

Можно заключить, что полученная физико-химическая характеристика координационных соединений меди (II) с различными замещенными тиокарбамоилсульфенамидами позволит заполнить соответствующий раздел в химии производных дитиокарбаминовых кислот и выявить перспективные области их применения.

РЕЗЮМЕ. Вперше синтезовано координаційні сполуки CuCl_2 з різноманітними заміщеними тиокарбамоїлсульфенамідами (L) ($\text{Cu} : \text{L} = 1:1, 2:1, 1:2$) і досліджено їх спектральні (ІЧ, ЕСП, ЕПР) та магнітні властивості. Встановлено, що одержані сполуки мають псевдотетраедричну будову з бідентатною координацією L до купруму (II) через тійні атоми сульфору та сульфенамідні атоми нітрогену з утворенням п'ятичленних металоциклів.

SUMMARY. Coordination compounds of CuCl_2 with different substituted thiocarbamoylsulfenamides (L) ($\text{Cu} : \text{L} = 1:1, 2:1, 1:2$) were first synthesized and their spectral (IR, UV-VIS, EPR) and magnetic properties were investigated. It was determined that obtained compounds have pseudotetrahedron structure and the ligands coordinate copper (II) in a bidentate-chelate way through the thionic sulphur atoms and sulfenamide nitrogen atoms with formation of five-membered metallocycles.

1. Крисс Е.Е., Волченкова И.И., Григорьева А.С. и др. Координационные соединения металлов в медицине. -Киев: Наук. думка, 1986.

2. Golcu A. // Transition metal chemistry. -2006. -31. -P. 405—412.
3. Cvek B., Milacic V., Taraba J. et al. // J. Med. Chem. -2008. -51, № 20. -P. 6256—6258.
4. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. Т. 4: Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. -М.: Мир, 1985.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
6. Бьрько В.М. Дитиокарбаматы. -М.: Наука, 1984.
7. Smith G.E.P., Alliger G., Carr E.L., Young K.C. // J. Org. Chem. -1949. -14, № 6. -P. 935—945.
8. Хитрич Г.Н., Сейфуллина И.И., Хитрич Н.В. // Вісн. Одеськ. націон. ун-ту. Хімія. -2007. -12, № 1. -С. 78—84.
9. Эйтингон И.И., Стрельникова Н.П. // Журн. общ. химии. -1960. -30, вып. 9. -С. 3137—3139.
10. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. -М.: Наука, 1980.
11. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. -М.: Наука, 1993.
12. Daescu C., Bacaloglu R., Ostrogovich G. // Bul. sti. si tehn. Inst. politehn. Timisoara. Ser. chim. -1973. -18, № 2. -P. 121—129.
13. Geary W.J. // Coord. Chem. Rev. -1971. -7, № 1. -P. 81—122.
14. Comprehensive Coordination Chemistry: in 7 Vol. / Editor-in-chief G. Wilkinson. -Oxford: Pergamon Press, 1987.
15. Khitrich G.N., Seifullina I.I., Vologzhanina A.V. // Mendeleev Commun. -2010. -20, № 3. -P. 180—181.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 19.11.2010

УДК 546.663.711.682

М.С. Демчина, Б.Д. Белан, М.Б. Маняко, Л.Г. Аксельруд, А. Петрашко,
Д. Качоровські, Я.М. Каличак

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ ТЬ—МН—ІН ПРИ 870 К

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів вперше досліджено взаємодію компонентів у системі ТЬ—МН—ІН та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану при 870 К у повному концентраційному інтервалі. Існування тернарних сполук у системі виявлено лише на розрізі 0.333 ат.ч. тербію: $\text{TbMn}_{1.64-1.05}\text{In}_{0.36-0.95}$ (структурний тип MgZn_2 , просторова група $R\bar{6}_3/mmc$, $a = 0.56530(3) - 0.5759(1)$, $c = 0.92403(3) - 0.9353(2)$ нм); $\text{TbMn}_{0.92}\text{In}_{1.08}$ (структурний тип MgCu_2 , просторова група $Fd-3m$, $a = 0.7863(2)$ нм); $\text{TbMn}_{0.86-0.68}\text{In}_{1.14-1.32}$ (структурний тип AlB_2 , просторова група $R\bar{6}/mmm$, $a = 0.4846(2)$, $c = 0.3556(1)$ нм). Бінарна сполука TbMn_2 (структурний тип TbFe_2 , просторова група $R-3m$) розчиняє 0.10 ат.ч. індію ($a = 0.54096(1) - 0.55912(2)$, $c = 1.32214(3) - 1.36199(5)$ нм). Проведено вимірювання магнітних властивостей сплавів складу $\text{TbMn}_{1.90}\text{In}_{0.10}$ та $\text{TbMn}_{1.77}\text{In}_{0.23}$ з області твердого розчину в інтервалі температур 1.7—400 К та у магнітних полях до 5 Т.

© М.С. Демчина, Б.Д. Белан, М.Б. Маняко, Л.Г. Аксельруд, А. Петрашко, Д. Качоровські, Я.М. Каличак, 2011

ВСТУП. Потрійні системи за участю рідкісноземельних металів, перехідних металів, особливо Co, Ni, Cu, та індію є плідними і різноманітними за складом, структурою та властивостями тернарні сполуки [1]. Системи, де 3d-перехідними металами є Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, практично не вивчалися. Частково причиною цього є експериментальні труднощі у приготуванні сплавів та передбачувана відсутність або ж незначна кількість сполук, що утворюються у цих системах. Підтвердженням служать результати дослідження ізотермічних перерізів систем Y—Mn—In та Sm—Mn—In, де у першій системі утворюються дві сполуки, а у другій — одна [2]. У системі Er—Mn—In [3] також виявлено дві сполуки змінного складу. В інших системах вивчали лише сплави на предмет існування окремих сполук, ізоструктурних до вже відомих типів та їх властивості. У роботі [4] повідомляється про існування тернарних сполук NdMnIn (структурний тип MgCu₂), GdMnIn, DyMnIn, ErMnIn і YMnIn (структурний тип MgZn₂) та досліджено їх фізичні властивості. В системі з Gd також на ізоконцентраті 0.333 ат.ч. Gd утворюється твердий розчин на основі бінарної сполуки GdMn₂ (структурний тип MgCu₂) і три тернарні сполуки зі структурами типів MgZn₂, MgNi₂ та CaIn₂ [5]. У роботах [6, 7] досліджено кристалічну структуру сполук складу R(Mn,In)₂ (R = Y, La, Ce-Sm, Eu-Tm, Lu), ізоструктурних до типу AlB₂, та проведено виміри фізичних властивостей деяких з них. Так, сполука YMn_{0.92}In_{1.08} характеризується антиферомагнітним впорядкуванням при T_N ≈ 247 К.

Мета нашої роботи — дослідити взаємодію компонентів у системі Tb—Mn—In при 870 К та побудувати ізотермічний переріз діаграми стану, що є продовженням дослідження систем рідкісноземельних металів з індієм та 3d-металами.

Подвійні системи Tb—Mn, Mn—In та Tb—In, які обмежують досліджувану потрійну систему, вивчено достатньо повно [8—12]. Для них побудовано діаграми стану та визначено кристалічні структури сполук. Відомості про їх кристалографічні характеристики наведені у табл. 1.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Вивчення взаємодії компонентів у системі Tb—Mn—In проводили на одному подвійному та 50 потрійних сплавах (рис. 1). Зразки для дослідження готували

Т а б л и ц я 1

Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи Tb—Mn—In

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм			Література
				a	b	c	
TbMn ₁₂	ThMn ₁₂	<i>tI26</i>	<i>I4/mmm</i>	0.868	—	0.478	[8–10]
Tb ₆ Mn ₂₃	Th ₆ Mn ₂₃	<i>cF116</i>	<i>Fm-3m</i>	1.2484	—	—	[8–10]
TbMn ₂	MgCu ₂	<i>cF24</i>	<i>Fd-3m</i>	0.765	—	—	[8–10]
	MgZn ₂	<i>hP12</i>	<i>P6₃/mmc</i>	0.540	—	0.880	[8–10]
TbIn ₃	Cu ₃ Au	<i>cP4</i>	<i>Pm-3m</i>	0.4589	—	—	[8,9,12]
Tb ₃ In ₅	Pu ₃ Pd ₅	<i>oS32</i>	<i>Cmcm</i>	0.987	0.802	1.028	[8,9,12]
TbIn	CsCl	<i>cP2</i>	<i>Pm-3m</i>	—	—	—	[8,9,12]
Tb ₅ In ₃	W ₅ Si ₃	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	1.2238	—	0.6010	[8,9,12]
Tb ₂ In	Ni ₂ In	<i>hP6</i>	<i>P6₃/mmc</i>	0.5367	—	0.6707	[8,9,12]
Mn ₃ In	Al ₄ Cu ₉	<i>cP52</i>	<i>P-43m</i>	0.9420	—	—	[8,9,11]

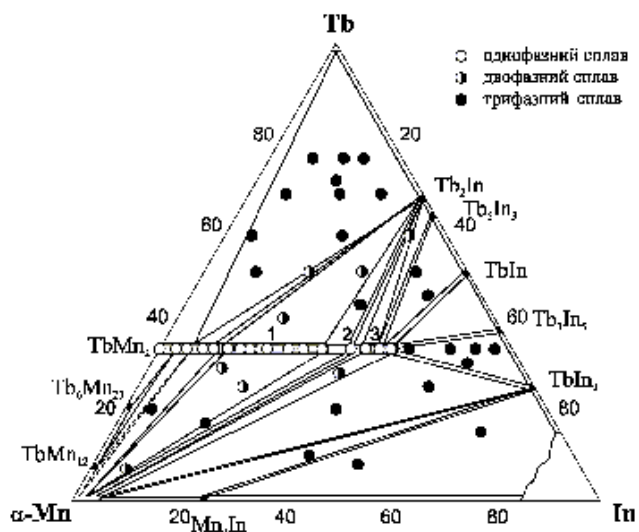


Рис. 1. Хімічний і фазовий склад сплавів та ізотермічний переріз діаграми стану системи Tb—Mn—In при 870 К: 1 — TbMn_{1.64–1.05}In_{0.36–0.95}; 2 — TbMn_{0.92}In_{1.08}; 3 — TbMn_{0.86–0.68}In_{1.14–1.32}.

сплавлянням шихти з компонентів чистотою, мас.ч.: тербій — 0.995, манган — 0.9992, індію — 0.9999 в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону (гетер — губчастий титан). Склад зразків контролювали, порівнюючи маси вихідної шихти і готових сплавів. Втрати при плавленні не перевищували 2 % від маси шихти. Всі виготовлені сплави відпалювали при 870 К у вакуумованих кварцевих ампулах протягом 720 год. Сплави загарто-

Т а б л и ц я 2

Кристаллографічні дані та результати уточнення структури сполук TbMn_{1.76}In_{0.24}, TbMn_{1.45}In_{0.55}, TbMn_{1.21}In_{0.79}, TbMn_{0.86}In_{1.14}

Параметри	TbMn _{1.76} In _{0.24} (1)	TbMn _{1.45} In _{0.55} (2)	TbMn _{1.21} In _{0.79} (3)	TbMn _{0.86} In _{1.14} (4)
Молярна маса, г/моль	282.023	301.735	316.107	337.066
Структурний тип	TbFe ₂	MgZn ₂	MgZn ₂	AlB ₂
Просторова група, Z	R-3m, 9	P6 ₃ /mmc, 4	P6 ₃ /mmc, 4	P6/mmm, 1
Параметри комірки: a, Å	5.570(1)	5.800(8)	5.759(1)	4.846(2)
c, Å	13.648(4)	9.280(19)	9.353(2)	3.556(1)
Об'єм елементарної комірки V, Å ³	366.6(3)	270.3(8)	268.6(2)	72.32(8)
Розрахована густина, г/см ³	8.116(6)	7.413(1)	7.809(7)	7.546(9)
Дифрактометр	CAD-4T	Xcalibur, CCD детектор	Xcalibur, CCD детектор	Xcalibur, CCD детектор
Випромінювання та довжина хвилі, нм		0.710730 (MoK _{α1})		
Температура, К		293(2)		
2θ _{min} – 2θ _{max}	5.02–39.8	4.06–30.50	5.07–47.1	2.22–28.6
Програма	WinCSD	SHELX	WinCSD	WinCSD
Коефіцієнт абсорбції	41.48	36.804	38.78	36.72
Загальна кількість рефлексів	3029	4011	2562	776
Кількість рефлексів I > 3σI	1693*	188	313	48
Кількість уточнених параметрів	12	10	12	6
Фактори розбіжності: R ₁	6.32	1.98	8.60	4.13
wR ₂	6.53	4.87	8.75	4.46
Коефіцієнт добротності	1.00	1.078	1.10	1.06

* Число рефлексів, використаних для уточнення; усереднення еквівалентних рефлексів не застосовували через накладки двійникування; параметр двійникування 0.332(3).

ували у холодній воді без попереднього розби-вання ампул.

Рентгенофазовий аналіз виконано на основі дифрактограм (дифрактометр ДРОН-2.0М, проміння FeK_α, внутрішній стандарт — германій) та дебаєграм зразків (метод Дебая–Шеррера, камера РКД-57,3, проміння CrK). Рентгенограми простих речовин, бінарних сполук і теоретичні рентгенограми використано як еталони при фазовому аналізі. Розрахунки та індексування одержаних порошкових дифрактограм проводили з використанням програми DBWS [13] (уточнення параметрів елементарних комірок). Дослідження кристалічної структури сполук на початковому етапі здійснювали з допомогою методів Лауе та обертання (камера РКВ-86, проміння MoK), масив даних для розшифровки структури отримували на автоматичних дифрактометрах (табл. 2). Розрахунки структури кристалів проводили з використанням програм SHELX-97 [14] та WinCSD [15]. Магнітні

властивості вимірювали у температурному інтервалі 1.7—400 К та у магнітних полях до 5 Т на магнетометрі Quantum Design MPMS-5 SQUID.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. Результати дослідження взаємодії компонентів у системі Tb—Mn—In у повному концентраційному інтервалі зображені у вигляді ізотермічного перерізу діаграми стану при 870 К на рис. 1. У подвійних системах підтверджено існування відомих бінарних сполук, поданих у табл. 1. При температурі відпалу сполуку TbMn₂ ідентифіковано як приналежну до структурного типу TbFe₂ (рис. 2) (просторова група R-3m, a = 0.54096(1), c = 1.32214(3) нм). На основі цієї бінарної сполуки виявлено існування твердого розчину заміщення, що простягається до 0.10 ат.ч. індію. При граничному вмісті індію періоди комірки зростають до a = 0.55912(2), c = 1.36214(3) нм, а його склад описується формулою TbMn_{2-1.67}In_{0-0.33}. Структура твердого розчину додатково підтверджена методом монокристалу

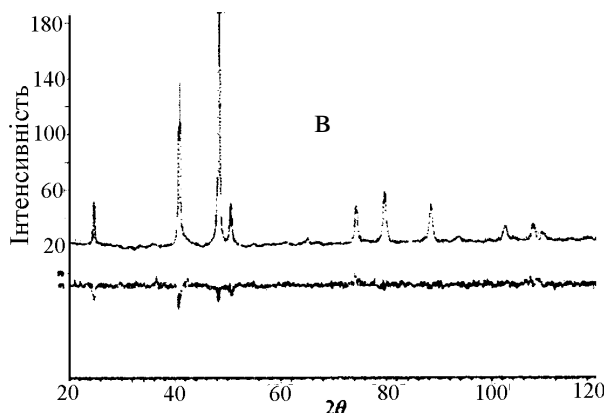
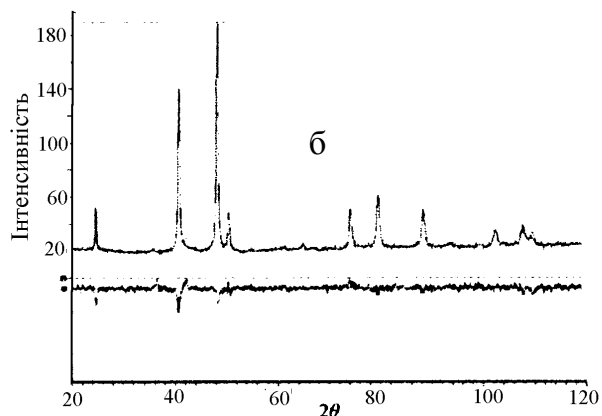
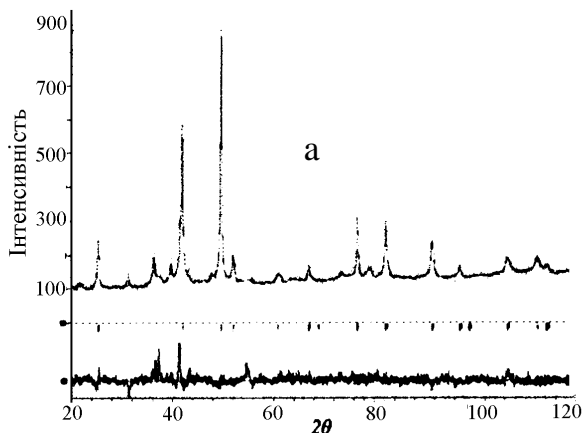


Рис. 2. Експериментальна, розрахункова та різничева дифрактограми фаз $TbMn_2$ (а), $TbMn_{1.76}In_{0.24}$ (б) та $TbMn_{0.92}In_{1.08}$ (в).

для складу $TbMn_{1.76}In_{0.24}$ (табл. 2, 3). Для монокристалів цієї сполуки було характерне двійниковання, яке приводило до дифракційної картини, ха-

рактерної для примітивної гексагональної групи. Але наявність погашень для рефлексів з $H-K \pm L \neq 3n$ дозволила встановити матрицю двійниковання $[100, 010, 001]$ і провести уточнення структури. Атоми In утворюють статистичні суміші з атомами Mn тільки у положенні $9d$ (табл. 3).

Фаза $TbMn_{1.64-1.05}In_{0.36-0.95}$, що лежить на ізоконцентраті 0.333 ат.ч. Tb, при вмісті індію від 0.12 до 0.35 ат.ч. належить до структурного типу $MgZn_2$. Межі її області гомогенності визначені за зміною періодів комірки: $a = 0.56530(3) - 0.5759(1)$, $c = 0.92403(3) - 0.9353(2)$ нм (рис. 3). Дослідження кристалічної структури цієї фази проводили та-

Т а б л и ц я 3

Координатні та теплові параметри атомів і коефіцієнти заповнення положень у структурі сполук $TbMn_{1.76}In_{0.24}$, $TbMn_{1.45}In_{0.55}$, $TbMn_{1.21}In_{0.79}$, $TbMn_{0.86}In_{1.14}$

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z	$U_{\text{екв}}, \text{\AA}^2$
$TbMn_{1.76}In_{0.24}$						
Tb	6c	1	0	0	0.37477(6)	0.0110(1)
Mn1/In	9d	0.84(3)/0.15(3)	1/2	0	1/2	0.0103(4)
Mn2	3a	1	0	0	0	0.0100(2)
$TbMn_{1.45}In_{0.55}$						
Tb	4f	1	1/3	2/3	0.06316(7)	0.0133(2)
Mn1/In1	6h	0.76(1)/0.24(1)	0.82993(12)	0.6599(2)	1/4	0.0120(3)
Mn2/In2	2a	0.62(1)/0.38(1)	0	0	0	0.0139(4)
$TbMn_{1.21}In_{0.79}$						
Tb	4f	1	1/3	2/3	0.5640(1)	0.0109(4)
Mn1/In1	6h	0.64(1)/0.36(1)	0.1725(3)	0.3449(3)	1/4	0.0120(8)
Mn2/In2	2a	0.50(2)/0.50(2)	0	0	0	0.0107(10)

Атом	ПСТ	КЗП	x	y	z	$U_{\text{екв}}, \text{\AA}^2$
$\text{TbMn}_{0.86}\text{In}_{1.14}$						
Tb	1a	1	0	0	0	0.015(1)
Mn/In	2d	0.43(2)/0.57(2)	1/3	2/3	1/2	0.021(2)
Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
$\text{TbMn}_{1.76}\text{In}_{0.24}$						
Tb	0.0084(2)	0.0084(2)	0.0134(3)	0.00210(4)	0.0000	0.0000
Mn1/In	0.0084(4)	0.0071(5)	0.0126(6)	0.0017(1)	0.0001(2)	0.0002(3)
Mn2	0.008(2)	0.008(2)	0.011(3)	0.0021(4)	0.0000	0.0000
$\text{TbMn}_{1.45}\text{In}_{0.55}$						
Tb	0.0137(3)	0.0137(3)	0.0124(3)	0.00685(13)	0.0000	0.0000
In1/Mn1	0.0133(5)	0.0110(6)	0.0108(6)	0.0055(3)	0.0000	0.0000
In2/Mn2	0.0149(6)	0.0149(6)	0.0121(10)	0.0074(3)	0.0000	0.0000
$\text{TbMn}_{1.21}\text{In}_{0.79}$						
Tb	0.0121(4)	0.0121(4)	0.0057(5)	0.0061(2)	0.0000	0.0000
Mn1/In1	0.0114(13)	0.0114(13)	0.0062(14)	0.0057(6)	0.0000	0.0000
Mn2/In2	0.0102(9)	0.0099(12)	0.0121(10)	0.0050(6)	0.0000	0.0000
$\text{TbMn}_{0.86}\text{In}_{1.14}$						
Tb	0.015(2)	0.015(2)	0.011(2)	0.0044(7)	0.0000	0.0000
Mn/In	0.006(2)	0.006(2)	0.043(3)	-0.0017(9)	0.0000	0.0000

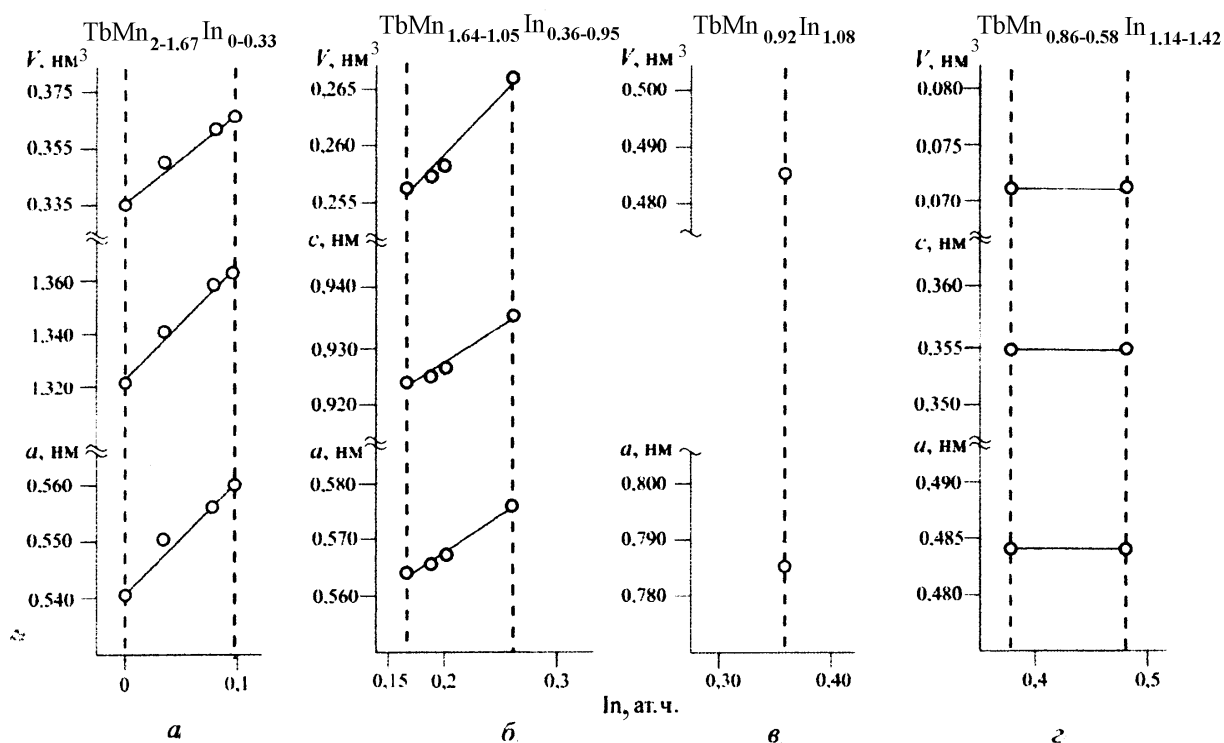


Рис. 3. Зміна параметрів елементарної комірки фаз на перерізі 0.333 ат.ч. Tb: а — структурний тип TbFe_2 ; б — MgZn_2 ; в — MgCu_2 ; з — AlB_2 .

Т а б л и ц я 4

Кристалографічні характеристики інтерметалічних фаз системи Tb—Mn—In

Сполука	СТ	ПГ	Параметри комірки, нм	
			<i>a</i>	<i>c</i>
TbMn _{2-1.67} In _{0-0.33}	TbFe ₂	<i>R-3m</i>	0.54096(1)–0.55912(2)	1.32214(3)–1.36199(5)
TbMn _{1.64-1.05} In _{0.36-0.95}	MgZn ₂	<i>P6₃/mmc</i>	0.56530(3)–0.5759(1)	0.92403(3)–0.9353(2)
TbMn _{0.92} In _{1.08}	MgCu ₂	<i>Fd-3m</i>	0.7863(2)	—
TbMn _{0.86-0.58} In _{1.14-1.42}	AlB ₂	<i>P6/mmm</i>	0.4846(2)–0.4843(1)	0.3556(1)–0.3551(1)

кож методом монокристалу для зразків складу TbMn_{1.45}In_{0.55} і TbMn_{1.21}In_{0.79} з області її гомогенності. Слід зауважити, що статистичні суміші атомів (Mn+In) займають обидва положення *bh* та *2a*, властиві атомам менших розмірів у структурі типу MgZn₂ (табл. 2, 3).

Наступна фаза, що утворюється на ізоконцентраті 0.333 ат.ч. Tb, кристалізується зі структурою типу MgCu₂ і має практично сталий склад TbMn_{0.92}In_{1.08}. Уточнення кристалічної структури проводили методом порошку (просторова група *Fd-3m*, СП *cF24*, *a* = 0.7863(2), атоми Tb у *8a* 0 0 0, а атоми статистичної суміші (0.46(5)Mn + 0.54(5)In) — у положенні *16d* 5/8 5/8 5/8, *R_p* = 0.0607, *R_{wp}* = 0.0802).

Нами підтверджено існування сполуки зі структурним типом AlB₂, виявленої у роботі [6] при складі TbMn_{0.58}In_{1.42} (*a* = 0.4843(1), *c* = 0.3551(1)). Сплави у цій частині концентраційного трикутника є достатньо хімічно активні та впродовж місяця розкладаються на повітрі. Тим не менше, нам вдалось отримати монокристал цієї сполуки і підтвердити тип структури AlB₂, правда, для дещо іншого складу TbMn_{0.86}In_{1.14} (*a* = 0.4846(2), *c* = 0.3556(1)) (табл. 2, 3). На основі цих даних зроблено припущення про незначну область гомогенності сполуки TbMn_{0.86-0.58}In_{1.14-1.42}. При цьому періоди комірки практично не змінюються (рис. 3).

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Tb—Mn—In зведені у табл. 4, з якої видно, що у досліджуваній системі, як і у вивчених раніше системах з манганом, тернарні фази реалізуються тільки на ізоконцентраті 0.333 ат.ч. рідкісноземельного металу. Практично в усіх випадках це фази Лавеса, з притаманною їм ікосаедричною координацією менших за розмірами атомів статистичної суміші (Mn,In). В області високого вмісту індію з усіма рідкісноземельними ме-

талами ([6, 7] і наша робота) підтверджено існування сполук із структурою типу AlB₂, де для атомів статистичної суміші властива тригонально-призматична координація. Виявлена в роботі [5] сполука зі структурою типу CaIn₂ у системі Gd—Mn—In є близько спорідненою до типу AlB₂. Заміщення мангану на індій у межах областей гомогенності (рис. 3), як правило, приводить до збільшення періодів і об'єму комірки фаз, що вказує на більший ефективний розмір атома In у порівнянні з атомом Mn.

На рис. 4 зображено магнітні залежності для двох сплавів з області твердого розчину (TbMn_{1.90}In_{0.10} та TbMn_{1.77}In_{0.23}), які кристалізуються у структурному типі TbFe₂. Обидва досліджувані зразки характеризуються яскраво вираженою аномалією при *T_c* = 160 K на кривій залежності магнітної сприйнятливості від температури. Форма цієї аномалії вказує на феромагнітну природу магнітного впорядкування. Однак нижче *T_c* спостерігається зростання намагніченості, а також загальна форма кривих намагніченості, вимірних при 1.72 K (вставки на рис. 4), свідчить, що впорядкований стан в TbMn_{1.90}In_{0.10} та TbMn_{1.77}In_{0.23} є швидше антиферомагнітним з вкладом слабого феромагнетизму або феримагнітним. Це припущення підтверджується розташуванням атомів у елементарній комірці досліджуваної сполуки, для якої можна виокремити три незалежні магнітні підгратки (одна правильна система точок для атомів Tb і дві правильні системи точок для атомів Mn, табл. 3). Очевидно, величина сумарного впорядкованого моменту в TbMn_{2-x}In_x пропорційна до вмісту мангану в сплаві, а саме при переході від TbMn_{1.90}In_{0.10} до TbMn_{1.77}In_{0.23} магнітний момент зменшується приблизно вдвічі.

Варто нагадати, що для TbMn₂ — вихідної сполуки для цих досліджень — також притаманна

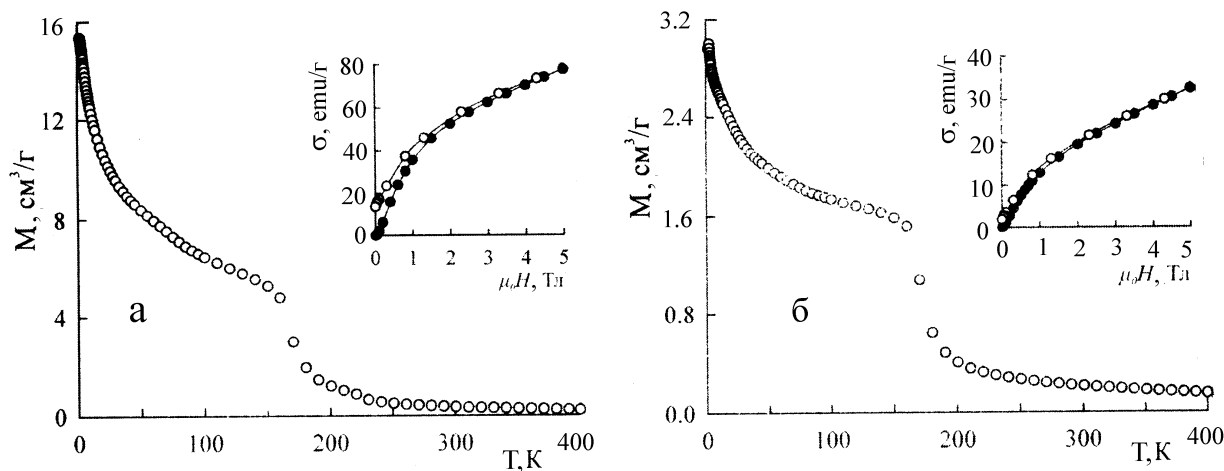


Рис. 4. Температурна залежність намагніченості в $\text{TbMn}_{1.90}\text{In}_{0.10}$ (а) та $\text{TbMn}_{1.77}\text{In}_{0.23}$ (б), виміряна в полі 0.1 Т. Вставки показують зміну поля магнетизації при 1.72 К із зростанням (чорні кружечки) та спаданням (білі кружечки) сили магнітного поля.

дуже складна метастабільна гелімагнітна структура за участю атомів як Tb, так і Mn [16]. Особливий характер фази TbMn_2 у впорядкованому стані ($T_N = 47$ К) можна частково пояснити нестабільними магнітними моментами атомів Mn внаслідок фрустрацій у відповідному зонному антиферромагнетизмі [17]. Схоже на те, що аналогічний підхід можна застосувати також для сполук заміщення з індієм, що вивчалися у нашій роботі. Для вирішення цієї проблеми необхідно провести експерименти з використанням нейтронної дифракції.

ВИСНОВКИ. Нами вперше побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Tb—Mn—In при 870 К у повному концентраційному інтервалі. Встановлено, що у системах з манганом тернарні сполуки утворюються при відносно високому вмісті рідкісноземельного металу (0.333 ат.ч.). Для сполук, що формуються на розрізі 0.333 ат.ч. РЗМ, характерним є утворення областей гомогенності, а сполуки зі структурою типу AlB_2 утворюються при високому вмісті індію. З графіків магнітних залежностей сполук $\text{TbMn}_{1.90}\text{In}_{0.10}$ та $\text{TbMn}_{1.77}\text{In}_{0.23}$ видно, що нижче T_c спостерігається зростання намагніченості, а також загальної форми кривих намагніченості, виміряних при 1.72 К. Це, ймовірно, свідчить, що впорядкований стан в $\text{TbMn}_{1.90}\text{In}_{0.10}$ та $\text{TbMn}_{1.77}\text{In}_{0.23}$ є, швидше, антиферромагнітним з вкладом слабого ферромагнетизму або феримагнітним.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізу вперше досліджено взаємодій-

стві компонентів в системі Tb—Mn—In і побудовано ізотермічне сечення діаграми стану системи при 870 К в повному концентраційному інтервалі. Существование тернарных соединений в системе обнаружено только на разрезе 0.333 ат.дол. тербия: $\text{TbMn}_{1.64-1.05}\text{In}_{0.36-0.95}$ (структурный тип MgZn_2 , пространственная группа $P6_3/mmc$, $a = 0.56530(3) - 0.5759(1)$, $c = 0.92403(3) - 0.9353(2)$ нм); $\text{TbMn}_{0.92}\text{In}_{1.08}$ (структурный тип MgCu_2 , пространственная группа $Fd-3m$, $a = 0.7863(2)$ нм); $\text{TbMn}_{0.86-0.58}\text{In}_{1.14-1.42}$ (структурный тип AlB_2 , пространственная группа $P6/mmm$, $a = 0.4846(2)$, $c = 0.3556(1)$ нм). Бинарное соединение TbMn_2 (структурный тип TbFe_2 , пространственная группа $R-3m$) растворяет 0.10 ат.дол. индия ($a = 0.54096(1) - 0.55912(2)$, $c = 1.32214(3) - 1.36199(5)$ нм). Проведены измерения магнитных свойств сплавов $\text{TbMn}_{1.90}\text{In}_{0.10}$ и $\text{TbMn}_{1.77}\text{In}_{0.23}$ в области твердого раствора в температурном интервале 1.7—400 К и в магнитных полях до 5 Т.

SUMMARY. The isothermal section of the Tb—Mn—In phase diagram at 870 K has been constructed by means of X-ray phase and X-ray single crystal analyses in the full concentration range for the first time. It was revealed existence of ternary compounds only along the section of 33.3 % at. Tb in the Tb—Mn—In system: $\text{TbMn}_{1.64-1.05}\text{In}_{0.36-0.95}$ (ST MgZn_2 , SG $P6_3/mmc$, $a = 0.56530(3) - 0.5759(1)$, $c = 0.92403(3) - 0.9353(2)$ nm); $\text{TbMn}_{0.92}\text{In}_{1.08}$ (ST MgCu_2 , SG $Fd-3m$, $a = 0.7863(2)$ nm); $\text{TbMn}_{0.86-0.58}\text{In}_{1.14-1.42}$ (ST AlB_2 , SG $P6/mmm$, $a = 0.4846(2)$ $c = 0.3556(1)$ nm). Binary compound TbMn_2 (ST TbFe_2 , SG $R-3m$) dissolve 10 % at. In ($a = 0.54096(1) - 0.55912(2)$, $c = 1.32214(3) - 1.36199(5)$ nm). Magnetic measurements of two compounds $\text{TbMn}_{1.90}\text{In}_{0.10}$ and $\text{TbMn}_{1.77}\text{In}_{0.23}$ were carried out in the temperature range 1.7—400 K and in magnetic fields up to 5 T.

1. Kalychak Ya.M., Zarembo V.I., Pottgen R. et al. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare

- Earth. -2004. -**34**, Ch. 218.
2. Пустовойченко М., Дзевенко М., Ничипорук Г. та ін. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -2008. -**49**. -С. 64—70.
 3. Dzevenko M.V., Galdzhun Y.V., Zaremba Y.V., Kalychak Y.M. // J. Alloys Compd. -2005. -**397**. -P. 161—164.
 4. Dhar S.K., Mitra C., Manfrinetti P., Palenzona R. // J. Phase Equilibria. -2002. -**23**, № 1. -P. 79—82.
 5. De Negri S., Kaczorowski D., Grytsiv A. et al. // J. Alloys and Compounds. -2004. -**365**. -P. 58—67.
 6. Dzevenko M., Havela L., Prokleska J. et al. // Physica B. -2007. -**393**. -P. 321—327.
 7. Дзевенко М., Галаджун Я., Давидов В., Каличак Я. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -2004. -**44**. -С. 14—17.
 8. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* / Ed. by P. Villars // American Soc. Metals. Materials Park. OH 44073. -1997. -**1-3**. -P. 2886.
 9. *Binary Alloys Phase Diagrams* / Ed. by T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak // *Ibid.* -1990. -**3**. -P. 2267—2268.
 10. Kripyakevich P.I., Frankevich D.P. // *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)*. -1965. -**10**. -P. 468—469.
 11. Okamoto H. // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. -1990. -**11**, № 3. -P. 303—306.
 12. Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Shkarov H.O., Fedorova E.G. // *J. Less-Common Met.* -1983. -**90**. -P. 95—108.
 13. *Program DBWS-9807 – DBWS-9411 an upgrade of the DBWS Program for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns* // *J. Appl. Cryst.* -1995. -**28**. -P. 366—367.
 14. *Sheldrick G.M. SHELXL-97, Program for crystal structure refinement.* University of Göttingen, Germany, 1997.
 15. Akselrud L.G., Grin Y.N., Zavalii P.Y. et al. // *Coll. Abstr. 12 Eur. Crystallogr. Meet., Moscow.* -1989. -**3**. -P. 155.
 16. Brown P.J., Ouladdiaf B., Ballou R. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* -1992. -**4**. -P. 1103.
 17. Shiga M., Wada H. // *J. Magn. Magn. Mater.* -1995. -**151**. -P. 225.

Львівський національний університет ім. Івана Франка
 Інститут низьких температур і структурних досліджень
 ПАН, Вроцлав, Польща

Надійшла 17.11.2010

УДК 546.82'87'43'33/621.316.723.2:[621.316.825.2]

Т.А. Плутенко, О.И. Вьюнов, А.В. Белоусько

СИНТЕЗ И ИМПЕДАНСОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ-ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$

Исследованы структура и электрофизические свойства твердых растворов на основе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x < 0.6$). Определена последовательность реакций при синтезе данных материалов. Показано, что основной вклад в эффект ПТКС керамики $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ вносят граница зерна и приграничная область.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что керамика на основе легированного донорными добавками титаната бария обладает эффектом положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) [1]. Данный эффект характеризуется резким увеличением электрического сопротивления при температурах выше температуры Кюри (для титаната бария 120°C). Материалы, проявляющие такой эффект, могут использоваться в датчиках температуры, саморегулирующих нагревателях и других приборах. Для получения температур выше 120°C к титанату бария обычно добавляют титанат свинца [2]. Однако в последнее время исполь-

зование свинецсодержащих материалов в электрической и электронной технике было запрещено с целью защиты окружающей среды и здоровья человека [3]. Поэтому актуальной становится разработка бессвинцовых материалов, обладающих эффектом ПТКС. Одной из перспективных бессвинцовых систем является твердый раствор на основе системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. В литературе имеются сообщения о возможности получения на основе этой системы материалов, которые проявляют эффект ПТКС при значениях $0 \leq x < 0.6$ [4]. Материалы данной системы способны проявлять эффект ПТКС при спекании на воздухе

© Т.А. Плутенко, О.И. Вьюнов, А.В. Белоусько, 2011