

А. О. Федорчук – доктор хімічних наук, завідувач кафедри неорганічної та органічної хімії Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького;

І. В. Возняк – аспірант кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка;

М. Ф. Федина – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Національного лісотехнічного університету України

Кристалічна структура сполуки Ho_2CuGa_3

*Роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії
ЛНУ ім. Івана Франка*

Рентгенівським методом порошку (дифрактометр ДРОН-3М, $\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання) досліджено кристалічну структуру сполуки Ho_2CuGa_3 (структурний тип CaIn_2 , символ Пірсона $hP6$, просторова група $P6_3/mmc$, $a = 4,3578(1)$, $c = 7,0839(1)$ Å; $R_I = 0,0557$, $R_P = 0,0833$). Особливістю структури є укладка ізольованих гофрованих сіток із атомів меншого розміру.

Ключові слова: кристалічна структура, тернарна сполука, галід.

Федорчук А. А., Возняк І. В., Федина М. Ф. Кристаллическая структура соединения Ho_2CuGa_3 .

Рентгеновским методом порошка (дифрактометр ДРОН-3М, $\text{Cu K}\alpha$ -излучение) изучена кристаллическая структура соединения Ho_2CuGa_3 (структурный тип CaIn_2 , символ Пирсона $hP6$, пространственная группа $P6_3/mmc$, $a = 4,3578(1)$, $c = 7,0839(1)$ Å; $R_I = 0,0557$, $R_P = 0,0833$). Особенностью структуры является упаковка из изолированных гофрированных сеток, состоящих из атомов меньшего размера.

Ключевые слова: кристаллическая структура, тернарное соединение, галлид.

Fedorchuk A. O., Voznyak I. V., Fedyna M. F. Crystal Structure of the Ho_2CuGa_3 Compound. Crystal structure of the Ho_2CuGa_3 compound was investigated using X-ray powder method (diffractometer DRON-3M, $\text{Cu K}\alpha$ -radiation, structure type CaIn_2 , Pearson code $hP6$, space group $P6_3/mmc$, $a = 4,3578(1)$, $c = 7,0839(1)$ Å; $R_I = 0,0557$, $R_P = 0,0833$). The structure is constructed by stacking of isolated corrugated nets formed by the atoms of smaller size.

Key words: crystal structure, ternary compound, gallide.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз основних досліджень із цієї проблеми. У системі Ho-Cu-Ga [1], як і в інших системах Ho-M-Ga ($M - \text{Fe, Co, Ni}$) [2], на ізоконцентраті 33,3 ат. % Ho утворюється фаза зі структурою типу AlB_2 (символ Пірсона $hP2$, просторова група $P6/mmm$), яка характеризується незначною областю гомогенності. Структуру цих сполук розглядають як укладку гексагональних сіток з атомів Галію вздовж кристалографічного напрямку $[0\ 0\ 1]$, які в найближчому координаційному оточенні мають три таких же атоми Ga , а в пустотах між сітками розташовані атоми Ho . Збільшення вмісту M -компонента в системах Ho-M-Ga приводить до утворення тернарної фази зі структурою типу CaIn_2 (символ Пірсона $hP6$, просторова група $P6_3/mmc$), яку можна розглядати як укладку аналогічних, тільки дещо гофрованих гексагональних сіток з атомів меншого розміру. Залежно від природи та вмісту M -компонента сітки можуть бути ізольовані чи в результаті деформації зближатися між собою. Якщо такі сітки зближаються настільки, що віддалі між ними не перевищують суми атомних радіусів атомів меншого розміру, їхнє найближче координаційне оточення при цьому змінюється від трьох до чотирьох. Такі сполуки є перспективними для розробки нових матеріалів із цікавими фізичними властивостями.

Про сполуку Ho_2CuGa_3 вперше повідомили автори роботи [1], які привели результати першого етапу структурного дослідження та дані про область її існування, що пізніше підтвердили в роботі [3].

Формулювання мети та завдань статті. Метою цієї роботи є прецизійне визначення кристалічної структури тернарного галіду Ho_2CuGa_3 рентгенівським методом порошку, аналіз міжатомних віддалей у структурі сполуки для визначення координаційного оточення атомів меншого розміру.

Матеріали і методи. Сплави синтезували в електродуговій печі в атмосфері аргону з наважок металів високої чистоти (гольмію HoM-1 (0,9983 мас. частки Ho), міді MOK (0,9983 мас. частки Cu) та

галію Гл-1 (0,9999 мас. частки Ga)). Як гетер використовували губчастий титан. Зразки гомогенізували при 870 К протягом 350 год у вакуумованих кварцових ампулах. Уточнення кристалічної структури тернарного галіду Ho_2CuGa_3 провели методом Рітвельда (рис. 1) за масивом експериментальних інтенсивностей, одержаних на дифрактометрі ДРОН-3М (Cu $K\alpha$ -випромінювання), в інтервалі $10\text{--}120^\circ 2\theta$ із кроком сканування $0,02^\circ$ та експозицією в точці 20 с. Усі розрахунки, пов'язані з уточненням профільних та структурних параметрів, провели, використовуючи комплекс програм WinCSD [4].

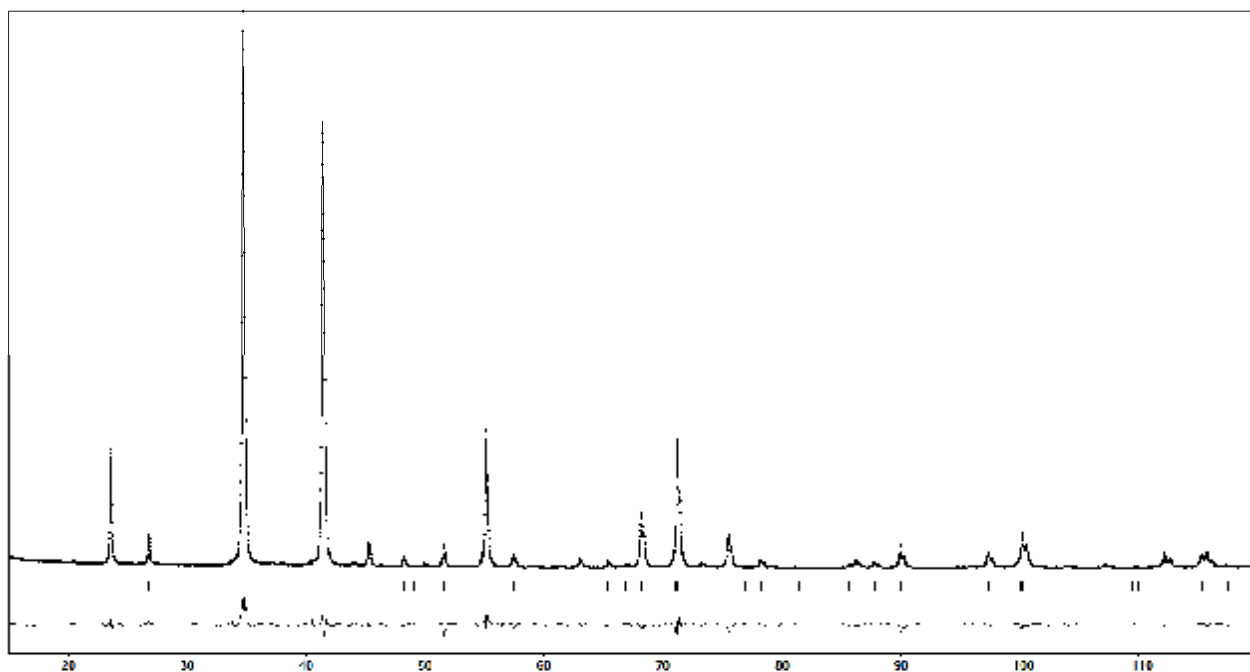


Рис. 1. Дифрактограма сполуки Ho_2CuGa_3 та різницева діаграма між експериментальним та теоретичним профілями

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. У результаті уточнення структурних параметрів сполуки Ho_2CuGa_3 встановлено, що її структура належить до структурного типу CaIn_2 . Уточнені координати та параметри зміщення атомів подано в табл. 1 та 2, міжатомні віддалі та координаційні числа атомів – у табл. 3. Координаційні многогранники атомів Ho – двадцятивершинники, атомів меншого розміру – тригональні призми з атомів Гольмію із чотирма додатковими атомами (рис. 2). Міжатомні віддалі добре корелюють із сумами атомних радіусів компонентів, суттєвого їхнього скорочення не спостерігається.

Таблиця 1

Координати атомів та еквівалентні параметри зміщення атомів у структурі сполуки Ho_2CuGa_3 (структурний тип CaIn_2 , символ Пірсона $hP2$, просторова група $P6/mmm$, $a = 4,3578(1)$, $c = 7,0839(1)$ Å)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{екв}}$ (Å ²)
Ho	$2b$	0	0	1/4	1,19(3)
0,25Cu + 0,75Ga	$4f$	1/3	2/3	0,5321(2)	0,86(4)

Таблиця 2

Анізотропні параметри зміщення атомів (Å²) у структурі сполуки Ho_2CuGa_3

Атом	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Ho	0,0142(4)	0,0142(4)	0,0169(7)	0,0071(2)	0	0
0,25Cu + 0,75Ga	0,0066(5)	0,0066(5)	0,0193(9)	0,0033(3)	0	0

Таблиця 3

Міжатомні віддалі (d) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки Ho_2CuGa_3

Атоми		d, Å	КЧ
Ho	- 6 Cu1	2,9518(7)	20
	- 6 Cu1	3,2129(9)	
	- 2 Ho	3,5420(1)	
	- 6 Ho	4,3578(1)	
Cu1*	- 3 Cu1	2,5567(4)	10
	- 3 Ho	2,9518(8)	
	- Cu1	3,088(2)	
	- 3 Ho	3,2129(9)	

* Cu1 = 0,25Cu + 0,75Ga

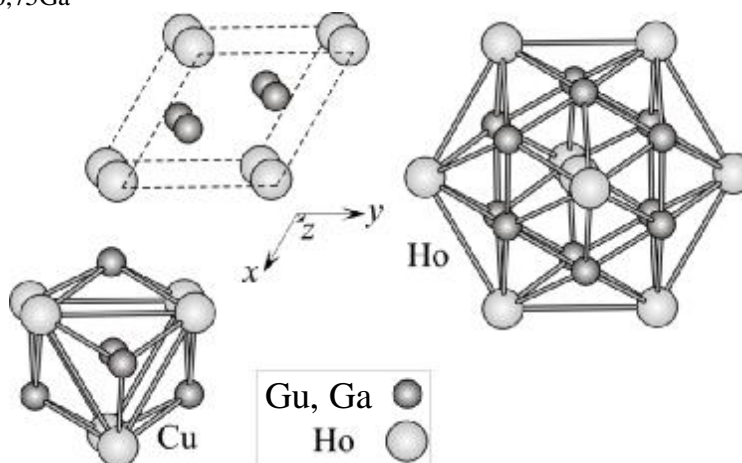


Рис. 2. Елементарна комірка структури сполуки Ho_2CuGa_3 та координаційні многогранники атомів

Розглядаючи структуру сполуки Ho_2CuGa_3 як укладку гофрованих сіток із атомів меншого розміру, слід зауважити, що найкоротша віддаль між сітками становить 3,088 Å, що перевищує суму атомних радіусів атомів меншого розміру (рис. 3), тому збільшення координаційного оточення в структурі цієї сполуки не спостерігається. Пустоти між сітками займають атоми Гольмію з найкоротшими відстанями до найближчих сусідів у межах суми їхніх атомних радіусів.

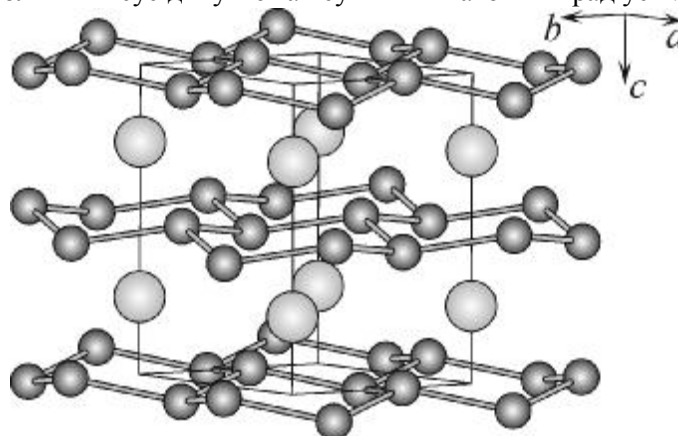


Рис. 3. Розташування гофрованих гексагональних сіток у структурі сполуки Ho_2CuGa_3

Висновки й перспективи подальших досліджень. Вивчення структурних параметрів для сполуки Ho_2CuGa_3 та аналіз міжатомних віддалей і найближчого координаційного оточення атомів у структурі дали змогу встановити, що гофровані сітки зі статистичної суміші атомів Купруму і Галію залишаються ізольованими. Цікавим буде пошук і вивчення структури подібних інтерметалідів у споріднених системах.

Література

1. Маркив В. Я. Рентгеноструктурное исследование сплавов системы Y–Cu–Ga и разрезов PЗМCu₂–PЗМGa₂ / В. Я. Маркив, Н. Н. Белявина, Т. И. Жунковская // Докл. АН УССР. Сер. А. – 1982. – № 2. – С. 84–88.
2. Гринь Ю. Н. Галлиды : справоч. изд. / Ю. Н. Гринь, Р. Е. Гладышевский. – М. : Металлургия, 1989. – 304 с.
3. Фазовые равновесия и кристаллическая структура соединений в системе Ho–Cu–Ga / И. П. Шевченко, В. Я. Маркив, Я. П. Ярмолюк и др. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1989. – № 1. – С. 214–217.
4. Use of the CSD program package for structure determination from powder data / L. G. Akselrud, P. Yu. Zavalii, Yu. N. Grin et al // Mater. Sci. Forum. – 1993. – Vol. 133–136. – P. 335–340.

Адреса для листування:

79049, Львів, вул. Вернадського, 34/105.

Тел. 223-60-39.

Статтю подано до редколегії

26.02.2010 р.