

УДК 541.44+546.668.

ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМАХ ГИДРИД ИТТЕРБИЯ – ГЕРМАНИЙ И ИТТЕРБИЙ–ГЕРМАНИЙ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ КВАЗИГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ

В.Н. Вербецкий, Э.А. Мовлаев, Ю.А. Великодный

(кафедра химии и физики высоких давлений; e-mail verbetsky@hydride.chem.msu.ru)

Изучены превращения, протекающие в системах YbH₃-Ge и Yb-Ge в условиях высоких квазигидростатических давлений при 500–900°. Установлено образование нового соединения YbGe, кристаллизующегося в ГЦК решетке с периодом $a = 5690 \text{ \AA}$. Сделано предположение об образовании в системе Yb-Ge в условиях высоких давлений еще ряда новых соединений.

Взаимодействие водорода с интерметаллическими соединениями (ИМС), в состав которых входят редкоземельные металлы, железо, кобальт и никель, достаточно хорошо изучено. Однако крайне мало сведений имеется о гетерометаллических гидридах с Si, Ge, Sn. Наиболее изученными в настоящее время являются гидриды, образующиеся при взаимодействии водорода с ИМС состава R₅Si₃ и R₅Ge₃ [1, 2].

В данной работе предпринята попытка синтеза новых гетерометаллических гидридов иттербия и германия в условиях высоких квазигидростатических давлений.

Экспериментальная часть

Гидрид иттербия состава YbH_{2,9} получен взаимодействием металлического иттербия и водорода при температуре 400° и давлении водорода 3–4 МПа.

После окончания реакции автоклав с образцом медленно охлаждали до комнатной температуры. Использованный германий имел чистоту 99,96%.

Реакционную смесь готовили смешением порошков в агатовой ступке, прессовали в цилиндрические таблетки и помещали в камеру высокого давления.

Методика синтеза при высоких давлениях реализована в аппарате типа «наковальни Бриджмена» с камерой типа «чечевица» (рабочий объем ~1 см³) изготовленной из литографского камня. В качестве материала, изолирующего реакционную смесь от графитового нагревателя, заполняющего свободное пространство камеры и передающего давление на образец, использовали хлорид натрия. Съемку образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2 ($\lambda \text{ CuK}\alpha$), STADI/P и в камере FR-552.

Результаты и их обсуждение

Условия проведения эксперимента и фазовый состав образцов после обработки реакционной смеси в условиях высоких давлений представлены в табл. 1.

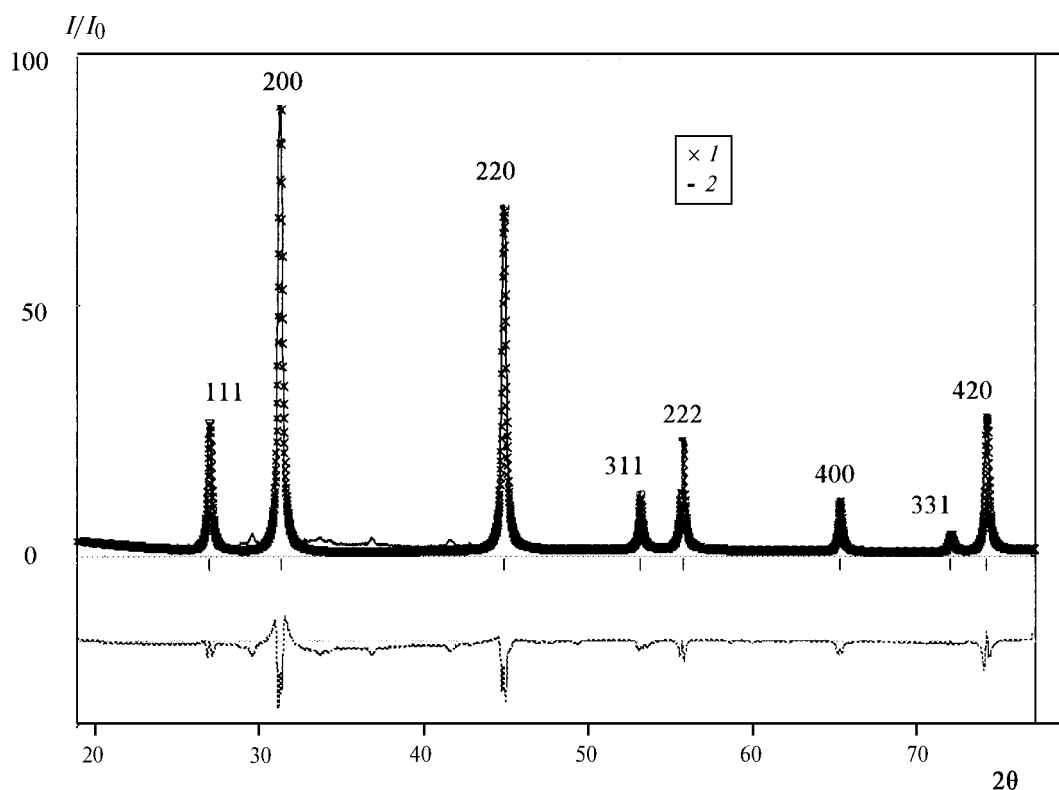
Как видно из полученных данных, чистый гидрид иттербия в этих условиях стабилен и никаких превращений не претерпевает.

Во всех образцах, обработанных в условиях высоких давлений, при соотношении исходных компонентов YbH_{2,9}:Ge от 2:1 до 8:1, по данным РФА, образуется новое соединение (структурный тип NaCl), обозначенное в табл. 1 как X-фаза. При этом количество X-фазы

Таблица 1

Условия синтеза и фазовый состав продуктов реакции

Исходный состав, YbH _{2,9} :Ge	Давление, кбар	Температура, °С	Время, ч	Фазовый состав продуктов реакции
YbH _{2,9}	50	800	4	YbH _{2,9} Yb ₂ O ₃
8:1	60	900	4	YbH _{2,9} , X-фаза (мало)
5:1	60	900	3	Yb ₂ O ₃ YbH _{2,9} , X-фаза (мало)
5:1	50	500	3	YbH _{2,9} , X-фаза (мало)
3:1	60	800	2	Yb ₂ O ₃ YbH _{2,9} , X-фаза (много) Ge
2:1	60	900	2	Yb ₂ O ₃ YbH _{2,9} , X-фаза (много) Ge



Сравнение рассчитанной (1) и экспериментальной (2) рентгенограмм YbGe

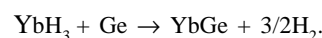
в образцах растет с увеличением содержания германия в исходной реакционной смеси. Так как процесс в условиях квазигидростатики является неравновесным, то в продуктах реакции присутствуют и исходные компоненты – гидрид иттербия и германий.

Исследование термического разложения образцов, полученных в условиях высоких давлений, показало, что при нагревании в вакууме до 800° происходит частичная десорбция водорода, связанная, по данным РФА, с разложением тригидрида иттербия. Рентгенографические характеристики X-фазы в этих условиях не меняются. Такая высокая термическая устойчивость X-фазы вызвала предположение об отсутствии в ней водорода.

По данным [3], при атмосферном давлении в системе Yb–Ge образуются три ИМС состава Yb₃Ge₅, Yb₁₁Ge₁₀ и Yb₅Ge₃, кристаллическая структура которых отлична от структуры X-фазы. С целью проверки нашего предположения были приготовлены смеси состава Yb:Ge = 1:3,1:2 и 1:1,67, которые выдержали в аналогичном режиме в условиях высоких давлений. По данным РФА, во всех этих образцах была синтезирована X-фаза. Наибольшее количество ее получено в образце состава Yb:Ge = 1:1,67. Кроме X-фазы в нем присутствуют малые количества NaCl (изолирующий материал) и Yb₂O₃. Результаты индирования линий X-фазы этого образца представлены в табл. 2.

Наше предположение о том, что X-фаза имеет состав YbGe и кристаллизуется в структурном типе NaCl, подтверждается хорошим совпадением теоретической и экспериментальной рентгенограмм (рисунок). YbGe кристаллизуется в ГЦК-сингонии с периодом $a = 5,690(1) \text{ \AA}$ и объемом элементарной ячейки $V = 184,3(1) \text{ \AA}^3$.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях высоких давлений нами синтезировано новое соединение YbGe со структурой типа NaCl. По-видимому, энтальпия образования этого соединения при высоких давлениях достаточно высока, так как синтез YbGe в системе гидрид иттербий–германий может быть описан следующей схемой:



Интересно отметить, что в условиях высоких давлений был синтезирован интерметаллид со структурой, совершенно не характерной для ИМС редкоземельных метал-

Таблица 2

Индирование рентгенограммы

d, -	2θ	I/I ₀	h k l
3,286	27,12	23,67	1 1 1
2,998	29,78	5,94	Yb ₂ O ₃
2,845	31,41	100,00	2 0 0
2,595	34,53	2,68	Yb ₂ O ₃
2,012	45,02	71,63	2 2 0
1,992	45,49	8,14	NaCl
1,837	49,59	2,01	Yb ₂ O ₃
1,716	53,34	12,01	3 1 1
1,643	55,93	22,88	2 2 2
1,566	58,92	1,89	Yb ₂ O ₃

лов с переходными металлами. Структура NaCl наблюдается только для соединений РЗМ с неметаллическими элементами Va и VIa групп, причем образование этих соединений обусловлено частично ионным характером связи между элементами.

Необходимо также отметить, что в ряде опытов в образцах с большим содержанием как германия, так и ит-

тербия наблюдалось присутствие еще одной фазы со структурой типа AuCu₃. Соединения с этой структурой присутствуют в системах РЗМ-Sn и РЗМ-Pb. Особенности поведения систем YbH₃-Ge и Yb-Ge в условиях высоких давлений свидетельствуют о сложном характере происходящих в них фазовых превращений, что требует продолжения исследований в этом направлении.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 99-03-32508).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Bruer B.A., Clark N.J., McColm I.J. // J. Les.-Com. met. 1985. **110**. P. 131.
2. McColm I.J., Ward J.M. // J. Alloys and Compounds. 1992. **178**. P. 91.
3. Диаграмма состояния двойных металлических систем. Справочник. Под общей ред. академика РАН Н.П. Лякишева. Т 2. С. 822. М., 1997.

Поступила в редакцию 06.12.01