплекса программ FullProf Suite [18, 19].

Для исследования методами СЭМ и ЛРСА сплавы запаивали в обоймы диаметром 25 мм, шлифовали с использованием абразивных бумаг разной зернистости, а потом полировали на специальной ворсистой подложке с нанесенной на нее алмазной пастой. Анализ проводили по стандартным методикам в электронном микроскопе Carl Zeiss LEO EVO 50XVP с энергодисперсионным анализатором Oxford INCA-energy 450.

Таблица 1. Пространственная группа, структурный тип и параметры элементарной ячейки для фаз в исследованной части системы Yb–Pt–Si (НР – настоящая работа)

Фаза	Пр. гр., стр. тип	Параметры элементарной ячейки, нм			Источник
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Yb (α)	$Fm\bar{3}m$, Cu	0.54847 0.54828(5)			[20] НР
YbPt ₂	$Fd\bar{3}m$, MgCu ₂	0.7546 0.7533(8)			[21] НР
Yb ₃ Pt ₄	$R\bar{3}h$, Pu ₃ Pd ₄	1.2888 1.28969(16)		0.5629 0.56559(16)	[21] НР
		1.28700(15)		0.56975(16)	НР
τ_2 , YbPtSi ₂	$Immm$, YrGe ₂	0.41938	1.57949	0.84208	[14]
τ_3 , Yb ₁₁ Pt ₃₃ Si ₅₆	Сингония ромб.	0.89744	0.79085	0.68392	[14]
τ_5 , Yb ₃₃ Pt ₁₇ Si ₅₀	Сингония гекс.	0.85201		1.60458	[14]
τ_6 , Yb ₂ Pt ₃ Si ₅	$Ibam$, U ₂ Co ₃ Si ₅	1.0005 0.99902	1.1334 1.13203	0.5952 0.59302	[12] [14]
τ_7 , Yb ₃ Pt ₄ Si ₆	$P2_1/m$	0.84560	0.42109 $\beta = 99.537^\circ$	1.27864	[15]
τ_1 , YbPtSi	$Pnma$, TiNiSi	0.6844 0.68354	0.4314 0.42189	0.7410 0.73684	[9] [14]
		0.68252(6)	0.42219(3)	0.73726(6)	НР
		0.68545(12)	0.42662(7)	0.71724(9)	НР
		0.68340(6)	0.42195(5)	0.73677(6)	НР
		0.6812(10)	0.4250(6)	0.7385(10)	НР
τ_4 , YbPt ₂ Si ₂	$P4/nmm$, CaBe ₂ Ge ₂	0.41221 0.40959		0.99091 0.99834	[11] [12]
		0.41235		0.98851	[14]
		0.41021		0.99533	[14]
		0.41199(5)		0.98676(17)	НР
		0.41218(9)		0.9887(3)	НР
		0.41156(3)		0.98333(11)	НР
		0.41177(4)		0.98277(14)	НР
τ_8 , YbPt ₂ Si	$Pnma$, YPd ₂ Si	0.71841 0.71738(9)	0.69151 0.69035(9)	0.54098 0.54000(8)	[13] НР
		0.71399(12)	0.6917(13)	0.54223(16)	НР
		0.71785(2)	0.69049(2)	0.54014(2)	НР
		0.71554(9)	0.69183(9)	0.53793(8)	НР
		0.7151(4)	0.6844(5)	0.5368(3)	НР
		0.71729(2)	0.69049(2)	0.54024(2)	НР
		0.71741(3)	0.69061(3)	0.54027(3)	НР
τ_9 , Yb ₂ Pt ₃ Si ₂	$Pbam$, Sc ₂ Pt ₃ Si ₂	0.65421(4) 0.65446(4)	0.87869(5) 0.87862(5)	0.41052(3) 0.41068(5)	НР НР
		0.65508(8)	0.87960(7)	0.41104(7)	НР
τ_{10} , Yb ₃ Pt ₅ Si	$Imma$, Ce ₃ Pd ₅ Si	0.71145(3) 0.71334(2)	1.23689(7) 1.23592(3)	0.73547(3) 0.73623(2)	НР НР
		0.71356(2)	1.23607(4)	0.73612(2)	НР

Таблица 2. Кристаллографические данные новых фаз системы Yb–Pt–Si

Фаза	Yb ₃ Pt ₅ Si				
Пр. гр.	<i>Imma</i>				
Структурный тип	Ce ₃ Pd ₅ Si				
Параметры эл. ячейки, нм	<i>a</i> = 0.71145(3)	<i>b</i> = 1.23689(7)	<i>c</i> = 0.73547(3)		
Число отражений	198				
2θ, град	10° ≤ 2θ ≤ 95°		шаг 0.01°		
Число уточняемых параметров	18				
<i>R</i> -фактор Брэгга	0.0673				
<i>R_f</i> -фактор	0.0422				
χ ²	2.93				
Атомные параметры	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B_{изо}</i>	Позиция
Yb1	0	0.0477(6)	0.2799(12)	1.0(3)	8 <i>i</i>
Pt1	0.2086(6)	0.6068(3)	0.0624(7)	0.9(3)	16 <i>j</i>
Si1	0	0.25	0.0391(17)	1.1(8)	4 <i>e</i>
Yb2	0	0.25	0.6368(18)	1.4(5)	4 <i>e</i>
Pt2	0.25	0.25	0.25	1.2(5)	4 <i>a</i>
Фаза	Yb ₂ Pt ₃ Si ₂				
Пр. гр.	<i>Pbam</i>				
Структурный тип	Sc ₂ Pt ₃ Si ₂				
Параметры эл. ячейки, нм	<i>a</i> = 0.65421(4)	<i>b</i> = 0.87869(5)	<i>c</i> = 0.41052(3)		
Число отражений	175				
2θ, град	10° ≤ 2θ ≤ 95°		шаг 0.01°		
Число уточняемых параметров	17				
<i>R</i> -фактор Брэгга	0.0743				
<i>R_f</i> -фактор	0.0482				
χ ²	3.19				
Атомные параметры	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B_{изо}</i>	Позиция
Yb1	0.3914(15)	0.1703(10)	0	1.3(3)	4 <i>g</i>
Pt1	0.1931(10)	0.4138(8)	0.5	1.0(4)	4 <i>h</i>
Pt2	0	0	0	0.9(3)	2 <i>a</i>
Si1	0.077(7)	0.148(5)	0.5	1.6(7)	4 <i>h</i>
Параметры асимметрии	0.026(17)	0.010(7)			

Замеры концентраций компонентов получены при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 100 мкА. Точность определения концентраций составила 1 ат. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермическое сечение и фазовые равновесия. Исследованная часть системы Yb–Pt–Si в концентрационной области, ограниченной содержанием кремния от 0 до 42 ат. % и иттербия от 20 до 43 ат. %, изображена на рис. 1. На нем показаны не только фазы

τ₁, τ₄, τ₈, τ₉, τ₁₀ и равновесия в этой области, но также фазы τ₂, τ₃, τ₅, τ₆, τ₇ и соответствующие им равновесия, которые были изучены и опубликованы нами ранее в статье о взаимодействии компонентов системы при более высокой концентрации кремния [14]. Двойные фазы представлены на основании данных [20, 21].

В настоящей работе в дополнение к известным интерметаллидам YbPtSi (τ₁), YbPt₂Si₂ (τ₄) и YbPt₂Si (τ₈) обнаружены новые: Yb₂Pt₃Si₂ (τ₉) и Yb₃Pt₅Si (τ₁₀). Кроме

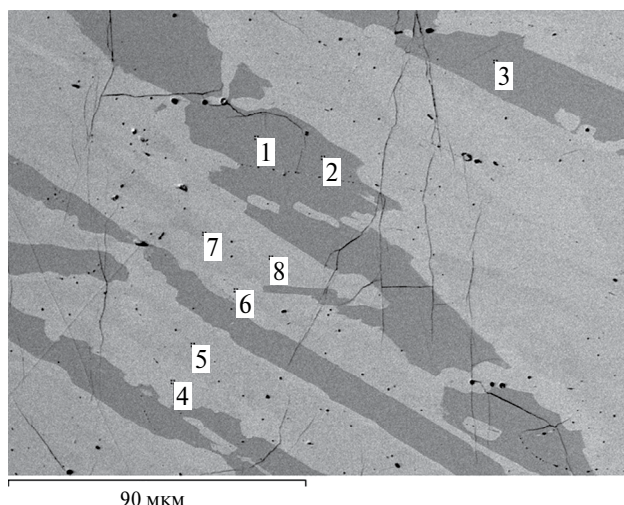


Рис. 3. Микроструктура образца $\text{Yb}_{24}\text{Pt}_{46}\text{Si}_{30}$: светлая фаза – YbPt_2Si , темная фаза – YbPt_2Si_2 .

того, установлено, что фаза YbPtSi имеет область гомогенности вдоль изоконцентрации иттербия 33 ат. % с изменением содержания кремния от 33 до 25 ат. %.

На рис. 2 и 3 в виде СЭМ-изображений показаны микроструктуры двух образцов из трехфазных областей равновесий τ_8 – τ_9 – τ_{10} и τ_4 – τ_8 – τ_9 (присутствие фазы τ_9 во втором сплаве установлено методом РФА). Цифрами отмечены точки, в которых проводились замеры концентраций.

Определение структур. Составы и основные кристаллохимические параметры фаз, образующихся в исследуемой области диаграммы при 850 °С, представлены в табл. 1, в которой также присутствуют фазы из области, изученной и опубликованной нами ранее [14].

Результаты уточнения кристаллических структур новых соединений $\text{Yb}_2\text{Pt}_3\text{Si}_2$ (τ_9) и $\text{Yb}_3\text{Pt}_5\text{Si}$ (τ_{10}) приведены в табл. 2.

Стоит отметить, что существуют литературные данные об исследовании физических свойств нескольких соединений со структурным типом $\text{Ce}_3\text{Pd}_5\text{Si}$: $\text{Ce}_3\text{Pd}_5\text{Si}$, $\text{La}_3\text{Pd}_5\text{Si}$, $\text{U}_3\text{Pt}_5\text{Si}$ [22–24]. Поэтому отработка методики получения однофазного образца $\text{Yb}_3\text{Pt}_5\text{Si}$ с последующим изучением его свойств и сравнение результатов с указанными ИМС аналогичного химического состава представляют интерес и составят предмет будущего исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системе Yb – Pt – Si в концентрационной области, ограниченной содержанием кремния от 0 до 42 ат. % и иттербия от 20 до 43 ат. %, установлено существование новых тройных интерметаллидов: $\text{Yb}_2\text{Pt}_3\text{Si}_2$ и $\text{Yb}_3\text{Pt}_5\text{Si}$. Кристаллическая структура $\text{Yb}_2\text{Pt}_3\text{Si}_2$ ромбическая и принадлежит к структурному типу $\text{Sc}_2\text{Pt}_3\text{Si}_2$ (пр. гр. *Pbam*). Соединение $\text{Yb}_3\text{Pt}_5\text{Si}$ кристаллизуется в объемно-центрированной структуре типа $\text{Ce}_3\text{Pd}_5\text{Si}$ (пр. гр. *Imma*). Представлены фазовые равновесия между известными ранее и новыми тройными интерметаллидами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Программы развития Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (бюджетная тема «Основы разработки металлических и композиционных материалов», код проекта ААА-А-А21–121011590083–9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ott H. R., Walti Ch. Trends in Superconductivity of Heavy-Electron Metals // J. Supercond. Novel Magn. 2000. V. 13. № 5. P. 837.
2. Арсеев П. И., Демидов С. В., Рыжов В. Н., Ступов С. М. Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления // УФН. 2005. Т. 175. № 10. С. 1125–1139. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0175.200510m.1125>
3. Каширников В. А., Максимова А. Н., Руднев И. А., Мороз А. Н. Магнитные и транспортные свойства сверхпроводников второго рода: численное моделирование и эксперимент // Физика металлов и металловедение. 2021. Т. 122. № 5. С. 466–498.
4. Цаплева А. С., Абдюханов И. М., Панцырный В. И., Алексеев М. В., Раков Д. Н. Материаловедение современных технических сверхпроводящих материалов // Физика ме-

- таллов и металловедение. 2022. Т. 123. № 9. С. 897–928.
5. *Dzubinska A., Giovannini M., Fernandez J. R., Arun K., Varga R., Reidders M., Sal J. C. G.* Structural and Magnetic Properties of $\text{Yb}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$ // *Metals*. 2022. V. 12. P. 230.
 6. *Ye M., Rosenberg E. W., Fisher I. R., Blumberg G.* Lattice Dynamics, Crystal-Field Excitations and Quadrupolar Fluctuations of YbRu_2Ge_2 // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 2019. V. 99. № 23. P. 235104.
 7. *Sereni J.* Low Temperature Thermomagnetic Properties of Very Heavy Fermions Suitable for Adiabatic Demagnetization Refrigeration // *Mater. Sci*. 2018. arXiv:1807.08742.
 8. *Wang Y., McCandless G. T., Wang X., Thanabalasingam K., Wu H., Bouwmeester D., van der Zant H. S. J., Ali M. N., Chan J. Y.* Electronic Properties and Phase Transition in Kagome Metal, $\text{Yb}_{0.5}\text{Co}_3\text{Ge}_3$ // *Chem. Mater*. 2022. V. 34. P. 7337–7343.
 9. *Rossi D., Mazzone D., Marazza R., Ferro R.* A Contribution to the Crystallochemistry of Ternary Rare Earth Intermetallic Phases // *Z. Anorg. Allg. Chem*. 1983. V. 507. P. 235–240.
 10. *Kaczorowski D., Griбанov A., Safronov S., Rogl P., Seropegin Y.* Formation and Physical Properties of a Novel Compound $\text{Yb}_3\text{Pt}_{23}\text{Si}_{11}$ // *J. Alloys Compd*. 2011. V. 509. № 37. P. 8987–8990.
 11. *Hiebl K., Rogl P.* Magnetism and Structural Chemistry of Ternary Silicides: (RE, Th, U) Pt_2Si_2 (RE = Rare Earth) // *J. Magn. Magn. Mater*. 1985. V. 50. P. 39–48.
 12. *Fikáček J., Prchal J., Sechovský V.* Magnetic, Thermal and Transport Properties of YbPt_2Si_2 and $\text{Yb}_2\text{Pt}_3\text{Si}_5$ Single Crystals // *Acta Phys. Pol. A*. 2014. V. 126. P. 310–311.
 13. *Griбанov A. V., Grytsiv A., Rogl P. F., Seropegin Y. D., Giester G.* X-ray Structural Study of Intermetallic Alloys RT_2Si and RTSi_2 (R = Rare Earth, T = Noble Metal) // *J. Solid State Chem*. 2010. V. 183. P. 1278–1289.
 14. *Сафронов С. Е., Грибанов А. В., Дунаев С. Ф.* Кремниевый угол тройной системы Yb–Pt–Si при 850 °C // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 8. С. 818–827
 15. *Griбанov A., Rogl P., Grytsiv A. V., Seropegin Y. D., Giester G.* Novel Intermetallic $\text{Yb}_3\text{Pt}_4\text{Si}_{6-x}$ ($x = 0.3$) – A Disordered Variant of the $\text{Y}_3\text{Pt}_4\text{Ge}_6$ -Type // *J. Alloys Compd*. 2013. V. 571. P. 93–97.
 16. *Bauer E., Lackner R., Hilscher G., Michor H., Scheidt E. W., Scherer W., Rogl P., Griбанov A., Tursina A., Seropegin Y., Giester G.* Crystal Chemistry and Low-Temperature Properties of $\text{Yb}_{18}\text{Pt}_{51.1}\text{Si}_{15.1}$ (Approximate to YbPt_3Si) // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 2006. V. 73. № 10. P. 104405–104407.
 17. *Rietveld H. M.* A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // *J. Appl. Crystallogr*. 1969. V. 2. P. 65–71.
 18. *Rodriguez-Carvajal J.* FULLPROF: a Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis // *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr. Toulouse*. 1990. P. 127.
 19. *Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J.* WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis // *Materials Science Forum, Proceedings of the European Powder Diffraction Conference (EPDIC7). Barcelona*. 2000. P. 118.
 20. *Harris I. R., Raynor G. V.* Some Observations on the Crystal Structures of the Rare-Earth Metals and Alloys // *J. Less-Common Met*. 1969. V. 17. P. 336–339.
 21. *Iandelli A., Palenzona A.* The Ytterbium-Platinum System // *J. Less-Common Met*. 1975. V. 43. P. 205–209.
 22. *Strydom A. M., Pikul A. P., Kaczorowski D.* Electronic and Magnetic Properties of $\text{Ce}_3\text{Pd}_5\text{Si}$ // *J. Alloys Compd*. 2003. V. 351. P. 54–58.
 23. *Malik, Satish K., Darshan C. Kundaliya.* Superconductivity in the New Intermetallic Compound $\text{La}_3\text{Pd}_5\text{Si}$ // *Solid State Commun*. 2003. V. 127. P. 279–282.
 24. *Chotard J. N., Tougait O., Noël H., Rogl P., Zelinskiy A., Bodak O. I.* Crystal Structure and Some Magnetic Properties of Novel Compounds: $\text{U}_3\text{Pt}_{23}\text{Si}_{11}$, $\text{U}_3\text{Pt}_5\text{Si}$ and $\text{U}_6\text{Pt}_{30}\text{Si}_{19}$ // *J. Alloys Compd*. 2006. V. 407. P. 36–43.