

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 669.017.13+554.016.2

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СИСТЕМАХ Pd–(Cu, Ag, Au)–(In, Sn)

© 2024 г. Е. Г. Кабанова^а, Г. П. Жмурко^а, А. С. Павленко^а,
Е. А. Пташкина^{а, *}, М. А. Карева^а, В. Н. Кузнецов^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: evgeniyaptashkina@gmail.com

Поступила в редакцию 11.06.2024 г.

После доработки 23.07.2024 г.

Принята к публикации 23.08.2024 г.

Определена кристаллическая структура тройных интерметаллических соединений τ_1 в системах Pd–(Cu, Ag, Au)–Sn. Установлено, что в серебряной и золотой системах они кристаллизуются в объемноцентрированной тетрагональной ячейке с упорядочением атомов, отвечающим структурному типу Al_3Ti , а в медной системе для τ_1 -фазы реализуется структура VRh_2Sn , являющаяся его дополнительно упорядоченной производной. Обобщены и проанализированы имеющиеся в литературе и полученные авторами данные по структурам двойных и тройных соединений, являющихся упорядоченными производными от структуры типа Cu, в системах Pd с элементами 11-й группы и непереходными металлами In и Sn. Показано, что они образуются при определенных значениях электронной концентрации (e/a): со структурными типами AuCu и Al_3Zr при $e/a = 0.75$, со структурными типами Al_3Ti и VRh_2Sn при $e/a = 0.8–1$ и со структурным типом AuCu_3 при $e/a = 1$. Размерный фактор влияет на направленность и протяженность областей гомогенности фаз.

Ключевые слова: интерметаллиды палладия, кристаллическая структура, электронная концентрация, размерный фактор

DOI: 10.31857/S0044457X24120074, EDN: IWOU5F

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы и интерметаллические соединения на основе палладия находят применение в качестве катализаторов, материалов для протонообменных мембран, контактных материалов в микроэлектронике, конструкционных материалов в стоматологии и в ряде других областей [1–3]. Часто используемыми легирующими добавками к палладию являются металлы 11-ой группы (медь, серебро и золото), образующие с палладием широкие области твердых растворов, а также индий и олово. Для последних характерно большое число интерметаллидов как с палладием, так и с металлами 11-ой группы.

Особенно важно иметь информацию о соединениях, находящихся в равновесии с твердыми растворами на основе ГЦК-компонентов (Pd, Cu, Ag, Au). Эти соединения, с одной стороны, лимитируют области твердых растворов, а с другой — обладают самостоятельными свойствами, которые могут играть существенную роль при

разработке новых материалов и выборе способов их технологической обработки.

Богатые палладием части фазовых диаграмм и кристаллическая структура соединений в системах Pd–(Cu, Ag, Au)–(In, Sn) изучены в работах [4–11]. Полученные авторами результаты представлены на рис. 1 в виде изотермических сечений систем при 500°C. Видно, что во всех системах ГЦК-твердый раствор находится в равновесии с фазами на основе двойных соединений Pd_3In или Pd_3Sn и тройными интерметаллидами, содержащими от 18 до 25 ат. % непереходного элемента.

Согласно литературным данным, соединение Pd_3Sn имеет структуру AuCu_3 [12]. Соединение Pd_3In кристаллизуется в двух модификациях: низкотемпературной α - Pd_3In со структурой AuCu [13] или Al_3Zr ¹ [12, 14] и высокотемпера-

¹Для структур типа AuCu и Al_3Zr , приведенных для фазы α - Pd_3In в работах [13, 14], приведены идентичные значения периодов общей для них условной ГЦТ-субъединицы.

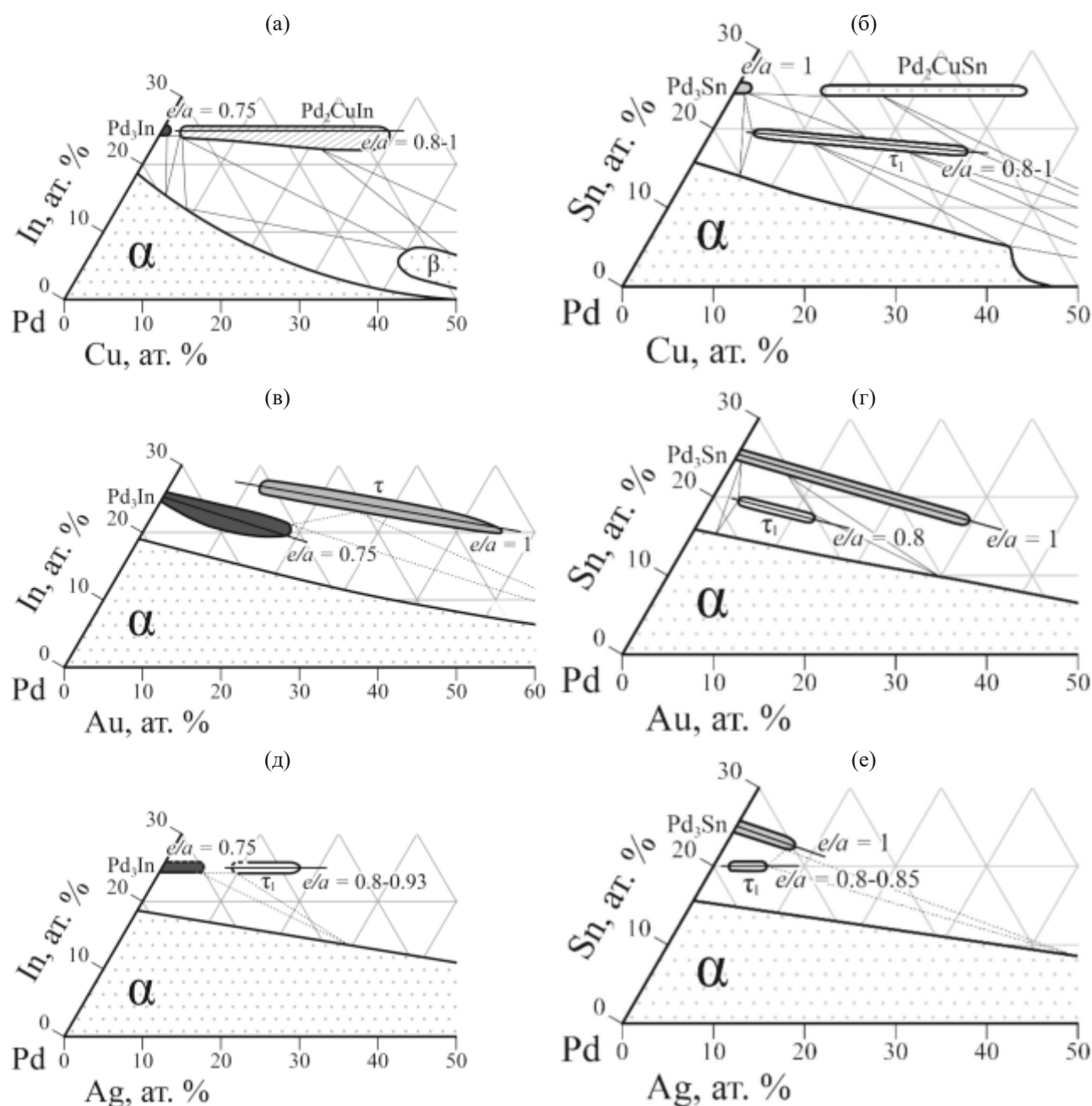


Рис. 1. Части изотермических сечений систем Pd–Cu–In (а), Pd–Cu–Sn (б), Pd–Au–In (в), Pd–Au–Sn (г), Pd–Ag–In (д), Pd–Ag–Sn (е) при 500°C [4–8, 11].

турной β -Pd₃In со структурой Al₃Ti [12–14]. Первоначально для соединения Pd₃In была определена структура In [15], так как из-за близких факторов рассеяния рентгеновского излучения атомами Pd и In [16] сверхструктурные пики на рентгенограммах обнаружить не удалось. Действительные структуры модификаций Pd₃In были установлены позднее с помощью нейтронографического метода [14]. На основании своих и имеющихся на тот момент литературных данных [12, 17, 18] авторы [14] показали, что тетрагональ-

ные упорядоченные структуры типа AuCu/Al₃Zr и Al₃Ti рентгенографически различимы по отношению параметров c и a (далее c/a) общей для них условной гранецентрированной тетрагональной (псевдокубической) ячейки. Отношение c/a , равное ~ 0.935 , указывает на структуру типа AuCu/Al₃Zr, а отношение c/a , близкое к 0.91, характерно для фаз со структурой Al₃Ti.

С помощью этого способа авторы [7, 8] определили фазовые границы и структуру тройных соединений в системах Pd–Cu–In и Pd–Ag–In

(рис. 1а, 1д). Соединение τ_1 в системе с серебром имеет структуру типа Al_3Ti , а в системе с медью кристаллизуется в структуре типа VRh_2Sn [7]. Последняя является результатом дополнительного упорядочения структурного типа Al_3Ti , когда атомы меди занимают только позицию $2b$, а атомы палладия — $4d$. Достоверность полученных в работе [7] результатов подтверждена данными [19].

Структурным прототипом тройной фазы τ в системе $Pd-Au-In$ (рис. 1в) является $AuCu_3$ [12]. Фаза Pd_2CuSn (рис. 1б) идентифицируется как структура собственного типа [5], хотя недавно [20] для нее также была предложена структура сплава Гейслера (L_{21}), которая при понижении температуры превращается по мартенситному механизму в орторомбическую структуру типа Fe_3C с периодами решетки, близкими к найденным в [5].

В ранее выполненных работах [4, 5, 11] структура тройных соединений τ_1 в системах $Pd-Cu-Sn$, $Pd-Ag-Sn$ и $Pd-Au-Sn$ из-за близости факторов рассеяния рентгеновского излучения атомами компонентов была описана как имеющая тип In . Однако отсутствие упорядочения в этих фазах представляется маловероятным. В связи с этим в настоящей работе выполнено новое рентгенографическое исследование, направленное на выявление наличия и характера упорядочения кристаллической структуры интерметаллических фаз τ_1 в системах $Pd-(Cu, Ag, Au)-Sn$. Полученные данные совместно с имеющимися результатами исследования систем $Pd-(Cu, Ag, Au)-(In, Sn)$ были использованы для выявления роли металлохимических факторов в формировании структур упорядоченных соединений палладия, основанных на ГЦК-решетке типа Cu .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента. Для определения кристаллической структуры фаз τ_1 в системах $Pd-(Cu, Ag, Au)-Sn$ были синтезированы образцы следующих составов: $Pd_{56}Cu_{28}Sn_{16}$ (**1**), $Pd_{75}Ag_6Sn_{19}$ (**2**) и $Pd_{72}Au_{10}Sn_{18}$ (**3**). Для достижения максимальной интенсивности возможных сверхструктурных линий количество металла 11-ой группы в них было близко к максимально возможному (рис. 1б, 1г, 1е).

Для синтеза образцов использовали металлы высокой чистоты: палладий (штрипсы,

99.95 мас. %), золото (гранулы, 99.92 мас. %), серебро (пластины, 99.95 мас. %), олово (гранулы, 99.99 мас. %), медь (стружка, 99.9 мас. %). Сплавы готовили методом электродуговой плавки в атмосфере аргона, очищенного предварительной плавкой геттера. Гомогенизирующий отжиг проводили в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 500°C в течение 1440 ч. Равновесный фазовый состав сплавов фиксировали закалкой в холодную воду.

Методы исследования. Составы фаз в полученных сплавах определяли с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Leo Evo 50XPV, оснащенного системой EDX энергодисперсионного анализа INCA Energy 450 фирмы Oxford Instruments (точность измерения составляет 2% от содержания элемента).

Рентгенофазовый анализ полученных сплавов проводили путем снятия рентгенограмм с порошка на дифрактометрах Stoe Stadi P (монохроматизированное $CuK_{\alpha 1}$ -излучение, германиевый монохроматор, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, интервал углов $2\theta = 20^\circ-90^\circ$, шаг 0.01°) и ДРОН-4 (монохроматизированное CuK_{α} -излучение, графитовый монохроматор на вторичном пучке, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, интервал углов $2\theta = 20^\circ-90^\circ$, шаг 0.1°). Съемку проводили при температуре 297(2) К.

Для расшифровки полученных рентгенограмм использовали программный пакет STOE WinXPOW, версия 2.24 [21]. Уточнение кристаллических структур тройных соединений τ_1 в системах $Pd-(Cu, Ag, Au)-Sn$ проводили методом Ритвельда с помощью программного обеспечения FullProf [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования сплавов систем $Pd-(Cu, Ag, Au)-Sn$ методом микрорентгено-спектрального анализа представлены в табл. 1. Видно, что составы реализующихся в них τ_1 -фаз близки к составу шихты, хотя в образцах **2** и **3** определяется небольшое количество второй фазы: в образце **2** — фазы на основе соединения Pd_3Sn , а в образце **3** помимо τ_1 -фазы присутствует α -твердый раствор.

В табл. 2 и на рис. 2 показаны результаты рентгеновского анализа исследуемых образцов. Видно, что на порошковых рентгенограммах образцов **1** и **3** (рис. 2а, 2в) в диапазоне от $\sim 25^\circ$ до 31° присутствуют сверхструктурные рефлексy малой

Таблица 1. Результаты исследований образцов методами МРСА и РФА

№ образца	Состав сплава по шихте, ат. %	Фазы	c/a^*	Состав фаз, ат. %
1	$\text{Pd}_{56}\text{Cu}_{28}\text{Sn}_{16}$	τ_1	0.87	$\text{Pd}_{56.6}\text{Cu}_{27.6}\text{Sn}_{15.8}$
2	$\text{Pd}_{75}\text{Ag}_6\text{Sn}_{19}$	Pd_3Sn	—	—**
		τ_1	0.914	$\text{Pd}_{75.4}\text{Ag}_{6.2}\text{Sn}_{18.4}$
3	$\text{Pd}_{72}\text{Au}_{10}\text{Sn}_{18}$	α	—	$\text{Pd}_{72.5}\text{Au}_{14.6}\text{Sn}_{12.9}$
		τ_1	0.92	$\text{Pd}_{74.1}\text{Au}_{7.9}\text{Sn}_{18.0}$

*Для условной гранецентрированной тетрагональной субъячейки.

**Размеры выделенной фазы слишком малы для определения точного состава.

Таблица 2. Результаты уточнения структур фаз τ_1 в системах Pd—(Cu,Ag,Au)—Sn методом Ритвельда

№ образца	Состав фазы τ_1 по данным МРСА, ат. %	Структурный тип, пр. гр.	Параметры решетки, Å	Позиция: координаты (x, y, z), заселенность (%) / B_{iso}	Содержание τ_1 -фазы в образце, %	Rb/RF	Rp/Rwp, χ^2
1	$\text{Pd}_{56.6}\text{Cu}_{27.6}\text{Sn}_{15.8}$	VRh_2Sn , $I4/mmm$	$a = 4.0691(4)$ $c = 7.0531(9)$	$2a(0, 0, 0)$, Sn(64), Pd(15), Cu(21)/0.69 $2b(0, 0, 0.5)$, Cu(89), Pd(11)/0.71 $4d(0, 0.5, 0.25)$, Pd(100)/0.28	100.0(0.96)*	0.0547/ 0.0574	0.0963/ 0.136, 2.87
2	$\text{Pd}_{75.4}\text{Ag}_{6.2}\text{Sn}_{18.4}$	Al_3Ti , $I4/mmm$	$a = 4.0854(5)$ $c = 7.4721(11)$	$2a(0, 0, 0)$, Ag(17), Sn(74), Pd(9)/0.39 $2b(0, 0, 0.5)$, Ag(8), Pd(92)/0.99 $4d(0, 0.5, 0.25)$, Pd(100)/0.84	90.35(0.93)	0.0547/ 0.1096	0.103/ 0.152, 1.73
3	$\text{Pd}_{74.1}\text{Au}_{7.9}\text{Sn}_{18.0}$	Al_3Ti , $I4/mmm$	$a = 4.0775(5)$ $c = 7.5056(7)$	$2a(0, 0, 0)$, Au(22), Sn(72), Pd(6)/0.19 $2b(0, 0, 0.5)$, Au(10), Pd(90)/0.42 $4d(0, 0.5, 0.25)$, Pd(100)/0.33	82.2(0.8)	0.0394/ 0.0720	0.0830/ 0.137, 2.68

*В скобках указана ошибка определения.

интенсивности. Индексирование наборов отражений, включающих эти сверхструктурные линии, показало, что они соответствуют объемно-центрированной тетрагональной структуре типа Al_3Ti .

Предварительное уточнение структуры фазы τ_1 в системе Pd—Cu—Sn (образец 1) показало, что рассеивающая способность атомов, занимающих позицию $2b$ с координатами (0 0 0.5), значительно меньше, чем атомов в позициях $2a$ и $4d$. При этом рассеивающая способность атомов в позициях $2a$

и $4d$ практически одинакова. На основании этого был сделан вывод, что в позиции $2b$ преимущественно располагаются самые легкие атомы Cu, а (с учетом литературных данных о заселенности позиций в структурах соединений Pd_2CuIn [5] и $\text{Pd}_{75}\text{Ti}_{17}\text{Pb}_5$ [12]) позиция $4d$ занята только атомами палладия. Соответственно, позицию $2a$ занимают атомы Sn, Cu и Pd в количествах, соответствующих составу сплава.

Результаты окончательного уточнения предложенной модели методом Ритвельда представлены

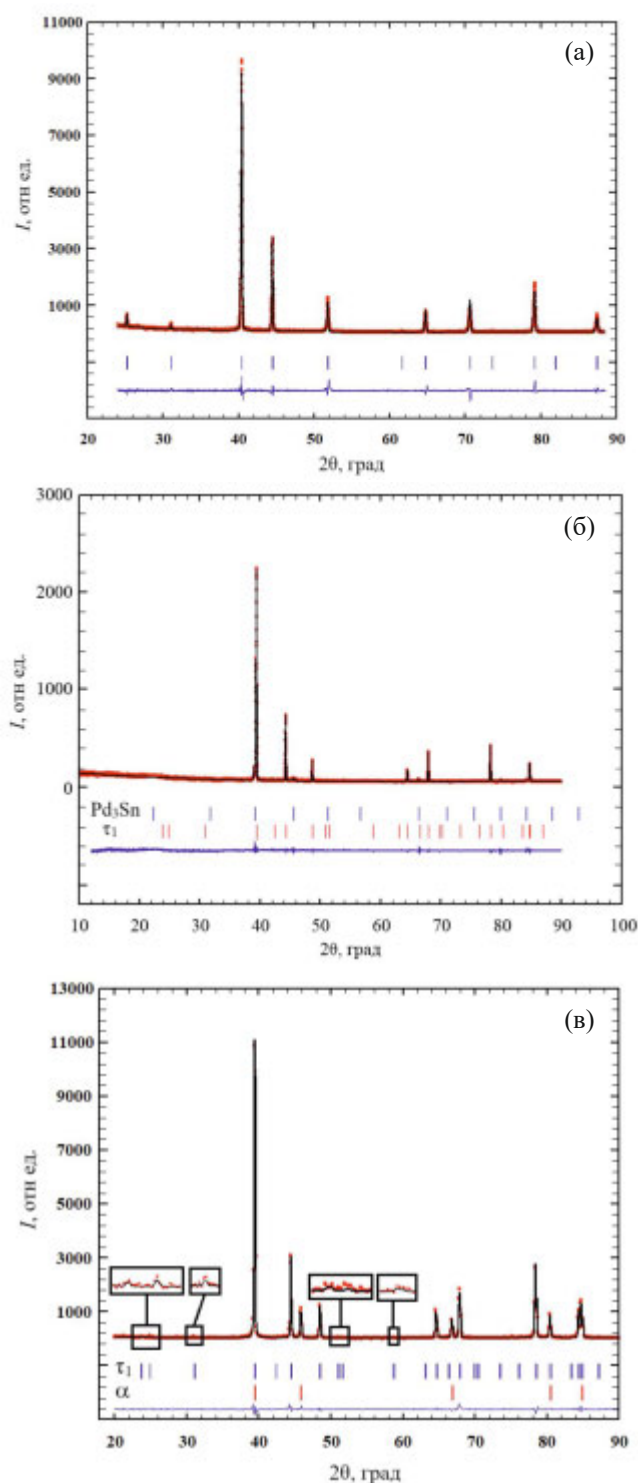


Рис. 2. Рентгенограммы образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в) и результаты уточнения структур фаз τ_1 в системах Pd–Cu–Sn (а), Pd–Ag–Sn (б) и Pd–Au–Sn (в) методом Ритвельда. Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — рассчитанная рентгенограмма, нижняя линия — разностная кривая. Вертикальные линии — положение брэгговских рефлексов для фаз, указанных слева.

в табл. 2. Как и в соединении Pd_2CuIn со структурой VRh_2Sn , в τ_1 -фазе системы Pd–Cu–Sn атомы меди в основном занимают отдельную кристаллографическую позицию $2b$, а отношение параметров c/a в общей для них условной гранецентрированной тетрагональной субъячейке имеет одинаковое значение (0.87). Кроме того, растворимость меди в обеих фазах практически одинаковая и составляет ~ 30 ат. % Cu. Поэтому был сделан вывод, что фаза τ_1 в системе Pd–Cu–Sn имеет структурный тип VRh_2Sn .

При анализе структуры фазы τ_1 в системе Pd–Au–Sn (образец 3) было установлено, что наибольшей рассеивающей способностью обладают атомы в позиции $2a$, а в позиции $2b$ она несколько выше, чем в позиции $4d$. С учетом этого и состава τ_1 -фазы в образце 3 была предложена модель, в которой атомы золота в основном занимают позицию $2a$ вместе с атомами олова и палладия, а также входят в позицию $2b$. Результаты дальнейшего уточнения структуры образца 3 представлены в табл. 2.

На рентгенограмме образца 2 сверхструктурные линии отсутствуют (у атомов палладия, олова и серебра близкие факторы рассеяния рентгеновского излучения [16]), поэтому структура присутствующей на ней τ_1 -фазы формально была определена как имеющая тип In. Но поскольку эта фаза образуется при том же содержании олова и имеет такое же отношение c/a (~ 0.92), что и τ_1 -фаза в системе Pd–Au–Sn, для τ_1 -фазы в системе Pd–Ag–Sn (табл. 3) также была предложена структура типа Al_3Ti с аналогичным распределением атомов по кристаллографическим позициям. Результаты уточнения структуры методом Ритвельда (табл. 2) не противоречат данному выбору.

Полученные экспериментальные данные дополняют более ранние исследования авторов [4–8, 11] и позволяют сделать вывод, что в системах Pd–(Cu, Ag, Au)–(In, Sn) в равновесии с твердым раствором на основе палладия находятся фазы, структуры которых являются упорядоченными производными структурного типа Cu: AuCu_3 , Al_3Ti , $\text{AuCu}/\text{Al}_3\text{Zr}$ и VRh_2Sn . Единственным исключением является соединение Pd_2CuSn , имеющее собственный структурный тип.

Обращает на себя внимание тот факт, что в системах палладия с элементами 11-ой группы и

индием фазы со структурой типа Al_3Ti образуются при ~ 25 ат. % непереходного металла, а в системах с оловом — при ~ 20 ат. % (рис. 1). Обычно это свойственно фазам, устойчивость которых определяется электронной концентрацией, т.е. средним числом валентных sp -электронов на атом (далее e/a) [12, 14, 23–25]. Соответствие между электронной концентрацией и структурами соединений палладия Pd_3M ($\text{M} = \text{Tl}, \text{Pb}, \text{Bi}$ и их смеси) изучалось в работе [12]. Установлено, что при $e/a = 0.75$ соединения имеют структуру типа $\text{AuCu}/\text{Al}_3\text{Zr}$, при $e/a = 0.8$ — структуру типа Al_3Ti , а при $e/a = 1.0$ — структуру AuCu_3 . Для α - и β -модификаций фазы Pd_3In со структурами $\text{AuCu}/\text{Al}_3\text{Zr}$ и Al_3Ti такие же значения e/a указаны в [14], по данным [26], структура типа AuCu_3 возникает даже тогда, когда значение $e/a = 1$ достигается за счет растворения водорода в Pd_3In .

Значения электронной концентрации для фаз, находящихся в равновесии с ГЦК-твердым раствором, в системах $\text{Pd}-(\text{Ag}, \text{Au}, \text{Cu})-(\text{In}, \text{Sn})$ рассчитаны в настоящей работе на основе данных о составах фаз [4–11]. Электронную концентрацию определяли как сумму произведений мольных долей компонентов на число валентных sp -электронов ($\text{Pd} = 0, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Cu} = 1, \text{In} = 3, \text{Sn} = 4$). Полученные значения приведены в табл. 3 и нанесены в виде изолиний на изотермические сечения (рис. 1). Можно отметить, что закономерности, установленные в [12] для двойных соединений Pd_3M , соблюдаются и для тройных соединений. Кристаллические структуры реализующихся фаз коррелируют с определенными значениями электронной концентрации вне зависимости от природы металла 11-ой группы или непереходного элемента. Так, при $e/a = 0.75$ во всех тройных системах с индием устойчивыми являются твердые растворы на основе α - Pd_3In со структурой $\text{AuCu}/\text{Al}_3\text{Zr}$. При $e/a = 0.8$ – 1 в системах $\text{Pd}-(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au})-(\text{In}, \text{Sn})$ устойчивы тройные соединения со структурой Al_3Ti или полученной в результате ее дополнительного упорядочения структурой VRh_2Sn . При этом из-за необходимости поддержания электронной концентрации в указанных пределах (у Sn валентных электронов на 1 больше, чем у In) тройные фазы τ_1 в системах $\text{Pd}-(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au})-\text{Sn}$ реализуются при ~ 20 ат. % Sn , т.е. не соответствуют стехиометрии соответствующей им структуры Al_3Ti . При $e/a = 1$ устойчивы двойные и тройные соединения со струк-

турой AuCu_3 (табл. 3). Когда значения электронной концентрации превышают 1.0, например у соединений Pd_2CuSn с $e/a > 1.05$, упорядоченные фазы на основе ГЦК-решетки теряют устойчивость и замещаются структурами другого типа.

Следует отметить, что в тройных системах $\text{Pd}-(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au})-(\text{In}, \text{Sn})$ области гомогенности изоструктурных фаз, реализующихся при определенных значениях e/a , имеют разную протяженность и направленность (рис. 1). По-видимому, это связано с размерами атомов металлов 11-ой группы и, как следствие, с их возможностью замещать атомы Pd и In или Sn в подрешетках кристаллических структур.

Металлический радиус золота ($r_{\text{Au}} = 144$ пм) [27] имеет промежуточное значение между радиусами палладия ($r_{\text{Pd}} = 137$ пм) и индия или олова ($r_{\text{In}} = 166$ пм, $r_{\text{Sn}} = 162$ пм), поэтому в структуре соединений Pd_3In и Pd_3Sn оно занимает кристаллографические позиции обоих металлов. Как результат, области гомогенности соответствующих фаз довольно протяженные (~ 20 ат. % в Pd_3In и ~ 30 ат. % в Pd_3Sn) и вытянуты вдоль линий с постоянным значением e/a (0.75 для раствора золота в α - Pd_3In и 1 для раствора золота в Pd_3Sn). Медь из-за своего маленького размера ($r_{\text{Cu}} = 128$ пм) [27] замещать In и Sn в структурах соединений Pd_3In и Pd_3Sn не может, поэтому даже небольшое ее добавление приводит к увеличению электронной концентрации e/a и, как следствие, к уменьшению устойчивости фаз на основе соединений Pd_3In и Pd_3Sn .

Области гомогенности тройных интерметаллидов τ и τ_1 в системах с золотом (рис. 1в, 1г) заметно отличаются по протяженности, но, как и области гомогенности фаз на основе соединений Pd_3In и Pd_3Sn , вытянуты вдоль линий постоянной электронной концентрации, т.е. золото в их структурах замещает как палладий, так и индий. В медных системах тройные фазы реализуются в определенном интервале e/a : от 0.8 до 1 в области гомогенности соединения Pd_2CuIn и τ_1 и от 1.1 до 1.32 в области устойчивости соединения Pd_2CuSn . Поскольку области гомогенности тройных фаз в системах $\text{Pd}-\text{Cu}-\text{In}(\text{Sn})$ вытянуты приблизительно по изоконцентраатам непереходного металла, атомы меди в их структурах замещают только наиболее близкие им по размеру атомы палладия, сепарируясь, как подтверждает эксперимент, в отдельные кристаллографиче-

Таблица 3. Отношение периодов / и электронная концентрация для двойных и тройных соединений на основе Pd в системах Pd–In, Pd–Sn и Pd–(Cu, Ag, Au)–(In, Sn)

Система	Фаза	Структурный тип	c/a^*	e/a^{**}
Pd–In	α -Pd ₃ In	AuCu/Al ₃ Zr	0.935	0.75
	β -Pd ₃ In	Al ₃ Ti	0.91	0.8
Pd–Sn	Pd ₃ Sn	AuCu ₃	1	1
Pd–Cu–In	Pd ₃ In	AuCu/Al ₃ Zr	0.94	0.75
	Pd ₂ CuIn	VRh ₂ Sn	0.89–0.87	0.8–1
Pd–Cu–Sn	Pd ₃ Sn	AuCu ₃	1	1
	τ_1	VRh ₂ Sn	0.88	0.8–1
	Pd ₂ CuSn	Pd ₂ CuSn	–	1.05–1.32
Pd–Ag–In	Pd ₃ In	AuCu/Al ₃ Zr	0.94	0.75
	τ_1	Al ₃ Ti	0.88	0.8–0.93
Pd–Ag–Sn	Pd ₃ Sn	AuCu ₃	1	1
	τ_1	Al ₃ Ti	0.92	0.8–0.85
Pd–Au–In	Pd ₃ In	AuCu/Al ₃ Zr	0.94	0.75
	τ	AuCu ₃	1	1
Pd–Au–Sn	Pd ₃ Sn	AuCu ₃	1	1
	τ_1	Al ₃ Ti	0.92	0.8

*Для условной гранецентрированной тетрагональной субъячейки.

**Среднее число валентных *sp*-электронов на атом.

ские позиции (табл. 2) [5, 7, 18]. Именно это приводит к дополнительному упорядочению тройных фаз и значительному растворению в них меди.

У серебра атомный радиус и количество валентных электронов такие же, как у золота. Однако в системах Pd–Ag–In и Pd–Ag–Sn оно ведет себя по-разному. В системе с индием (рис. 1д) оно замещает только атомы палладия в фазах α -Pd₃In и τ_1 . В системе с оловом (рис. 1е) область гомогенности соединения Pd₃Sn вытянута вдоль линии постоянной электронной концентрации ($e/a = 1$), т.е. атомы серебра замещают в структуре AuCu₃ как атомы палладия, так и атомы олова.

Причины наблюдаемого различия в поведении Au и Ag пока не ясны. Отметим только, что многие специфические свойства золота рассматриваются как результат релятивистской стабилизации *s*-состояний его атомов [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что тройные соединения τ_1 в системах Pd–(Ag, Au)–Sn кристаллизуются в структурном типе Al₃Ti. В системе с медью структура τ_1 -фазы соответствует структурному типу VRh₂Sn, производному от структурного типа Al₃Ti.

Все соединения, находящиеся в равновесии с ГЦК-твердым раствором в системах Pd–(Cu, Ag, Au)–(In, Sn), имеют структуры, производные от структурного типа Cu (AuCu₃, Al₃Ti, AuCu/Al₃Zr или VRh₂Sn). Исключением является фаза Pd₂CuSn с собственным структурным типом.

Кристаллическая структура фаз, производных от структурного типа Cu (AuCu₃, Al₃Ti, AuCu/Al₃Zr или VRh₂Sn), определяется электронной концентрацией e/a . Независимо от стехиометрии, соединения со структурой AuCu/Al₃Zr существуют при $e/a = 0.75$, со

структурами Al_3Ti и VRh_2Sn — при $e/a = 0.8-1$, а соединения со структурой AuCu_3 устойчивы при $e/a = 1$. При значениях $e/a > 1$ упорядоченные структуры на основе ГЦК-ячейки не возникают.

Различие в размерах атомов элементов 11-ой группы определяет протяженность и направление областей гомогенности фаз, существующих в палладиевом угле систем $\text{Pd}-(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au})-(\text{In}, \text{Sn})$.

Поведение серебра в системе $\text{Pd}-\text{Ag}-\text{In}$ аналогично поведению меди в системе $\text{Pd}-\text{Cu}-\text{In}$. В системе $\text{Pd}-\text{Ag}-\text{Sn}$ серебро ведет себя подобно золоту в системе $\text{Pd}-\text{Au}-\text{Sn}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Национального исследовательского проекта № АААА-А21-121011590083-9. Исследование состава образцов выполнено на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Leo Evo 50XPV с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 фирмы Oxford Instruments, приобретенном в рамках Программы развития МГУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wencka M., Hahne M., Kocjan A. et al. // *Intermetallics*. 2014. V. 55. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.07.007>
2. Акимова О.В., Овчаров А.В., Горбунов С.В. // Неорганические материалы. 2023. V. 59. № 11. P. 1326. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23110015>
3. Бумагин Н.А. // Журн. общ. химии. 2022. V. 92. № 1. P. 102. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22010115>
4. Kareva M.A., Kabanova E.G., Kuznetsov V.N. et al. // *Moscow Univ. Bull., Ser. Khim.* 2011. V. 66. № 6. P. 381. <https://doi.org/10.3103/S0027131411060046>
5. Kareva M.A., Kabanova E.G., Kalmykov K.B. et al. // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2014. V. 35. № 4. P. 413. <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0299-5>
6. Ptashkina E.A., Kabanova E.G., Yatsenko A.V. et al. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 776. P. 620. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.282>
7. Ptashkina E.A., Kabanova E.G., Kalmykov K.B. et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 845. P. 156166. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156166>
8. Pavlenko A.S., Ptashkina E.A., Zhmurko G.P. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2023. V. 97. P. 42. <https://doi.org/10.1134/S0036024423010235>
9. Zemanova A., Semenova O., Kroupa A. et al. // *Monatsh. Chem.* 2005. V. 136. № 11. P. 1931. <https://doi.org/10.1007/s00706-005-0384-x>
10. Zemanova A., Semenova O., Kroupa A. et al. // *Intermetallics*. 2007. V. 15. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.03.002>
11. Pavlenko A.S., Ptashkina E.A., Kabanova E.G. et al. // *Calphad*. 2023. V. 81. P. 102533. <http://doi.org/10.1016/j.calphad.2023.102533>
12. Bhan S., Schubert K. // *J. Less Common. Met.* 1969. V. 17. P. 73. [http://doi.org/10.1016/0022-5088\(69\)90038-1](http://doi.org/10.1016/0022-5088(69)90038-1)
13. Kohlmann H., Ritter C. // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 2007. V. 62. P. 929. <http://doi.org/10.1515/znb-2007-0709>
14. Kohlmann H., Ritter C. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009. V. 635. P. 1573. <http://doi.org/10.1002/zaac.200900053>
15. Hellner E., Laves F. // *Z. Naturforsch. A*. 1947. V. 2. № 3. P. 177. <https://doi.org/10.1515/zna-1947-0310>
16. Prince E. *International Tables for Crystallography*. V. C: Mathematical, physical and chemical tables. Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 2004.
17. Schubert K. // *Int. J. Mater. Res.* 1952. V. 43. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1515/ijmr-1952-430101>
18. Schubert K. // *Int. J. Mater. Res.* 1955. V. 46. № 1. P. 43. <https://doi.org/10.1515/ijmr-1955-460109>
19. Roy N., Kula Harshit S.K., Pramanik P. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 26. P. 202200309. <https://doi.org/10.1002/ejic.202200309>
20. Amundsen M., Pike N.A., Løvvik O.M. et al. // *Materialia*. 2022. V. 24. P. 101461. <https://doi.org/10.1016/j.mtl.2022.101461>
21. STOE WinXPOW. Version 2.24 [электронный ресурс]. Software package (10.2 Mb). STOE & Cie GmbH: Darmstadt, 2009.
22. Rodriguez-Carvajal J. // Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France. 1990. P. 127.
23. Xu J.-H., Lin W., Freeman A.J. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 48. № 7. P. 4276. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.4276>
24. Guo Sh., Ng Ch., Lu J. et al. // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. № 10. P. 103505. <https://doi.org/10.1063/1.3587228>
25. Mizutani U. // *MRS Bulletin*. 2012. V. 37. № 2. P. 169. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.45>
26. Kohlmann H., Skripov A.V., Soloninin A.V. et al. // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. № 2. P. 2461. <http://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.08.015>

27. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов / Пер. с англ. канд. физ.-мат. наук С.Н. Горина. М.: Мир, 1977.
28. Pyykko P. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 1967. <http://doi.org/10.1039/b708613j>

CRYSTAL STRUCTURE OF INTERMETALLIC COMPOUNDS IN SYSTEMS Pd—(Cu, Ag, Au)—(In, Sn)

E. G. Kabanova^a, G. P. Zhmurko^a, A. S. Pavlenko^a, E. A. Ptashkina^a *,
M. A. Kareva^a, V. N. Kuznetsov^a

^aDepartment of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: evgeniyaptashkina@gmail.com

The crystal structure of ternary intermetallic compounds τ_1 in the Pd—(Cu, Ag, Au)—Sn systems has been determined. It has been established that in the silver and gold systems they crystallize in a body-centered tetragonal cell with an ordering of atoms corresponding to the Al_3Ti structural type, and in the copper system for the τ_1 phase the VRh_2Sn structure is formed, which is its additionally ordered derivative. The data available in the literature and obtained by the authors on the structures of binary and ternary compounds, which are ordered derivatives of a Cu-type structure, in Pd systems with group 11 elements and non-transition metals In and Sn are generalized and analyzed. It has been shown that they are formed at certain values of electron concentration (e/a): with the AuCu or Al_3Zr structure types at $e/a = 0.75$, with the Al_3Ti and VRh_2Sn structure type at e/a from 0.8 to 1, and with the AuCu_3 structure type at $e/a = 1$. The size factor affects the direction and extent of phase homogeneity regions.

Keywords: crystal structure, palladium, electron concentration, size factor