

УДК 548.736

УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ НОВОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $\text{Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$

© 2020 г. А. П. Дудка^{а, *}, С. Н. Нестеренко^б, А. И. Турсина^б

^аИнститут кристаллографии им. А. В. Шубникова

ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

^бМосковский государственный университет

им. М. В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

*e-mail: dudka@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 28.12.2019 г.

После доработки 23.01.2020 г.

Принята к публикации 25.01.2020 г.

Методом высокотемпературной обработки сплавов стехиометрического состава, полученных в электродуговой печи, выращены кристаллы нового интерметаллида $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$. Соединение кристаллизуется в довольно редком для интерметаллидов структурном типе La_2Ni_3 . По двум наборам рентгенодифракционных данных ультравысокого разрешения ($\sin\theta/\lambda \leq 1.356 \text{ \AA}^{-1}$), полученным при 293 К, уточнена кристаллическая структура $\text{Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$: пр. гр. $Cmce$, $Z = 4$, $a = 5.8646(7)$, $b = 9.6388(7)$, $c = 7.4958(2) \text{ \AA}$. Обнаружено разупорядочение атомов вокруг их равновесных позиций. Уточнение модели структуры проведено в ангармоническом приближении атомных смещений всех трех атомов в независимой части элементарной ячейки до значений $R_1/wR_2 = 1.36/1.17\%$, $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.56/0.41 \text{ э/\AA}^3$ для 1649 рефлексов, составляющих кросс-набор, полученный в результате усреднения двух независимых наборов данных.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, интерметаллиды, кристаллическая структура, церий, родий, электродуговая плавка, метод межэкспериментальной минимизации, галлиды, высокотемпературная обработка.

DOI: 10.31857/S1028096020070043

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленное семейство интерметаллических соединений R_2T_2X (R — редкоземельный элемент, T — переходной металл, X — p -элемент) включает представителей, обладающих различными полезными физическими свойствами. Наиболее известны системы с магнитным упорядочением, переменной валентностью, что, как правило, регистрируется вблизи температуры жидкого гелия [1]. Представители семейства R_2T_2X кристаллизуются в четырех основных структурных типах: Mo_2FeB_2 (пр. гр. $P4/mbm$) и $\text{Er}_2\text{Au}_2\text{Sn}$ (пр. гр. $P4_2/mnm$) (тетрагональная сингония), W_2CoB_2 (пр. гр. $Immm$) и $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Al}$ (пр. гр. $Cmmm$) (ромбическая сингония).

Новый интерметаллид $\text{Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ получен в двух полиморфных модификациях: низкотемпературной, устойчивой до 1137 К ($\text{LT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$), и высокотемпературной, устойчивой в интервале температур 1137–1243 К ($\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$). Обе модификации относятся к довольно редким структурным типам: $\text{LT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ принадлежит структурному типу $\text{Pr}_2\text{Co}_2\text{Al}$, а $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ представляет упорядоченный вариант структуры La_2Ni_3 .

Он является вторым (первым стало соединение $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Al}$ [2]) представителем семейства R_2T_2X , кристаллизующимся в этом структурном типе. Детали определения структур могут быть получены в Базе данных неорганических структур: CSD № 434386 ($\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$) и CSD № 434348 ($\text{LT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$) [3]. Измерения магнитной восприимчивости и удельной теплоемкости $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ в широком интервале температур позволили установить магнитный фазовый переход при необычно высокой температуре $T^* = 128 \text{ К}$ [4]. Первые попытки определить структурные изменения при переходе через точку $T^* = 128 \text{ К}$ показали, что структура меняется незначительно и точность исследования следует повысить.

Целью работы было уточнение атомного строения кристаллов $\text{Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ -HT при комнатной температуре. Второй задачей являлось определение условий проведения экспериментов и набора используемых методов, при которых структурные результаты имеют повышенную точность при одновременном увеличении числа измерений, участвующих в расчетах. Такая информация необходима для планирования поиска слабовы-

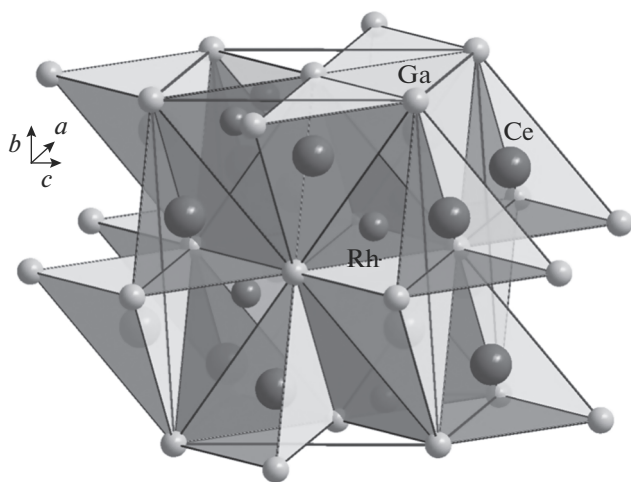


Рис. 1. Структура $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$. Атомы церия изображены крупными темными сферами, атомы родия — мелкими темными, а атомы галлия — светлыми сферами. Выделено окружение церия и родия из атомов галлия.

раженного структурного фазового перехода при $T^* = 128$ К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллический образец $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ получали путем сплавления в электрической дуге металлов высокой чистоты (церий: 99.8 мас. % Се, родий: 99.99 мас. % Rh, галлий: 99.999 мас. % Ga) в стехиометрических соотношениях. Дуговую печь предварительно откачивали до остаточного давления 10^{-2} Па, плавку осуществляли в атмосфере очищенного аргона под давлением 10^5 Па с использованием циркония в качестве геттера. Потери при синтезе были ниже 0.5 мас. %. Гомогенизирующий отжиг в вакуумированной кварцевой ампуле в течение месяца при температуре 1173 К (температуру регулировали автоматически с точностью до ± 5 К) и последующая закалка в ледяной воде позволили получить монокристаллы $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$, пригодные для рентгенографических исследований.

Для дифракционного исследования кристалла $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ был использован образец неправильной скругленной формы, несколько приближенной к эллипсоиду с осями 0.10–0.14 мм. На дифрактометре Xcalibur (Rigaku Oxford Diffraction) с двумерным CCD-детектором EOS S2 были проведены два дифракционных эксперимента при комнатной температуре, в которых ориентация образца различалась поворотом на $\sim 90^\circ$ вокруг оси ϕ -головки. Таким путем были получены повторно измеренные данные, необходимые для последующей компенсации систематических ошибок.

Расчет интегральных интенсивностей на основе дифракционных картин проведен по программе CrysAlisPro [5]. Использованы следующие методы обработки данных (программа ASTRA [6]): коррекция интенсивностей на поглощение излучения для эллипсоидальных образцов [7]; калибровка дифрактометра [8, 9]; учет эффекта экстинкции [10]; уточнение вклада половинной длины волны [11]; эксперт ангармонических смещений (тест Гамильтона–Фишера) [12, 13]; тест Абрахамса–Кива [14] для сравнения моделей (график нормальной вероятности). Конечная структурная модель уточнена по кросс-набору, полученному путем усреднения двух наборов данных (метод межэкспериментальной минимизации, или экспериментального сравнения) [15]. Модель структуры кристалла $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ уточнена с использованием квадратов модулей структурных факторов $|F|^2$, факторы атомного рассеяния взяты из [16].

Детали сбора данных и уточнения структуры $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ приведены в табл. 1. Общие показатели для всех экспериментов: излучение $\text{MoK}\alpha$; длина волны $\lambda = 0.71073$ Å; пределы h, k, l : $-15 \leq h \leq 15$, $-24 \leq k \leq 25$, $-18 \leq l \leq 17$; разрешение по межплоскостному расстоянию $\sin \theta / \lambda \leq 1.356$ Å $^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интерметаллид $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ образуется при плавлении компонентов в электрической дуге, а его монокристаллы получаются при высокотемпературной термообработке (1173 К). Установлено, что кристалл $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ описывается центросимметричной пр. гр. $Cmce$, $Z = 4$ (№ 64). Атомы Се, Rh, и Ga занимают позиции $8f$, $8e$, $4a$ соответственно (рис. 1).

Известно, что предвестником фазовых переходов и структурных перестроек может быть разупорядочение атомов вокруг их равновесных позиций. Для описания разупорядочения атомных позиций в структуре $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ недостаточно использовать только гармонические анизотропные параметры атомных смещений (ADP — atomic displacement parameters). Затруднительно определить природу разупорядочения (статическое или динамическое), имея экспериментальные данные, полученные только при одной температуре, поэтому разупорядочение атомов было описано наиболее простым способом — в ангармоническом приближении ADP. Поиск оптимальной ангармонической модели проходил с использованием Эксперта ангармонических смещений [13] и графика нормальной вероятности [14]. Все модели, отметки которых находятся ниже кривой Гамильтона–Фишера, являются статистически значимыми на уровне доверия 0.9999 (рис. 2). Наиболее достоверны модели, которые наилучшим

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения модели структуры кристалла НТ-Ce₂Rh₂Ga

Эксперимент	1	2
T , К	293	293
a, b, c , Å	5.86512(4), 9.6392 (1), 7.4957(1)	5.86410(5), 9.6383(1), 7.4958(2)
V , Å ³	423.771(9)	423.664(10)
μ , мм ⁻¹	34.72	34.72
$\theta_{\max}$, град	74.5	74.3
Число измеренных рефлексов	20331	20409
Избыточность*	9.37	9.37
$\langle \sigma(F^2)/F^2 \rangle$	0.0767	0.0732
$R_{\text{int}}(F^2)/wR_{\text{2int}}(F^2)$, %	3.14/2.75	3.03/2.57
Число рефлексов и параметров в уточнении	1595/54	1612/54
$R_1(F)/wR_2(F)**$, %	1.74/1.54	1.68/1.38
S	1.06	1.01
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, э/Å ³	-0.57/0.51	-0.65/0.51
Кросс-набор (объединенный набор данных для экспериментов 1 и 2)		
a, b, c , Å	5.8646(7), 9.6388(7), 7.4958(2)	
Число рефлексов и параметров в уточнении	1649/52	
$R_1(F)/wR_2(F)$, %	1.36/1.17	
S	1.01	
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, э/Å ³	-0.56/0.41	

Примечание. *Избыточность — отношение числа измеренных рефлексов к числу независимых рефлексов, используемых в уточнении. ** $R_1(|F|) = \sum \|F_{\text{obs}}\| - |F_{\text{calc}}| / \sum \|F_{\text{obs}}\|$; $wR_2(|F|) = \sqrt{\{\sum w(|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|)^2 / \sum w(F_{\text{obs}})^2\}}$.

образом объясняют экспериментальные данные при минимальном числе дополнительных уточняемых параметров. Такие модели обычно имеют

отметки в левом нижнем углу графика. В результате была выбрана модель 444 (маркировка из [17]), в которой смещения атомов Ce(8f), Rh(8e) и

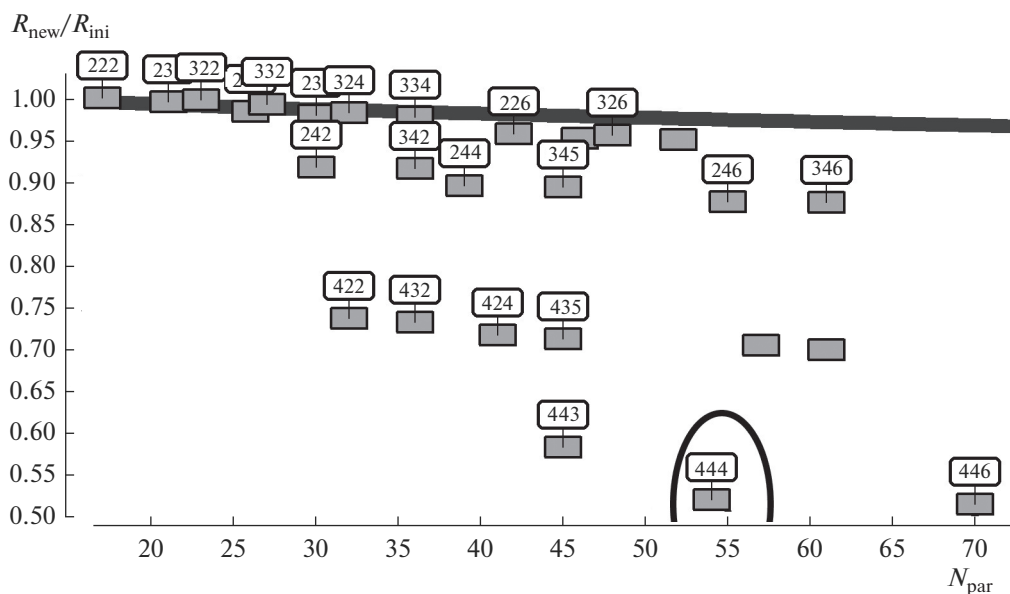


Рис. 2. Оценка значимости расширения ангармонической модели смещения атомов: N_{par} — число параметров модели; $R_{\text{new}}/R_{\text{ini}}$ — отношение R -факторов расширенной модели к R -фактору начальной модели. При переходе от гармонической к ангармонической модели 444 R -фактор снижается в два раза (модель выделена маркером).

Таблица 2. Координаты, эквивалентные тепловые параметры U_{eq} , заселенность Q и эллипсоидальность ϵ [18] смещений атомов в кристалле НТ- $\text{Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ в ангармонической модели при 293 К

Атом	x/a	y/b	z/c	Q	$U_{eq}, \text{\AA}^2$	ϵ
Ce(8f)	0	0.33890(2)	0.09877(3)	1.0	0.01692(5)	0.004299
Rh(8e)	1/4	0.09745(3)	1/4	1.0	0.01870(6)	0.016078
Ga(4a)	0	0	0	1.0	0.0166(1)	0.016123

Таблица 3. Характеристики смещений атомов U_{ij} ($\text{\AA}^2$) в кристалле НТ- $\text{Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ в ангармонической модели при 293 К

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ce(8f)	0.01604(7)	0.01657(7)	0.01814(9)	0.0	0.0	−0.00028(5)
Rh(8e)	0.01517(9)	0.0210(1)	0.0199(1)	0.0	−0.00286(8)	0.0
Ga(4a)	0.0146(2)	0.0206(2)	0.0147(2)	0.0	0.0	−0.0026(1)

Ga(4a) описаны ангармоническими тензорами до четвертого ранга. На рис. 2 модели 444 соответствует маркер. Переход к ангармонической модели имеет высокую статистическую значимость. Например, в случае первого эксперимента критерии уточнения (примечание к табл. 1) гармонической модели, составлявшие $R_1/wR_2 = 2.81/2.76\%$, $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -1.78/2.55 \text{ э/\AA}^3$ для 1570 независимых рефлексов, понизились до $R_1/wR_2 = 1.71/1.53\%$, $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -1.18/1.02 \text{ э/\AA}^3$ для 1584 рефлексов после учета ангармонической составляющей.

Конечные структурные модели, приведенные в табл. 2, 3, уточнены по кросс-наборам, полученным в результате усреднения измерений методом межэкспериментальной минимизации двух наборов данных [15]. Максимальное различие между параметрами ангармонических моделей, полученными при уточнении моделей для первого и второго экспериментов, составляет 4.20σ . R -факторы усреднения равны $R_{\text{int}}(|F|)/wR_{2\text{int}}(|F|) = 1.75/1.05\%$; взаимный шкальный фактор (интерфактор) $K = 1.0026$. По кросс-набору достигнуты значения R -факторов уточнения $R_1/wR_2 = 1.36/1.17\%$ при величинах остаточных пиков разностной электронной плотности $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.56/0.41 \text{ э/\AA}^3$ для 1649 независимых рефлексов. Степень вытянутости эллипсоидов атомных смещений (эллипсоидальность) охарактеризована величиной $\epsilon = \sqrt{[(a - R)^2 + (b - R)^2 + (c - R)^2]/2}$, где a, b, c — главные полуоси эллипсоида смещений, R — радиус равнообъемной сферы [18] (табл. 2). Большое значение эллипсоидальности служит указателем возможного статического разупорядочения атомов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате высокотемпературной обработки сплавов стехиометрического состава выращены кристаллы НТ- $\text{Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$. Изучена их структура при 293 К. Относительная точность результатов близка к прецизионному уровню. Это достигнуто за счет совместной обработки двух наборов экспериментальных данных. Соответствующие структурные факторы из независимых экспериментов были усреднены, таким образом был получен кросс-набор. Обнаружено разупорядочение атомов вокруг их равновесных позиций (асимметричная электронная плотность). В использованной модели атомные смещения были описаны путем разложения плотности вероятности нахождения трех независимых атомов в данной точке пространства в ряд Грама—Шарлье с точностью до четвертого ранга. Такая обработка привела к достижению значений R -факторов уточнения $R_1/wR_2 = 1.36/1.17\%$ при величинах остаточных пиков разностной электронной плотности $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.56/0.41 \text{ э/\AA}^3$ для 1649 независимых рефлексов. Полученная информация создает благоприятные предпосылки для планирования поиска слабовыраженного фазового перехода при $T^* = 128 \text{ К}$. Для этого необходимы структурные исследования со значительно меньшим шагом по температуре.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования России (проект RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Y. // J. Alloys Compd. 2019. V. 787. P. 1173.
2. Marushina E.V., Kaczorowski D., Murashova E.V., Kurenbaeva Z.M., Gribanov A.V. // J. Alloys Compd. 2015. V. 650. P. 654.
3. http://www.fiz-karlsruhe.de/request_for_deposited_data.html
4. Strydom A.M., Tursina A. Unusual order in the new compound $\text{Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ // Book of Abstracts SCTE-18, 18th Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements. Vienna, 2018. P. 83.
5. Rigaku Oxford Diffraction, 2015, CrysAlisPro Software system, version 1.171.38.41, Rigaku Corporation, Oxford, UK.
6. Dudka A. // J. Appl. Crystallogr. 2007. V. 40. P. 602.
7. Дудка А.П. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 1148.
8. Dudka A. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. № 6. P. 1440.
9. Дудка А.П. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 659.
10. Becker P.J., Coppens P. // Acta Crystallogr. A. 1974. V. 30. P. 129.
11. Dudka A. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 27.
12. Hamilton W. C. // Acta Crystallogr. 1965. V. 18. P. 502.
13. Дудка А.П. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 2. С. 372.
14. Abrahams S.C., Keve E.T. // Acta Crystallogr. A. 1971. V. 27. P. 157.
15. Дудка А.П. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 1. С. 156.
16. Su Z., Coppens P. // Acta Crystallogr. A. 1998. V. 54. P. 646.
17. Дудка А.П., Милль Б.В. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 478.
18. Дудка А.П., Милль Б.В. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 5. С. 759.

Refinement of the Crystal Structure of a New Intermetallic $\text{Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ A. P. Dudka^{1,*}, S. N. Nesterenko², A. I. Tursina²¹Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia²Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: dudka@ns.crys.ras.ru

Single crystals of a new intermetallic $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ have been obtained by high-temperature treatment of arc-melted alloys of stoichiometric composition. The compound crystallizes in the La_2Ni_3 -type structure which is rather rare for intermetallic compounds. Using two ultra-high resolution ($\sin\theta/\lambda \leq 1.356 \text{ \AA}^{-1}$) X-ray diffraction data sets measured at 293 K the crystal structure of a new intermetallic has been refined: space group Cmce , $Z = 4$, $a = 5.8646(7)$, $b = 9.6388(7)$, $c = 7.4958(2) \text{ \AA}$. The disordering of atoms near their averaged positions has been found. The structure model has been refined in the anharmonic approximation for atomic displacements of all three atoms in asymmetric part of the unit cell to the values of $R_1/wR_2 = 1.36/1.17\%$, $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.56/0.41 \text{ e/\AA}^3$ for 1649 reflections forming cross data set obtained by averaging two independent data sets.

Keywords: X-ray analysis, intermetallic, crystal structure, cerium, rhodium, arc melting, interexperimental minimization method, gallides, high-temperature treatment.