

УДК 548.736.4

О. Б. Михалічко – аспірант кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка;**Я. О. Токайчук** – кандидат хімічних наук, науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка;**А. О. Федорчук** – доктор хімічних наук, завідувач кафедри неорганічної та органічної хімії Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького;**Р. Є. Гладішевський** – доктор хімічних наук, завідувач кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка

Кристалічна структура сполуки $\text{Er}_3\text{Cu}_{4,8}\text{Ga}_{6,2}$

Роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії ЛНУ ім. І. Франка

Рентгенівським методом полікристалу (дифрактометр ДРОН-3М, проміння $\text{Cu } K\alpha$) визначено кристалічну структуру сполуки $\text{Er}_3\text{Cu}_{4,8}\text{Ga}_{6,2}$: структурний тип $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, символ Пірсона $oI28$, просторова група $Immm$, $a = 4,14849(5)$, $b = 12,2345(2)$, $c = 9,7185(1)$ Å, $R_1 = 0,0819$; $R_p = 0,1292$. У структурі можна виділити пари атомів Купруму ($d_{\text{Cu-Cu}} = 2,367$ Å), орієнтовані вздовж $[010]$, і нескінченні стрічки з квадратів атомів Галію ($d_{\text{Ga1-Ga2}} = 2,765$ Å), що простягаються вздовж $[100]$.

Ключові слова: Ербій, Купрум, Галій, рентгенівський метод полікристалу, тернарна сполука, кристалічна структура.

Михалічко О. Б., Токайчук Я. А., Федорчук А. А., Гладішевський Р. Є. Кристаллическая структура соединения $\text{Er}_3\text{Cu}_{4,8}\text{Ga}_{6,2}$. Рентгеновским методом поликристалла (дифрактометр ДРОН-3М, излучение $\text{Cu } K\alpha$) определена кристаллическая структура соединения $\text{Er}_3\text{Cu}_{4,8}\text{Ga}_{6,2}$: структурный тип $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, символ Пирсона $oI28$, пространственная группа $Immm$, $a = 4,14849(5)$, $b = 12,2345(2)$, $c = 9,7185(1)$ Å, $R_1 = 0,0819$; $R_p = 0,1292$. В структуре можно выделить пары атомов купрума ($d_{\text{Cu-Cu}} = 2,367$ Å), ориентированные вдоль $[010]$, и нескончаемые ленты с квадратов атомов Галлия ($d_{\text{Ga1-Ga2}} = 2,765$ Å), что простираются вдоль $[100]$.

Ключевые слова: эрбий, медь, галлий, рентгеновский метод поликристалла, тройное соединение, кристаллическая структура.

Mykhalichko O. B., Tokaychuk Ya. O., Fedorchuk A. O., Gladyshevskii R. E. Crystal Structure of the Compound $\text{Er}_3\text{Cu}_{4,8}\text{Ga}_{6,2}$. The crystal structure of the compound $\text{Er}_3\text{Cu}_{4,8}\text{Ga}_{6,2}$ (structure type $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, Pearson symbol $oI28$, space group $Immm$, $a = 4,14849(5)$, $b = 12,2345(2)$, $c = 9,7185(1)$ Å, $R_1 = 0,0819$; $R_p = 0,1292$) was determined based on X-ray powder diffraction data. In the structure Cu-atom dumbbells ($d_{\text{Cu-Cu}} = 2,367$ Å) oriented along $[010]$ and infinite chains of Ga-atom squares ($d_{\text{Ga1-Ga2}} = 2,765$ Å) running along $[100]$ can be emphasized.

Key words: erbium, copper, gallium, X-ray powder diffraction, ternary compound, crystal structure.

Постановка наукової проблеми та її значення. Створення нових багатофункціональних матеріалів розширює можливості електро-, радіотехніки та машинобудування. Перспективними сполуками для розробки таких матеріалів є інтерметаліди Галію з f - та d -елементами.

Структурний тип $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ (символ Пірсона $oI28$, просторова група $Immm$, $a = 4,431$, $b = 10,132$, $c = 13,142$ Å [1]) належить до типів, які характеризуються численними представниками в потрійних системах $R-T-M$, де R – рідкісноземельний метал, T – d -елемент; M – Al чи Ga [2–13]. Тернарні алюмініди зі структурою такого типу відомі у системах із Купрумом та Аргентумом: $\text{Y}_3\text{Cu}_{2,5}\text{Al}_{8,5}$ [11, 14], $\text{Dy}_3\text{Cu}_{2,6}\text{Al}_{8,4}$, $\text{Ho}_3\text{Cu}_{2,4}\text{Al}_{8,6}$, $\text{Dy}_3\text{Ag}_{2,3}\text{Al}_{8,7}$, $\text{Ho}_3\text{Ag}_{2,1}\text{Al}_{8,9}$ [15]. Однак значно багатшими на інтерметаліди складу $R_3(T,M)_{11}$ є потрійні системи з Галієм. При систематичному дослідженні взаємодії рідкісноземельних металів із Купрумом та Галієм встановлено, що сполуки із структурою типу $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ характеризуються областями гомогенності різної протяжності: $\text{Y}_3\text{Cu}_{4,0-3,0}\text{Ga}_{7,0-8,0}$ [16], $\text{Dy}_3\text{Cu}_{4,0-2,6}\text{Ga}_{7,0-8,4}$ [17], $\text{Ho}_3\text{Cu}_{4,1-2,2}\text{Ga}_{6,9-8,8}$ [18], $\text{Er}_3\text{Cu}_{4,0-2,6}\text{Ga}_{7,0-8,4}$ [19], $\text{Tm}_3\text{Cu}_{4,4-2,7}\text{Ga}_{6,6-8,3}$ [20], $\text{Yb}_3\text{Cu}_{4,4-3,3}\text{Ga}_{6,6-7,7}$ [17; 19], $\text{Lu}_3\text{Cu}_{4,4-3,3}\text{Ga}_{6,6-7,7}$ [20].

© Михалічко О. Б., Токайчук Я. О., Федорчук А. О., Гладішевський Р. Є., 2010

Під час систематичного дослідження системи Er-Cu-Ga при складі $\text{Er}_{21,5}\text{Cu}_{34}\text{Ga}_{44,5}$ ми знайшли сполуку, структура якої належить до типу $\text{La}_3\text{Al}_{11}$. Автори роботи [17] для цієї сполуки провели перший етап рентгеноструктурного дослідження та визначили її приблизну область гомогенності й параметри елементарної комірки: $\text{Er}_3\text{Cu}_{4,0-2,6}\text{Ga}_{7,0-8,4}$, $a = 4,185-4,147$, $b = 12,345-12,170$, $c = 9,718-9,675$ Å.

Формулювання мети та завдань статті. Мета – визначити кристалографічні характеристики тернарної сполуки зі структурою типу $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ у системі Er-Cu-Ga, встановити її кристалохімічні особливості, проаналізувати міжатомні віддалі та координаційне оточення атомів.

Матеріали й методи дослідження. Зразок $\text{Er}_{21,5}\text{Cu}_{34}\text{Ga}_{44,5}$ синтезували сплавленням шихти з компонентів високої чистоти (> 99,99 мас.% основного компонента) в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Як гетер використали губчастий титан. Гомогенізуючий відпал здійснили у вакуумованій кварцовій ампулі (муфельна піч VULCAN A-550) при 873 ± 5 K впродовж 1000 год із наступним гартуванням в холодній воді, не розбиваючи ампули. Втрати маси під час синтезу зразка становили 0,2 %.

Уточнення кристалічної структури сполуки $\text{Er}_3\text{Cu}_{4,8}\text{Ga}_{6,2}$ провели за допомогою рентгенівського методу полікристалу з використанням масиву експериментальних дифракційних даних, одержаних на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М (проміння Cu $K\alpha$) в кроковому режимі (крок сканування $0,02^\circ 2\theta$, експозиція в точці 20 с). Всі розрахунки провели методом Рітвельда [21] за допомогою пакета програм WinCSD [22].

Зважаючи на близькі значення факторів розсіювання рентгенівського проміння атомами Cu і Ga, уточнення коефіцієнтів заповнення положень утруднене. Однак, аналізуючи міжатомні віддалі та координаційне оточення атомів у структурі сполуки $\text{Er}_3\text{Cu}_{4,8}\text{Ga}_{6,2}$, можна зробити припущення щодо розподілу атомів Cu та Ga в різних правильних системах точок. На основі кристалохімічного аналізу ми запропонували модель структури, в якій атоми Купруму займають одне положення $8l$, атоми Галію – два положення $8l$ та $4j$. Крім цього, одне положення ($2c$) зайняте атомами статистичної суміші, склад якої (0,8 Cu + 0,2 Ga) було розраховано зі складу зразка.

Профільні та структурні параметри уточнено до значень факторів розбіжності $R_1 = 0,0819$; $R_p = 0,1292$. Експериментальна, розрахована та різницєва дифрактограми однофазного зразка складу $\text{Er}_{21,5}\text{Cu}_{34}\text{Ga}_{44,5}$ представлено на рисунку 1. Умови одержання масиву дифракційних даних і результати уточнення структури сполуки подано в таблиці 1, а координати та ізотропні параметри коливання атомів – у таблиці 2.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. У результаті уточнення кристалографічних параметрів було підтверджено належність структури тернарної сполуки складу $\text{Er}_3\text{Cu}_{4,8}\text{Ga}_{6,2}$ до структурного типу $\text{La}_3\text{Al}_{11}$. Положення атомів La займають атоми Er, а положення атомів Al – атоми Cu та Ga.

Таблиця 1

Умови одержання масиву дифракційних даних і результати уточнення структури сполуки $\text{Er}_3\text{Cu}_{4,8}\text{Ga}_{6,2}$

Склад зразка	$\text{Er}_{21,5}\text{Cu}_{34}\text{Ga}_{44,5}$
Склад сполуки	$\text{Er}_3\text{Cu}_{4,8}\text{Ga}_{6,2}$
Символ Пірсона	$oI28$
Просторова група	$Immm$
Параметри комірки: a , Å	4,14849(5)
b , Å	12,23453(1)
c , Å	9,71853(1)
Об'єм комірки V , Å ³	493,26(3)
Розрахована густина D_x , г см ⁻³	8,3437(3)
Кількість формульних одиниць Z	2
Дифрактометр	ДРОН-3М
Проміння	Cu $K\alpha$
Метод сканування	$\theta/2\theta$
Інтервал 2θ , °	10–100
Крок сканування, °	0,025
Час сканування в точці, с	20
Фактори достовірності: R_1	0,0819
R_p	0,1292

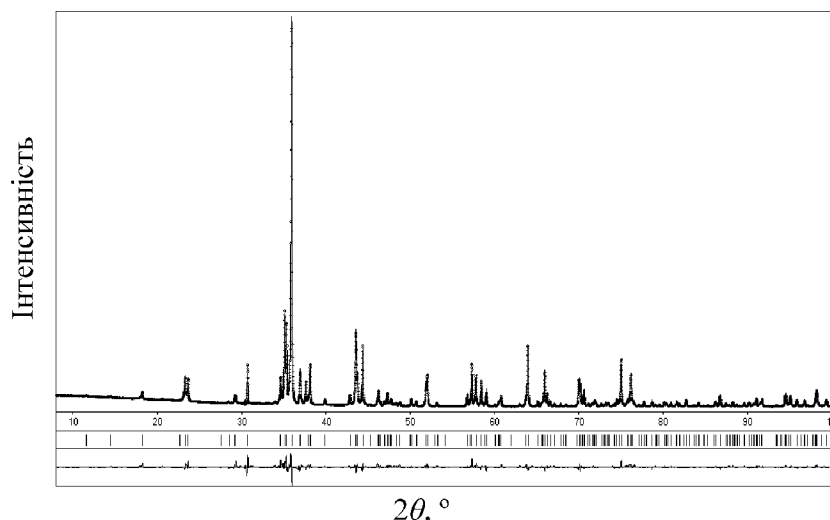


Рис. 1. Спостережувана (крапки), розрахована (лінія) та різнищева (внизу рисунка) дифрактограми сплаву $Er_{21.5}Cu_{34}Ga_{44.5}$ (проміння $Cu\ K\alpha$) (вертикальні риси вказують на положення піків сполуки $Er_3Cu_{4.8}Ga_{6.2}$)

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри коливання атомів у структурі сполуки $Er_3Cu_{4.8}Ga_{6.2}$

Атом	ПСТ	x	y	z	$U, \text{Å}^2$
Er1	2a	0	0	0	0,0053(6)
Er2	4g	0	0,31823(1)	0	0,0048(4)
Cu	8l	0	0,3409(2)	0,3782(2)	0,0106(7)
M^*	2c	1/2	1/2	0	0,0087(12)
Ga1	4j	1/2	0	0,7142(3)	0,0083(8)
Ga2	8l	0	0,1489(2)	0,2695(2)	0,0096(6)

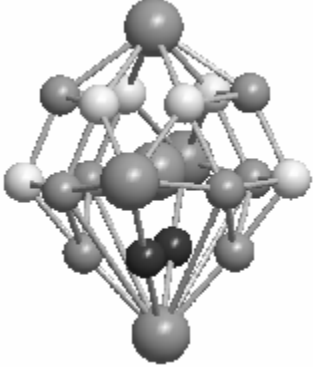
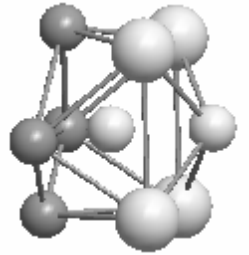
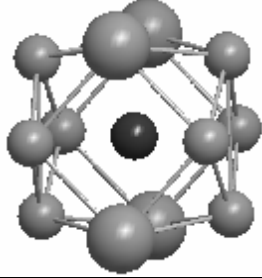
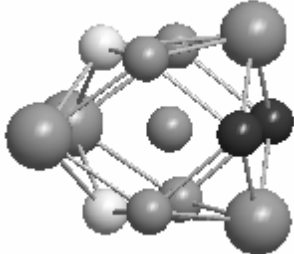
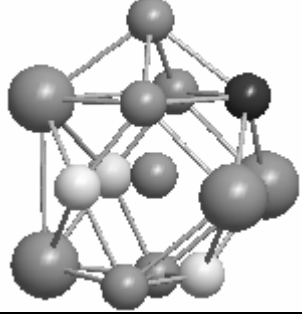
* $M = 0,8\ Cu + 0,2\ Ga$

Координаційні многогранники атомів (табл. 3) у структурі сполуки $Er_3Cu_{4.8}Ga_{6.2}$ тотожні відповідним поліедрам прототипу La_3Al_{11} , а саме: псевдо Франк-Касперівські двадцятивершинники для атомів Ербію, $Er1Cu_8Ga_8Er_4$ та $Er2Cu_6M_2Ga_8Er_4$, тригональна призма (Ga_2Er_4) з трьома додатковими атомами навпроти бокових граней $CuCuGa_4Er_4$, кубооктаедри MGa_8Er_4 та $Ga1Cu_2M_2Ga_4Er_4$, кубооктаедр з одним додатковим атомом $Ga2Cu_3MGa_5Er_4$. Значення розрахованих міжатомних віддалей добре корелюють із сумами атомних радіусів компонентів: $r_{Er} = 1,757\ \text{Å}$, $r_{Cu} = 1,278\ \text{Å}$ та $r_{Ga} = 1,221\ \text{Å}$ [23], окрім віддалей в парі $[Cu_2]$.

Таблиця 3

Міжатомні віддалі (d, Å) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки $Er_3Cu_{4.8}Ga_{6.2}$

Атоми		d	КЧ	Координаційні многогранники
1		2	3	4
Er1	-8Cu	3,081(2)	20	
	-4Ga2	3,190(2)		
	-4Ga1	3,466(3)		
	-2Er2	3,894(1)		
	-2Er1	4,148(1)		

1		2	3	4
Er2	-2M* -2Ga1 -4Ga2 -4Cu -2Ga2 -2Cu -1Er1 -2Er2 -1Er2	3,041(1) 3,046(2) 3,079(1) 3,081(2) 3,340(2) 3,686(2) 3,894(1) 4,145(1) 4,448(2)	20	
Cu	-1Cu -1Ga1 -2Ga2 -1Ga2 -4Er1	2,367(3) 2,516(3) 2,526(2) 2,576(4) 3,081(2)	9	
M	-4Ga2 -4Ga1 -4Er2	2,887(2) 2,939(2) 3,041(1)	10	
Ga1	-2Cu -4Ga2 -2M -2Er2 -2Er1	2,516(3) 2,765(2) 2,939(2) 3,046(2) 3,466(2)	12	
Ga2	-2Cu -1Cu -2Ga1 -1M -2Er2 -1Er1 -2Ga2 -1Er2 -1Ga2	2,526(2) 2,576(4) 2,765(2) 2,887(2) 3,079(1) 3,190(2) 3,251(3) 3,340(2) 3,642(4)	13	

* $M = 0,8 \text{ Cu} + 0,2 \text{ Ga}$

Особливістю структури тернарної сполуки $\text{Er}_3\text{Cu}_{4,8}\text{Ga}_{6,2}$ є те, що в її елементарній комірці (рис. 2) атоми Cu формують пари $[\text{Cu}_2]$, зв'язуючись на віддалі $d_{\text{Cu-Cu}} = 2,367 \text{ \AA}$, яка є коротшою за міжатомну віддаля Cu-Cu у структурі міді ($d_{\text{Cu-Cu}} = 2,55 \text{ \AA}$ [24]). Пари атомів Купруму орієнтовані вздовж кристалографічного напрямку [010]. Натомість атоми Галію (Ga1 і Ga2) утворюють нескінченні

стрічки $[Ga_n]$ за рахунок квадратів $[Ga_4]$, які з'єднані двома спільними вершинами (Ga1). Кожен атом Ga1 має чотирьох сусідів атомів Ga2 на відстанях 2,765 Å, співмірних із відстанями Ga-Ga в структурі Галію [25]. Стрічки $[Ga_n]$ простягаються вздовж $[100]$. Найкоротші віддалі між стрічками $[Ga_n]$, парами $[Cu_2]$ й атомами Ербію становлять $d_{Ga_2-Cu_2} = 2,526(2)$ Å та $d_{Ga_2-Er_2} = 3,079(1)$ Å відповідно. Можна припустити, що в структурі сполуки типу La_3Al_{11} у системі Er-Cu-Ga відбувається переміщення електронної густини від атомів Ербію до стрічок $[Ga_n]$.

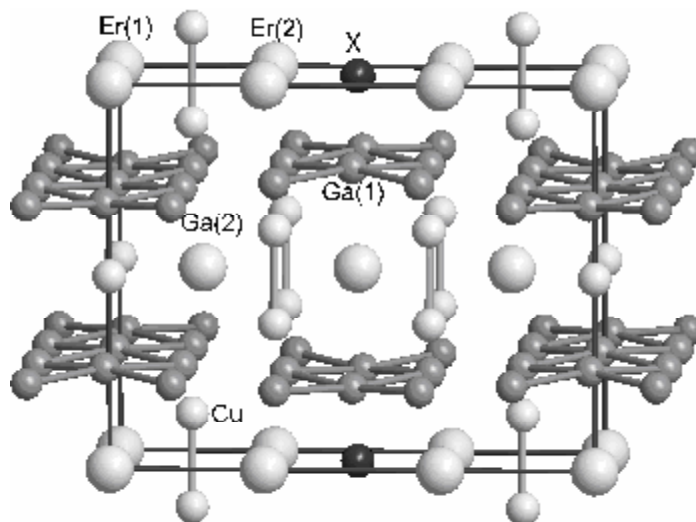


Рис. 2. Пери $[Cu_2]$ та стрічки $[Ga_n]$ у структурі сполуки $Er_3Cu_{4,8}Ga_{6,2}$

Висновки. Таким чином, у системі Er-Cu-Ga ми вивчили кристалічну структуру тернарної сполуки $Er_3Cu_{4,8}Ga_{6,2}$, що належить до типу La_3Al_{11} . Особливістю цієї структури є те, що у згаданій системі взаємодія компонентів за участю атома d -металу зумовлює появу кластерів $[Cu_2]$ з відстанню Cu-Cu 2,367 Å на відміну від структури La_3Al_{11} , де аналогічні атоми Al перебувають на відстані Al-Al (2,67 Å). Це також стало причиною дискретного розташування атомів Cu та Ga в різних правильних системах точок.

Література

1. Buschow K. H. J. The lanthanum-aluminum system / K. H. J. Buschow // Philips Res. Rep. – 1965. – Vol. 20. – P. 337–348.
1. Василечко Л. О. Диаграмма состояния системы Dy-Ni-Ga при 600 °C / Л. О. Василечко, Ю. Н. Гринь // Неорг. матер. – 1996. – № 5. – С. 577–580.
2. Crystal chemistry and magnetic properties of the ternary compounds $RE_3Ag_xGa_{11-x}$ (RE=Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm and Yb) / [Yu. N. Grin, M. Ellner, K. Hipl] // J. Solid State Chem. – 1993. – Vol. 105. – P. 399–405.
3. Гринь Ю. Н. Соединения со структурами типов $BaAl_4$ и La_3Al_{11} в системах редкоземельный металл-галлий-никель / Ю. Н. Гринь // Докл. Акад. наук Укр.ССР. Сер. А. – 1982. – № 2. – С. 80–84.
4. Гринь Ю. Н. Кристаллическая структура соединения $Lu_3Pd_{1,6}Ga_{9,4}$ / Ю. Н. Гринь, О. М. Сичевич, О. Р. Мякуш // Кристаллография. – 1991. – Т. 36, Вып. 4. – С. 898–901.
5. Stel'makhovych B. M. Ternary compounds in the Y-Ag-Al system and their crystal structures / B. M. Stel'makhovych, T. M. Gumenyuk, Yu. B. Kuz'ma // J. Alloys Compd. – 2000. – Vol. 298. – P. 164–168.
6. Gumenyuk T. M. The Y-Ag-Al system / T. M. Gumenyuk, Yu. B. Kuz'ma, B. M. Stel'makhovych // J. Alloys Compd. – 2000. – Vol. 299. – P. 213–216.
7. Gumeniuk R. V. The Tb-Ag-Al system / R. V. Gumeniuk, B. M. Stel'makhovych, Yu. B. Kuz'ma // J. Alloys Compd. – 2001. – Vol. 321. – P. 132–137.
8. The Gd-Ag-Al system / [B. M. Stel'makhovych, O. V. Zhak, N. R. Bilas, Yu. B. Kuz'ma] // J. Alloys Compd. – 2004. – Vol. 363. – P. 243–248.
9. The isothermal section at 500 °C of the Al-La-Y ternary system / [G. Zanicchi, P. Riani, D. Mazzone] // Intermetallics. – 2004. – Vol. 12. – P. 363–371.
10. Krachan T. The Y-Cu-Al system / T. Krachan, B. Stel'makhovych, Yu. Kuz'ma // J. Alloys Compd. – 2003. – Vol. 349. – P. 134–139.
11. Villars P., Cenzual K. (Eds.) Pearson's Crystal Data, Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, ASM International, Materials Park (OH), 2007.

12. Гринь Ю. Н. Галлиды: Справочник. Metallurgia / Ю. Н. Гринь, Р. Е. Гладышевский. – М., 1989. – 304 с.
13. Phase diagrams and new ternary compounds in the Y-{Cu, Ag}-Al and related systems / [Y. B. Kuz'ma, B. M. Stel'makhovych, T. M. Gumenyuk] // Coll. Abs. 13 Int. Conf. Solid Compd. Transition Elem. – 2000. – P. O15.
14. Stel'makhovych B. M. Compounds $Dy_3Ag_{2.3}Al_{8.7}$, $Ho_3Ag_{2.1}Al_{8.9}$, $Dy_3Cu_{2.6}Al_{8.4}$ and $Ho_3Cu_{2.4}Al_{8.6}$ as new representatives of the La_3Al_{11} -type structure / B. M. Stel'makhovych, R. V. Gumeniuk, Y. B. Kuz'ma // J. Alloys Compd. – 2000. – Vol. 307. – P. 218–222.
15. Маркив В. Я. Рентгеноструктурное исследование сплавов системы Y-Cu-Ga и разрезов $P3MCu_2$ - $P3MGe_2$ / В. Я. Маркив, Н. Н. Белявина, Т. И. Жунковская // Докл. Акад. наук Укр. ССР. Сер. А. – 1982. – № 2. – С. 84–88.
16. Фазовые равновесия (500 °C) в системе Dy-Cu-Ga и новые соединения со структурой типа $BaAl_4$ и его производных в системах $P3M-Cu-Ga$ [В. Я. Маркив, И. П. Шевченко, Н. Н. Белявина, П. П. Кузьменко] // Докл. Акад. наук Укр. ССР. Сер. А. – 1985. – № 7. – С. 79–84.
17. Фазовые равновесия и кристаллическая структура соединений в системе Ho-Cu-Ga / [И. П. Шевченко, В. Я. Маркив, Я. П. Ярмолук] // Изв. Акад. наук СССР. Мет. – 1989. – № 1. – С. 214–217.
18. Шевченко И. П. Фазовые равновесия и кристаллическая структура соединений в системах Eu-Cu-Ga и Yb-Cu-Ga / И. П. Шевченко, В. Я. Маркив // Изв. Рос. акад. наук. Мет. – 1993. – № 6. – С. 183–189.
19. Маркив В. Я. Фазовые равновесия и кристаллическая структура соединений в системе Lu-Cu-Ga / В. Я. Маркив, И. П. Шевченко, Н. Н. Белявина // Изв. Акад. наук СССР. Мет. – 1989. – № 2. – С. 204–207.
20. Young R. A. (Ed.) The Rietveld Method. IUCr Monographs of Crystallography. No. 5. International Union of Crystallography. – Oxford : University Press, 1993. – 298 p.
21. Akselrud L. G. Use of the CSD program package for structure determination from powder data / [L. G. Akselrud, P. Yu. Zavalii, Yu. N. Grin] // Mater. Sci. Forum. – 1993. – Vol. 133–136. – P. 335–340.
22. Эмсли Дж. Элементы / Дж. Эмсли. – М. : Мир, 1993. – 256 с.
23. Bragg W. L. The crystalline structure of copper / W. L. Bragg // Philos. Mag. – 1914. – Vol. 28. – P. 355–360.
24. Bradley A. J. The crystal structure of gallium / A. J. Bradley // Z. Kristallogr. – 1935. – Bd. 91. – S. 302–316.

Статтю подано до редколегії
05.10.2010 р.