

## СИСТЕМА ТЬ-Pd-P: ФАЗОВІ РІВНОВАГИ І КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК

Каричорт О. Р., Коліда В. П., Буряк Н. Ю., Жак О. В.

Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна

Vasyl.kolida@lnu.edu.ua

Тернарні фосфіди, які містять рідкісноземельні (*RE*) та перехідні метали, зокрема, сполуки систем *RE*-Pd-P, демонструють цінні магнітні та електрофізичні характеристики. Сьогодні побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану для трьох систем *RE*-Pd-P, де *RE* = Ce, Er, Yb, в яких синтезовано по 6–8 тернарних фосфідів [1, 2]. Проте більшість споріднених систем вивчали лише з метою пошуку окремих тернарних сполук та вивчення їхньої структури і деяких фізичних властивостей. Так, у системі Tb-Pd-P донедавна було відомо про існування таких сполук: TbPdP (структура типу (CT) TiNiSi), TbPd<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (CT CeAl<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>), Tb<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>P<sub>6</sub> (CT Mg<sub>3</sub>Ni<sub>20</sub>B<sub>6</sub>), TbPd<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (CT CePd<sub>4</sub>P<sub>2</sub>) та Tb<sub>3</sub>Pd<sub>7</sub>P<sub>4</sub> (CT Er<sub>3</sub>Pd<sub>7</sub>P<sub>4</sub>) [2, 3], причому лише для останньої з них повністю вивчено її кристалічну структуру. Нашою метою був пошук нових тернарних фосфідів паладію і тербію, вивчення їхньої кристалічної структури та встановлення фазових рівноваг у цій системі.

Для виготовлення зразків використали стружку тербію та порошки паладію і червоного фосфору, усі чистотою не менше 0,9995 мас. част. основного компонента, які ретельно перемішували і пресували у брикети. Отримані брикети запаювали у вакуумовані кварцові ампули і спікали у муфельній печі, з поступовим нагрівом до 800 °C упродовж 48 год і витриманням 72 год за цієї температури. Спечені зразки із вмістом до 0,20 мол. част. P переплавляли в електродуговій печі, а за вмісту понад 0,20 мол. част. P використали спосіб дворазового спікання спресованих брикетів. Гомогенізацію всіх зразків виконували за 600 °C протягом 800 год. Монокристали сполук вилучено з розбитих зразків. Отримані зразки досліджували X-променевими методами: порошкові дифрактометри STOE STADI P та Guinier, CuK $\alpha$ -проміння; монокристальний дифрактометр Rigaku AFC7 з детектором Saturn 724+CCD, MoK $\alpha$ -проміння. Для обчислень використано комплекс програм WinCSD [4].

За результатами виконаного дослідження за температури 600 °C підтверджено існування раніше відомих тернарних сполук TbPd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>, TbPd<sub>4</sub>P<sub>2</sub> і Tb<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>P<sub>6</sub>; а для фосфіду TbPd<sub>2</sub>P<sub>2</sub> вперше методом порошку уточнено параметри атомів у структурі за дифрактограмою однофазного зразка: просторова група (ПГ) *I4/mmm*, CT CeAl<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>, *a* = 0,406503(7), *c* = 0,98549(2) нм, *R*<sub>1</sub> = 0,0428; *R*<sub>p</sub> = 0,1588. Окрім того, синтезовано три нових фосфіди, для двох з яких повністю вивчено кристалічну структуру: **Tb<sub>2</sub>Pd<sub>12</sub>P<sub>7</sub>**, ПГ *P6<sub>3</sub>/m*, CT Zr<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub>, *a* = 0,97114(4), *c* = 0,39598(2) нм; *R*<sub>F</sub> = 0,0372; *w*<sub>R<sub>F</sub></sub> = 0,0348 (метод монокристала); **Tb<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>P<sub>3</sub>**, ПГ *P-62m*, CT Hf<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>P<sub>3</sub>, *a* = 1,31123(5), *c* = 0,39715(2) нм, *R*<sub>1</sub> = 0,0684; *R*<sub>p</sub> = 0,0742 (метод порошку). Щодо нового фосфіду **~TbPdP<sub>2</sub>P** висловлено припущення про його належність до CT Er<sub>1-x</sub>Pd<sub>7+x</sub>P, ПГ *Imma*, *a* = 0,7975(2), *b* = 0,8566(2), *c* = 1,5923(3) нм. На підставі фазового складу зразків побудовано частину діаграми фазових рівноваг системи Tb-Pd-P за температури 600 °C.

1. Zelinska M., Oryshchyn S., Zhak O. et al. The Er–Pd–{P, As, Sb} systems: phase equilibria, structures and magnetic properties // Coll. Abstr. XI Sci. Conf. “Lviv Chemistry Reading”. Lviv, 30 May – 1 June 2007. P. H33.

2. Будник С. Л. Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук в системах {Ce,Yb}–{Co,Ni}–P та деяких споріднених з ними. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2002. 18 с.

3. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data, Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. ASM International, Materials Park (OH), 2013.

4. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). J. Appl. Crystallogr. 2014. Vol. 47. P. 803–805.