

Синтез и изучение бинарных соединений актиноидов и лантаноидов. XXV. Карбиды кюрия

© В. М. Радченко, **А. Г. Селезнев**, Т. А. Чернакова, М. А. Рябинин, С. И. Горбунов, В. Г. Нагайцев

ГНЦ РФ «Научно-исследовательский институт атомных реакторов», Димитровград

Получено 26.12.2002

УДК 546.799.6:546.261

Исследованы первые образцы карбидов кюрия, полученные конденсацией металлического ^{244}Cm в высоком вакууме и при высокой температуре на подложку из иридия с предварительно нанесенным на ее поверхность слоем аморфного углерода. Приведены результаты рентгеновского исследования этих образцов. Обнаружены ранее не известные соединения: карбиды Cm_2C_3 и Cm_3C с кубическими решетками, изоструктурными карбидам Am_2C_3 и Sm_3C . Рассчитаны периоды кристаллических решеток карбидов кюрия и получены данные по их рентгеноаморфизации под действием интенсивного распада ^{244}Cm .

Настоящая работа продолжает многолетний цикл работ по получению и исследованию транс-плутониевых металлов, сплавов и соединений с другими элементами [1-4]. В ней изучена система $\text{Cm}-\text{C}$, получены два микрообразца сплавов ^{244}Cm с углеродом (карбидов) и рентгенографически исследована кристаллическая структура двух карбидов: Cm_2C_3 и Cm_3C .

Из литературных данных [5] известно три типа бинарных соединений трансураниевых элементов (Np и Pu) с углеродом: моно-, полуторные и дикарбиды. Для Pu дополнительно идентифицирован также карбид состава Pu_3C_2 [6]. Для Am получен только полуторный карбид [7]. По соединениям Cm с углеродом никаких данных нет, поэтому настоящая работа имеет приоритетный характер.

Экспериментальная часть

Исходный препарат Cm содержал ~93% нуклида ^{244}Cm и менее 0.4% катионных примесей. Подложки для конденсации его паров представляли собой плоскопараллельные пластины из Ir с предварительно нанесенным на них слоем аморфного углерода толщиной ~1 мкм.

Образцы получали взаимодействием паров металлического Cm с подложкой при высокой температуре в высоком вакууме. Аппаратура и способ получения металлического Cm, устройство для его испарения и конденсации описаны в работе [1].

Было получено два образца. Образец 1 получали при более высокой температуре испарения Cm. Содержание Cm в нем составило 790 мкг. Образец 2 содержал 150 мкг Cm.

Содержание Cm в образцах определяли по количеству испускаемых нейтронов спонтанного деления нуклида ^{244}Cm методом сравнения с эталоном.

Образцы исследовали рентгеновским дифрактометрическим методом в течение 1-12 сут при комнатной температуре. Использовали монохроматизированное излучение CuK_α . Рентгенограммы снимали по точкам с шагом 0.01° , экспозицией 2 с и записью в цифровой форме (имп/с). Интервал съемки составлял $20-142^\circ$. Начальную обработку рентгенограмм проводили на ПЭВМ с использованием программного комплекса X-ray, позволяющего, в частности, производить выделение компонент в линии сложного профиля, состоящего из нескольких перекрывающихся дублетов $K_{\alpha_1}-K_{\alpha_2}$. Угловое положение рефлексов корректировали по рефлексам кубической решетки алмаза, наносимого тонким слоем на поверхность образца при каждой съемке.

Для расчета параметров кристаллических решеток (ПКР) фаз, идентифицированных на рентгенограммах, использовали аналитический способ экстраполяции нахождения точных значений ПКР, основанный на методе наименьших квадратов, и математическую модель множественной регрессии.

Для идентификации кристаллических решеток и соответствующих им фаз (соединений) использовали картотеку ASTM [8] и компьютерный банк данных по кристаллическим структурам неорганических материалов.

Результаты и обсуждение

На исходной рентгенограмме образца 1, снятой через ~20 ч после его получения, зафиксировали 42 рефлекса: полный набор рефлексов ГЦК решетки Ir (параметр элементарной ячейки $a = 3.8395(4) \text{ \AA}$ – тот же, что у исходного Ir); рефлексы хорошо сформированной кубической решетки с пространственной группой $I\bar{4}3d$ и параметром $a = 8.387(1) \text{ \AA}$, интерпретированной как решетка

полуторного карбида кюрия Sm_2C_3 ; рефлексы ГЦК решетки с параметром $a = 5.172(2) \text{ \AA}$, интерпретированной как решетка карбида кюрия Sm_3C ; малоинтенсивные рефлексы кубической решетки ThO_2 с параметром $a = 5.593(3) \text{ \AA}$, а также немногочисленные рефлексы В-формы Sm_2O_3 .

Рентгенограмму 2 сняли через ~44 ч после получения образца. Эта рентгенограмма оказалась информативней, чем первая: рефлексы кубических решеток Sm_2C_3 и ThO_2 представлены более полно (табл. 1). В решетках Ir , Sm_3C , В- Sm_2O_3 наблюдалось смещение рефлексов в сторону меньших значений 2θ .

На рентгенограмме, полученной через 68 ч после приготовления образца, зафиксировано 37 рефлексов. Замечено ослабление интенсивности рефлексов решеток обоих карбидов.

На рентгенограмме, полученной после 92 ч выдержки образца, зафиксировано 28 рефлексов. Отмечено заметное ослабление интенсивности рефлексов карбида кюрия Sm_2C_3 , вплоть до исчезновения отдельных рефлексов. Полностью исчезла кубическая решетка Sm_3C .

Последнюю рентгенограмму сняли через 308 ч. Зафиксировано 16 рефлексов: интенсивные рефлексы ГЦК решеток Ir и ThO_2 , два очень слабых рефлекса карбида Sm_2C_3 и, возможно, несколько рефлексов решетки Sm_2O_3 .

Результаты расчета ПКР фаз, обнаруженных при исследовании образца 1, представлены в табл. 2.

Исходную рентгенограмму образца 2 сняли через 24 ч после его получения. Зафиксировано 23 рефлекса (табл. 3): ГЦК решетка Ir представлена в полном объеме; кубическая решетка с пространственной группой $I\bar{4}3d$, принадлежащая карбиду Sm_2C_3 , на рентгенограмме имеет многочисленные теоретически наиболее интенсивные рефлексы, присутствуют также отдельные рефлексы ГЦК решетки ThO_2 и моноклинной решетки В-формы Sm_2O_3 .

Повторную рентгенограмму сняли на следующие сутки. На ней зафиксировано 20 рефлексов. Полностью сохранились рефлексы кубической решетки Ir , сократилось число рефлексов моноклинной решетки В-формы Sm_2O_3 .

Последнюю рентгенограмму образца 2 сняли через ~72 ч после его приготовления. На ней зафиксировано 16 рефлексов: в основном это рефлексы ГЦК решетки Ir , отдельные рефлексы кубической решетки Sm_2C_3 и моноклинной решетки В-формы Sm_2O_3 .

Результаты расчетов ПКР образца 2 представлены в табл. 4.

Таблица 1. Расшифровка рентгенограммы 2 образца 1 ($\tau \approx 44$ ч)

$2\theta_{\text{эксп}}$, град	I, %	$d_{\text{эксп}}$, \AA	hkl					$2\theta_{\text{расч}}$, град
			Ir	Sm_2C_3	Sm_3C	Sm_2O_3	ThO_2	
25.90	5.7	3.437		211		202н		25.91
27.50	1.5	3.241				111н	111	27.55
28.28	0.7	3.153						
29.65	6.4	3.010			111	402н		29.64
29.99	14.6	2.977		220		112н	200	30.00
31.90	8.3	2.803						31.91
33.64	5.7	2.662		310				33.64
34.32	1.6	2.611			200			34.37
38.97	1.9	2.309				113		39.02
40.03	9.1	2.250		321		602н, 511н		40.05
40.65	70.3	2.218	111			511н		40.67
42.90	3.6	2.106		400				42.94
45.73	2.7	1.982					220	45.73
47.29	100.0	1.920	200					47.31
49.42	1.6	1.843			220	314н		49.40
50.84	6.0	1.795		332		801н		50.84
53.28	2.6	1.718		422		404н		53.28
54.23	6.7	1.690				405, 603н	311	54.19
55.62	17.5	1.651		510				55.63
58.70	1.3	1.571			311	421, 422н		58.69
60.16	8.6	1.537		521				60.16
64.56	0.8	1.442		530н		620		64.58
66.69	1.8	1.401				621н	400	66.65
69.13	90.2	1.358	220					69.14
70.65	0.9	1.332		620н		116		70.68
72.75	3.5	1.299		541	400н		331н	72.74
75.74	1.5	1.255					420н	75.76
76.73	1.5	1.241		631		425, 623н		76.72
78.72	1.8	1.215		444		915н		78.69
80.57	2.2	1.191		710	331н			80.64
83.42	76.0	1.158	311		420н			83.41
84.53	5.9	1.145		721н		11.14н	422	84.53
86.43	2.8	1.125		642		914, 916н		86.43
88.07	9.9	1.108	222					88.04
92.21	2.4	1.069		651	422н			92.19
94.17	0.8	1.052		800				94.12
101.86	1.4	0.992		660	333н		440н	101.87
103.85	3.0	0.978		831				103.84
106.72	24.8	0.960	400					106.72
120.65	2.2	0.887					620	120.62
121.95	43.6	0.881	331		531н			121.95
127.54	65.2	0.859	420		600н			127.54
137.83	2.2	0.826		862		12.09н		137.87

Примечание. Все значения $2\theta_{\text{эксп}}$ приведены в пересчете на излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). Буквой «н» обозначено наложение рефлекса данной решетки на более интенсивный рефлекс другой решетки. Все значения $2\theta_{\text{расч}}$ приведены по результатам расчета ПКР на ПЭВМ.

Идентификацию кубической решетки с пространственной группой $I\bar{4}3d$, рефлексы которой зафиксированы на рентгенограмме образцов 1 и 2, проводили по типу и параметру решеток извест-

Таблица 2. Расчетные ПКР фаз, обнаруженных на рентгенограммах образца 1

Фаза	Решетка	τ , ч	n	Параметры решетки					F
				a , Å	b , Å	c , Å	β , град	V , Å ³	
Ir	ГЦК	20	8	3.8395(4)	—	—	—	56.60(2)	1.5
		44	8	3.8398(1)	—	—	—	56.614(4)	0.2
		68	8	3.8401(4)	—	—	—	56.63(2)	1.1
		92	8	3.8400(5)	—	—	—	56.62(2)	2.3
		308	8	3.8407(4)	—	—	—	56.65(2)	1.5
Sm ₂ C ₃	Кубическая (I43d)	20	19	8.3904(5)	—	—	—	590.7(1)	0.9
		44	22	8.4177(4)	—	—	—	596.5(1)	0.4
		68	16	8.4351(5)	—	—	—	600.2(1)	0.5
		92	10	8.450(2)	—	—	—	603.4(4)	2.5
		308	2	8.437(2)	—	—	—	600.6(4)	—
Sm ₃ C	ГЦК	20	6	5.172(2)	—	—	—	138.3(2)	0.6
		44	5	5.21102(1)	—	—	—	141.504(1)	0.5
		68	4	5.210(2)	—	—	—	141.4(2)	14.5
		92	—	—	—	—	—	—	—
B-Sm ₂ O ₃	Моноклинная (C2/m)	20	10	14.366(5)	3.665(1)	8.870(1)	100.20(1)	459.6(4)	0.4
		44	10	14.34(1)	3.642(2)	8.911(2)	100.08(1)	458.2(7)	1.01
		68	12	14.439(6)	3.689(2)	8.906(2)	100.18(1)	466.9(6)	0.8
		92	7	14.47(2)	3.659(1)	8.927(4)	99.69(2)	465.9(1.0)	0.7
ThO ₂	ГЦК	20	6	5.593(3)	—	—	—	174.9(3)	9.7
		44	8	5.608(2)	—	—	—	176.4(2)	5.4
		68	5	5.602(8)	—	—	—	175.8(8)	7.8
		92	6	5.616(3)	—	—	—	177.1(3)	2.8
		308	5	5.605(5)	—	—	—	176.1(5)	3.1

Примечание. В столбце «Решетка» в скобках указана пространственная группа кристаллической решетки. τ – время выдержки образца при комнатной температуре после его получения; n – число рефлексов в расчетном наборе; V – объем элементарной ячейки; F – обобщенный критерий, показывающий степень соответствия экспериментальных данных расчетной модели: чем меньше F , тем выше степень соответствия.

Таблица 3. Расшифровка исходной рентгенограммы образца 2 ($\tau \approx 24$ ч)

$2\theta_{\text{эксп}}$, град	I , %	$d_{\text{эксп}}$, Å	hkl			$2\theta_{\text{расч}}$, град
			Ir	Sm ₂ C ₃	другие	
25.86	0.9	3.442		211		25.93
26.66	1.6	3.341			202 B-Sm ₂ O ₃	
27.31	1.5	3.263			111 ThO ₂	
28.50	0.4	3.129			401 B-Sm ₂ O ₃	
30.04	2.0	2.972		220		30.04
30.60	0.6	2.919			003 B-Sm ₂ O ₃	
33.17	0.3	2.698			112 B-Sm ₂ O ₃	
33.73	1.9	2.655		310		33.73
39.38	1.9	2.286		321	113 B-Sm ₂ O ₃	
40.63	85.4	2.219	111			40.62
47.26	100.0	1.922	200			47.26
50.99	0.3	1.790		332		50.99
55.81	1.1	1.646		510		55.77
60.24	0.3	1.535		521		60.32
63.10	0.5	1.472		530	604 B-Sm ₂ O ₃	
69.09	94.9	1.358	220			69.09
72.98	0.2	1.295		541		72.97
83.37	108.7	1.158	311			83.37
88.00	13.9	1.109	222			88.00
99.41	0.8	1.010			10.25 B-Sm ₂ O ₃	
106.68	13.2	0.960	400			106.68
121.92	55.4	0.881	331			121.90
127.50	89.7	0.859	420			127.70

ных полупроводников карбидов редкоземельных и первых актиноидных металлов. Гораздо лучше экспериментальное значение ПКР Sm₂C₃ соответствует прямой, построенной по ПКР карбидов Am, Th, Nd, Pr, La (рис. 1): экспериментальное значение ПКР $a = 8.3904(5)$ Å (рентгенограмма 1 образца 1) лишь на 0.7–1.0% больше интерполяционного значения ПКР (рис. 1).

Необходимо отметить, что кубическая решетка с пространственной группой $I\bar{4}3d$ и параметром $a = 8.323(6)$ Å была обнаружена при исследовании системы Sm-Co на рентгенограмме одного из об-

Таблица 4. Расчетные ПКР фаз, обнаруженных на рентгенограммах образца 2

Фаза	Решетка	τ , ч	n	Параметры решетки		F
				a , Å	V , Å ³	
Ir	ГЦК	24	8	3.8402(5)	56.63(2)	2.3
		48	8	3.8404(1)	56.642(1)	0.2
		72	8	3.8406(4)	56.65(2)	1.0
Sm ₂ C ₃	Кубическая (I43d)	24	5	8.391(3)	590.8(6)	1.0
		48	6	8.403(6)	594.4(1.3)	1.7
		72	5	8.41(1)	594.8(2.1)	5.1

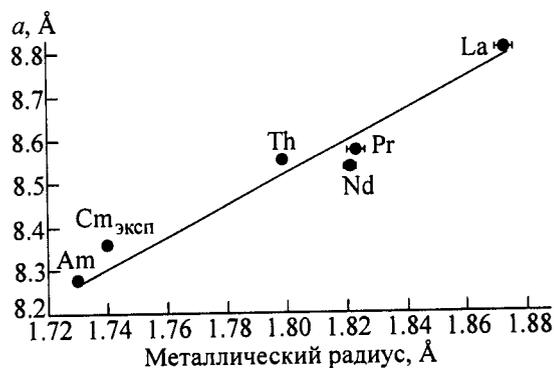


Рис. 1. Идентификация полуторного карбида Sm_2C_3 по данным для Am, Th, Nd, Pr, La.

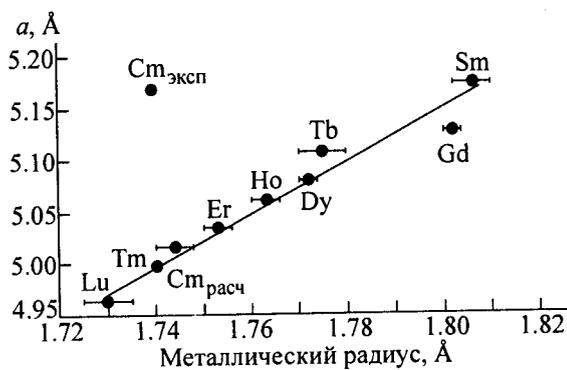


Рис. 2. Идентификация карбида Sm_3C .

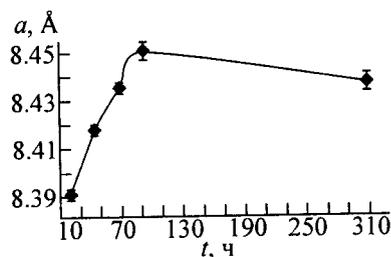


Рис. 3. Изменение параметра решетки карбида Sm_2C_3 при выдержке образца 1.

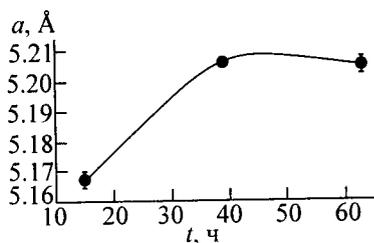


Рис. 4. Изменение параметра решетки карбида Sm_3C при выдержке образца 1.

разцов. Уже тогда ее предположительно приписали решетке Sm_2C_3 , образовавшейся в результате взаимодействия металлического Sm с углеродосодержащими соединениями в вакуумной системе.

Идентификацию ГЦК решетки Sm_3C с параметром $a = 5.172(2)$ Å, обнаруженной на исходной

рентгенограмме образца 1, проводили путем сравнения ее параметра с параметрами аналогичных решеток карбидов металлов, принадлежащих второй половине редкоземельного ряда. Соответствующая зависимость приведена на рис. 2. Видно, что интерполированное по ней значение ПКР Sm_3C (4.993 Å) существенно ниже экспериментального [$a = 5.172(2)$ Å]. Возможно, это связано с тем, что данные по соответствующим карбидам первых редкоземельных элементов отсутствуют, а металлический Sm по многим своим свойствам близок именно к первым редкоземельным металлам [9]. Однако, возможно, существует «интервал гомогенности» ($\text{Sm}_3\text{C}_{1+x}$), с которым связано «завышенное» экспериментальное значение ПКР. Эта проблема требует дальнейшего исследования.

Влияние интенсивного α -распада ^{244}Sm на кристаллические структуры Sm_2C_3 и Sm_3C при комнатной температуре можно проследить по результатам обработки пяти последовательно снятых рентгенограмм образца 1. Как и для других интерметаллических соединений ^{244}Sm , это влияние проявляется увеличением параметров решетки с одновременным ослаблением их интенсивности и последующим полным исчезновением, т.е. распуханием и последующей рентгеноаморфизацией решетки. Полной аморфизации кристаллической решетки Sm_2C_3 не произошло и через 13 сут выдержки, хотя на последней рентгенограмме осталось только два наиболее интенсивных рефлекса этой решетки. Зависимость изменения параметра решетки Sm_2C_3 от времени самооблучения приведена на рис. 3. Регистрируемое распухание решетки за первые 92 ч выдержки составило около 2.4%.

Аморфизация решетки карбида Sm_3C произошла значительно быстрее, чем у Sm_2C_3 , — в интервале от 68 до 92 ч выдержки, а регистрируемое распухание решетки составило 2.1–2.4% за первые 68 ч выдержки образца (рис. 4).

Непосредственно перед аморфизацией параметр решетки обоих карбидов явно уменьшается (рис. 3, 4).

Отметим, что время аморфизации решетки Sm_2C_3 ($\tau \geq 13$ сут) заметно больше, чем, например, решетки SmPt_5 ($\tau \geq 6$ сут [10]) или решетки SmIr_2 ($\tau \geq 4$ сут [10]), а регистрируемое распухание примерно то же, что и для SmPt_5 [10], несмотря на то что атомная доля ^{244}Sm в решетке Sm_2C_3 составляет 40%, а в интерметаллиде SmPt_5 — лишь 17%.

Для получения карбидов в настоящей работе применен способ, ставший уже традиционным при получении бинарных соединений Sm с другими элементами: высокотемпературная конденса-

ция паров Cm на подложку из другого компонента. Отличие состояло в том, что такой «подложкой» стал тонкий слой аморфного углерода, который был предварительно нанесен в небольшом количестве на плоскую пластину Ir. Как и ожидалось, углерод прореагировал только с Cm и не прореагировал с Ir, который имеет весьма высокую температуру плавления и не образует карбидов.

Количество Cm в образце 1 оказалось достаточным для образования как карбида Cm₂C₃ (атомная доля Cm 40%), так и карбида Cm₃C (атомная доля Cm 75%). Содержание Cm в образце 2 оказалось существенно меньше, и он весь прореагировал с углеродом с образованием только соединения Cm₂C₃ (на карбид Cm₃C кюрия не хватило).

Если бы в системе Cm–C существовал карбид CmC или карбид CmC₂, то рефлексы одного из этих соединений обязательно присутствовали бы на рентгенограмме образца 2. Никаких «посторонних» рефлексов на рентгенограммах обоих полученных образцов не обнаружено. Это может означать, что других карбидов кроме двух идентифи-

цированных в настоящей работе в системе Cm–C не существует.

Список литературы

- [1] Радченко В. М., Селезнев А. Г., Рябинин М. А. и др. // Радиохимия. 1994. Т. 36, N 4. С. 299–303.
- [2] Радченко В. М., Селезнев А. Г., Рябинин М. А. и др. // Радиохимия. 1995. Т. 37, N 4. С. 317–321.
- [3] Радченко В. М., Селезнев А. Г., Рябинин М. А. и др. // Радиохимия. 1996. Т. 38, N 5. С. 391–394.
- [4] Радченко В. М., Селезнев А. Г., Дрозник Р. Р., Рябинин М. А. // Радиохимия. 1998. Т. 40, N 1. С. 6–8.
- [5] Методьева М. П., Крот Н. Н. Соединения трансурановых элементов. М.: Наука, 1987. 302 с.
- [6] Лычев А. А., Маширов Л. Г., Смолин Ю. И. и др. // Радиохимия. 1980. Т. 22, N 1. С. 43–48.
- [7] Зубарев В. Г., Крот Н. Н. // Радиохимия. 1983. Т. 25, N 5. С. 631–638.
- [8] X-Ray Diffraction Data Cards. Philadelphia: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Am. Soc. for Testing Materials (ASTM), 1950 and other years.
- [9] Селезнев А. Г., Ступин В. А., Радченко В. М. и др. Получение и свойства трансплутониевых металлов: Обзор. М.: ЦНИИатоминформ, 1987. 57 с.
- [10] Радченко В. М., Селезнев А. Г., Рябинин М. А., Дрозник Р. Р. // Радиохимия. 1999. Т. 41, N 1. С. 44–48.