СПОРІДНЕНІСТЬ СТРУКТУР ТЕРНАРНИХ АРСЕНІДІВ КУПРУМУ ТА РЗМ

Федина Л.О.[1], Федорчук А.О.[2], Федина М.Ф.[3]

[1] *Кафедра природничо-математичних дисциплін, Львівський інститут економіки і туризму, вул. Менцинського, 8, 79007 Львів, Україна*

[2] *Кафедра біологічної та загальної хімії, Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Ґжицького, вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна*

[3]*Кафедра хімії, Національний лісотехнічний університет України, вул. Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна*
e-mail: fmf@ua.fm

Системи *R*-Cu-As досі систематично не вивчалися. У літературі відсутні дані про ізотермічні перерізи діаграм стану цих систем чи дослідження фазових рівноваг у певних областях. Окремі автори досліджували утворення сполук деяких складів на предмет утворення відомих структурних типів (табл.). Найбільшою кількістю представників вирізняється структурний тип (СТ) $HfCuSi_2$ (символ Пірсона (СП) *tP*8, просторова група (ПГ) *P*4/*nmm*): тернарні арсеніди з такою структурою не знайдені лише з Sc та Eu [1-3]. По чотири представники є у структурних типів $CeCu_{1,5}In_{1,5}$ (СП *tP*10, ПГ *P*4/*nmm*) [1, 3] та $SmNi_4P_2$ (СП *oP*42, ПГ *Pnnm*)[4]. Ще десять структурних типів ($Eu_7Cu_{44}As_{23}$ (*cF*296, *Fm*-3*m*), $CaCu_4P_2$ (*tP*8, *R*-3*m*), $CaBe_2Ge_2$ (*tP*10, *P*4/*nmm*), $CeCu_{1,09}As_{1,87}$ (*tI*28, *I*4/*mmm*), $BaPd_2As_2$ (*tI*20, *I*4/*mmm*), $CeGa_2Al_2$ (*tI*10, *P*4/*nmm*), $Hf_2Co_4P_3$ (*hP*36, *P*-62*m*), $GdCuAs_2$ (*mP*8, $P2_1/m$), $Zr_2Ni_3P_3$ (*oP*32, *Pnma*), ZrBeSi (*hP*6, $P6_3/mmc$) зреалізовані в одній або двох системах [5-14]. Для всіх сполук автори повідомляють про вузькі області гомогенності. На сьогодні найбільше тернарних арсенідів Купруму виявлено для Ce (5), Eu (5) і Sm (4).

Всі відомі тернарні арсеніди Купруму і РЗМ утворюються у частині систем з вмістом рідкісноземельного металу не більше 33,3 ат. % *R*. Із РЗМ церієвої підгрупи сполуки $RCu_{1+x}As_2$ чи $RCu_{2-x}As_2$ вирізняються нестехіометричним складом і належать до структурних типів $CeCu_{1,5}In_{1,5}$, $CeCu_{1,09}As_{1,87}$, $BaPd_2As_2$, $CaBe_2Ge_2$ і $CeGa_2Al_2$.

Таблиця

Склади та структурні типи фаз у системах *R*-Cu-As

Склад	СТ	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$R_7Cu_{44}As_{23}$	$Eu_7Cu_{44}As_{23}$								+								
RCu_4As_2	$CaCu_4P_2$								+								
RCu_4As_2	$SmNi_4P_2$				+	+	+	+									
$RCu_{2-x}As_2$	$CaBe_2Ge_2$				+				+								
$RCu_{1,5}As_2$	$CeCu_{1,5}In_{1,5}$				+	+	+	+									
$RCu_{1,09}As_2$	$CeCu_{1,09}P_{1,87}$				+												
$RCu_{1+x}As_2$	$BaPd_2As_2$			+													
$RCu_{2-x}As_2$	$CeGa_2Al_2$								+								
$RCuAs_2$	$HfCuSi_2$		+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+
$RCuAs_2$	$GdCuAs_2$									+							
$R_2Cu_4As_3$	$Hf_2Co_4P_3$															+	
$R_2Cu_3As_3$	$Zr_2Ni_3P_3$							+									
$RCuAs$	ZrBeSi								+							+	

Якщо аналізувати спорідненість структур тернарних інтерметалідів, що утворюються в системах *R*-Cu-As, згідно найближчого координаційного оточення (НКО) найменш електронегативних атомів [15] рідкісноземельного металу, то можна виділити декілька класів цих сполук, які характеризуються НКО у формі гексагональної чи пентагональної призм різного ступеня дефектності та з різною кількістю додаткових атомів. Ці поліедри зустрічаються як разом, так і поодинці або з простішими НКО (рис.).

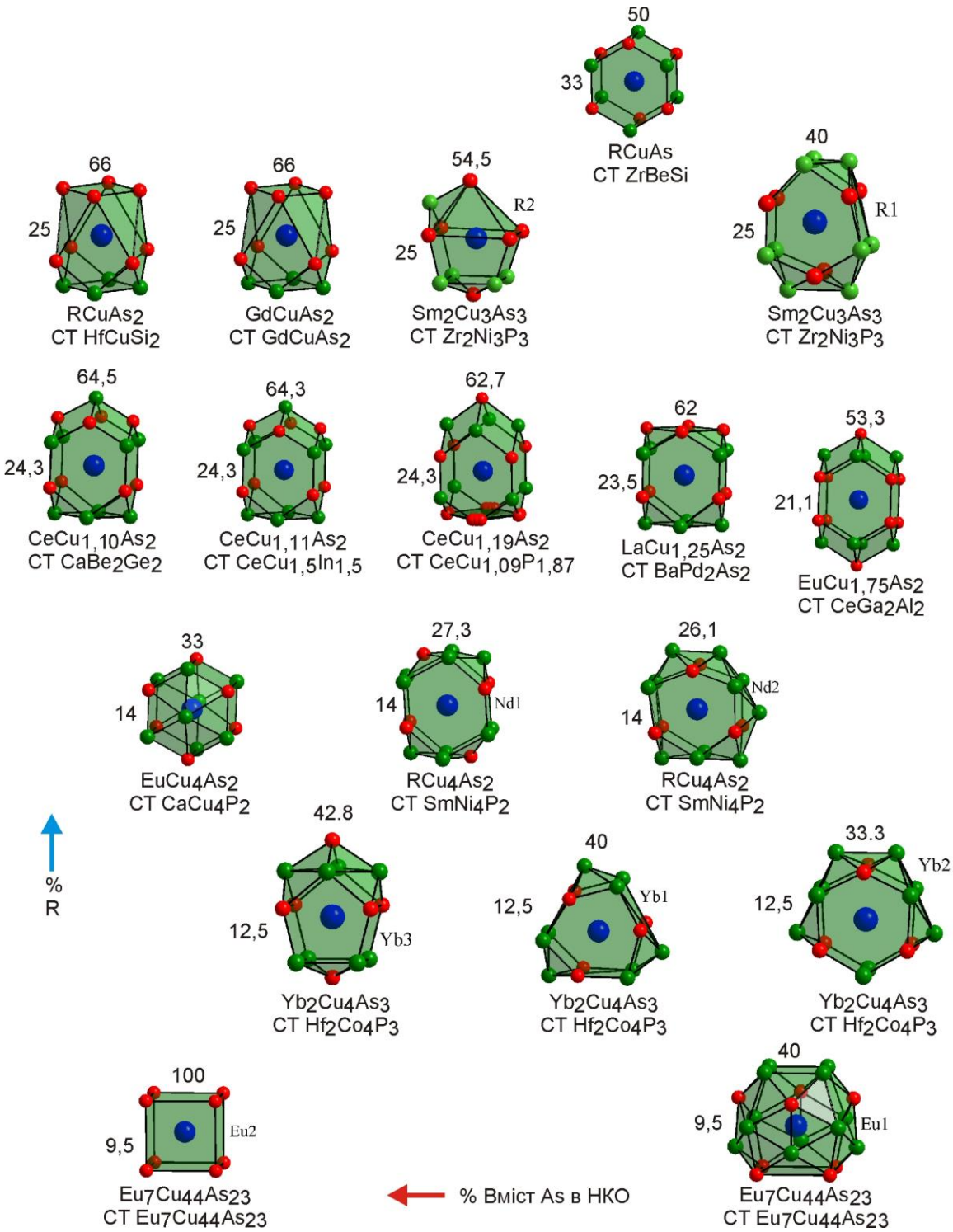

Рис. Спорідненість структур тернарних арсенідів Купруму та рідкісноземельних елементів згідно НКО найменш електронегативних атомів

Гексагональна призма зі всіма нецентрованими гранями формується навколо атомів Європію та Ітербію у структурі типу ZrBeSi для сполук еквіатомного складу, тоді як у сполуці $EuCu_4As_2$ (СТ $CaCu_4P_2$) навпроти базових гексагонів з'являються два додаткові атоми, які їх центрують. Гексагональні призми з трьома додатковими атомами, що центрують через одну бічні грані, утворюються у структурі сполуки $Yb_2Cu_4As_3$ (СТ $Hf_2Co_4P_3$) у комбінації з такими ж призмами, але вже з чотирма центрованими суміжними боковими гранями та пентагональними призмами з чотирма додатковими атомами навпроти трьох бокових граней та ребра між ними. Дещо інший тип центрування трьох бічних чотирикутних граней гексагональних призм спостерігається в структурі тернарного арсеніду $Sm_2Cu_3As_3$ (СТ $Zr_2Ni_3P_3$). НКО у структурі сполук $LaCu_{1,25}As_2$ (СТ $BaPd_2As_2$) та RCu_4As_2 (СТ $SmNi_4P_2$) вирізняється гексагональними призмами з двома парами центрованих бічних суміжних граней, які в останній структурі формуються з гексагональними призмами з п'ятьма центрованими бічними гранями. Схоже НКО формується і в дефектних тернарних арсенідах, що належать до структурних типів $CeCu_{1,5}In_{1,5}$, $CeCu_{1,09}As_{1,87}$, $CaBe_2Ge_2$ та $CeGa_2Al_2$, які відрізняються тим, що крім чотирьох центрованих бічних суміжних граней, мають один або два додаткові атоми навпроти ребра між цими гранями. У структурі фази з найменшим вмістом РЗМ (СТ $Eu_7Cu_{44}As_{23}$) поліедри навколо найменш електронегативних атомів Європію також є у формі деформованих гексагональних призм з чотирма додатковими атомами навпроти двох пар бічних суміжних граней та містять по два додаткові атоми різного сорту також навпроти базових граней. Інший сорт атомів Європію у цій структурі вирізняється НКО у формі кубів.

До структур з найменшим НКО з усіх тернарних арсенідів можна віднести структури сполук $RCuAs_2$, що належать до СТ $HfCuSi_2$ та його моноклінно деформованої похідної $GdCuAs_2$ і сполуки $Sm_2Cu_3As_3$ (СТ $Zr_2Ni_3P_3$). Для сполук $RCuAs_2$ навколо атомів *R*-компонента формуються тетрагональні деформовані призми зі всіма центрованими бічними гранями, які також можна розглядати як гексагональні (-4) дефектні призми з чотирма центрованими бічними гранями аналогічно до структури сполуки $LaCu_{1,25}As_2$ (СТ $BaPd_2As_2$). Для тернарної сполуки $Sm_2Cu_3As_3$ (СТ $Zr_2Ni_3P_3$) можна виділити два види поліедрів навколо найменш електронегативних атомів Самарію: гексагональні призми з трьома центрованими гранями та тетрагональні призми з додатковими атомами навпроти обидвох базових граней та одного з ребер. Цей поліедр також можна розглядати як дефектну (-1) пентагональну призму з двома додатковими атомами.

Для тернарних арсенідів Купруму та РЗМ простежується залежність між вмістом Арсену у сполуці та НКО: зі збільшенням вмісту As поліедри дещо спрощуються, що може бути викликане посиленням ковалентної складової у зв'язку.

Література

1. *Brylak M., Möller M.H., Jeitschko W.* Ternary arsenided $ACuAs_2$ and ternary antimonides $AAgSb_2$ (A=Rare-Eartth Elements and Uranium) with $HfCuSi_2$-type structure // J. Solid Steate Chem. –1995. – Vol. 115. – P.305-308.
2. *Jemetio J.P.F., Doert Th., Rademacher O., Böttcher P.* Single crystal structure determination of ternary rare earth compounds $LnCu_{1+x}As_2$ // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2002. – Bd. 628. – S.2175.

3. *Jemetio J.-P., Doert Th., Böttcher P.* Refinement of the crystal structure of five ternary arsenides, $YCuAs_2$, $TbCuAs_2$, $DyCuAs_2$, $ErCuAs_2$ and $TmCuAs_2$ // Z. Kristallogr. NCS – 2002. – Vol. 217.– P. 455-457.
4. *Демчина Р., Федина М., Орищин С. Ln*Cu_4P_2 та *Ln*Cu_4As_2 (*Ln* = La, Ce, Pr, Nd): нові тернарні фосфіди та арсеніди зі структурою типу $SmNi_4P_2$ //Збірн. наук. праць XII наук. конф.“ Львівські хім. читання-2009”. Львів, 1 – 4 червня 2009. – 2009. – С. Н11.
5. *Jemetio J.-P., Doert Th., Rademacher O., Böttcher P.* On $LnCu_{1+\delta}As_2$ compounds: Single crystal structure determination of $NdCu_{1.06}As_2$, $SmCu_{1.05}As_2$, $HoCuAs_2$, and $YbCuAs_2$ // J. Alloys Compd. – 2002. – Vol. 338. – P.93-98.
6. *Wang M., McDonald R., Mar A.* Nonstoichiometric rare-earth copper arsenides $RECu_{1+x}As_2$ (RE=La, Ce, Pr). // J. Solid State Chem. – 1999. – Vol. 147. – P. 140-145.
7. *Demchyna R., Prots Y., Grin Y., Kuz'ma Y.B.* New arsenides $CeCu_{1.19}As_2$ and $LaAgAs_2$ // VIII Intern. conf. on crystal chemistry of intermetallic compounds, L'viv, 25-28 September 2002. – 2002. – P. 86.
8. *Dünner J., Mewis A.* Synthese und Kristallstruktur von ACu_4As_2 (A: Ca-Ba, Eu) // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1999. – Bd. 625. – S. 625-628.
9. *Dünner J., Mewis A., Roepke M., Michels G.* Neue ternäre Kupferpnictide mit modifizierten $BaAl_4$-Strukturen //Z. Anorg. Allg. Chem. – 1995. – Bd. 621. – S.1523-1530.
10. *Mewis A.* ABX-Verbindungen mit Ni_2In-Struktur. Darstelung und Struktur der Verbindungen CaCuP(As), SrCuP(As) und EuCuAs // Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem – 1978. – Bd. 33. – S. 983-986.
11. *Charkin D. O., Demchyna R., ProtsYu., Borrmann H., Burkhardt U., Schwarz U., Schnelle W., Plokhikh I.V., Kazakov S. M., Abakumov A. M., Batuk D., Verchenko V. Yu., Tsirlin A. A., Curfs C., Grin Yu., Shevelkov A. V.* Two new arsenides, $Eu_7Cu_{44}As_{23}$ and $Sr_7Cu_{44}As_{23}$, with a new filled variety of the $BaHg_{11}$ structure // Inorg. Chem. – 2014. – Vol.53. – P.11173-11184.
12. *Rutzinger D., Bartsch C., Doert T., Ruck M.* Incommensurately modulated lanthanide coinagemetal diarsenides. II. $GdCuAs_2$, $GdAu_{1-d}As_2$ and $TbAu_{1-d}As_2$ - New distortion variants of the $HfCuSi_2$ type with irregularly stacked zigzag chains of arsenic atoms // Acta Crystallogr. B. – 2009. – Vol. 65. – P. 527-534.
13. *Demchyna R. O., Kuz'ma Yu. B., Burkhardt U., Schnelle W., Grin Yu.* Arsenide $Yb_2Cu_4As_3$: Crystal structure and electronic state of ytterbium // Inorg. Materials – 2003. – Vol. 39. – № 11. – P. 1112-1116.
14. *Jemetio J.P.F., Doert Th.* $Sm_2Cu_3As_3$ – ein ternäres Lanthanoidarsenid mit $Zr_2Ni_3P_3$ Struktur// Z. Kristallogr. Suppl. – 2004. – Bd. 21. – S. 165.
15. *Федорчук А., Федина М., Кітик І.* Найближче координаційне оточення атомів у структурах неорганічних сполук. – Чернівці: Видавничий дім “Родовід”, 2013. – 198с.