

РОЗДІЛ I

Неорганічна хімія

УДК 748.736.4

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

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

Л. О. Федина – кандидат хімічних наук, доцент Львівського інституту економіки і туризму;

Я. О. Токайчук – кандидат хімічних наук, науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка

Кристалічна структура сполуки $TmCu_{1-x}Sb_2$ ($x = 0,109$)

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

Рентгенівським методом порошку (дифрактометр ДРОН-3М, Cu K α -випромінювання) повністю вивчено кристалічну структуру тернарного антимоніду $TmCu_{0,891(7)}Sb_2$ (структурний тип $HfCuSi_2$, просторова група $P4/nmm$, $a = 4,24170(2)$, $c = 9,73942(9)$ Å; $R_1 = 0,0569$, $R_p = 0,0921$). Встановлено взаємозв'язки між структурними типами As , $LaSb_2$, $BaSb_2$, $HoSb_2$ та $HfCuSi_2$.

Ключові слова: кристалічна структура, тернарна сполука, антимонід.

Федорчук А. А., Федина М. Ф., Федина Л. А., Токайчук Я. А. Кристаллическая структура соединения $TmCu_{1-x}Sb_2$ ($x = 0,109$). Рентгеновским методом порошка (дифрактометр ДРОН-3М, Cu K α -излучение) полностью изучена кристаллическая структура тернарного антимонида $TmCu_{0,891(7)}Sb_2$ (структурный тип $HfCuSi_2$, пространственная группа $P4/nmm$, $a = 4,24170(2)$, $c = 9,73942(9)$ Å; $R_1 = 0,0569$, $R_p = 0,0921$). Установлена взаимосвязь между структурными типами As , $LaSb_2$, $BaSb_2$, $HoSb_2$ и $HfCuSi_2$.

Ключевые слова: кристаллическая структура, тернарное соединение, антимонид.

Fedorchuk A. O., Fedyna M. F., Fedyna L. O., Tokaychuk Ya. O. Crystal Structure of the $TmCu_{1-x}Sb_2$ ($x = 0,109$) Compound. Crystal structure of the $TmCu_{0,891(7)}Sb_2$ compound (structure type $HfCuSi_2$, space group $P4/nmm$, $a = 4,24170(2)$, $c = 9,73942(9)$ Å) was studied by X-ray powder diffraction method (diffractometer DRON-3 M, Cu K α -radiation, $R_1 = 0,0569$, $R_p = 0,0921$). Structural interrelations between As , $LaSb_2$, $BaSb_2$, $HoSb_2$ and $HfCuSi_2$ types were established.

Key words: crystal structure, ternary compound, antimony.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Тернарний антимонід Купруму і Тулію складу $TmCuSb_2$ вперше знайдено під час пошуку ізоструктурних сполук $RTSb_2$, де R – рідкісноземельний метал, T – Ni, Cu, Pd, Au [1]. Сполуки $RCuSb_2$ зі структурою типу $HfCuSi_2$ (просторова група $P4/nmm$) [2] утворюються з усіма рідкісноземельними металами, крім Європію. Під час уточнення структурних параметрів та складу цих сполук було встановлено їхню нестехіометричність (дефектність за атомами Купруму) [3–8]. Автори роботи [1] для сполуки $TmCuSb_2$ представили дані лише першого етапу структурного дослідження, а також магнітні характеристики тернарних інтерметалідів складу $RTSb_2$.

Наша **мета** – визначити кристалографічні параметри тернарної сполуки $TmCu_{1-x}Sb_2$ та встановити особливості реалізації структурного типу $HfCuSi_2$ у системах R -Cu-Sb.

© Федорчук А. О., Федина М. Ф., Федина Л. О., Токайчук Я. О., 2010

Матеріали і методи дослідження. Сплав складу $Tm_{27}Cu_{22}Ge_{51}$ був синтезований спіканням шихти з чистих компонентів (тулію марки Тум-1 з вмістом 0,9983 мас. частки Tm, міді марки МОК (0,9983 мас. частки Cu) та сурми марки Су0000 (0,9999 мас. частки Sb)) у кварцовій ампулі повільним нагріванням до 900 °С з витримкою при цій температурі протягом однієї години з наступним повільним охолодженням до кімнатної температури. Для запобігання негомогенності зразок розтирали та пресували в брикети, які були відпалені при 400 °С протягом 300 годин та загартовані в холодній воді. Для уточнення структурних параметрів отримали порошкову дифрактограму (дифрактометр ДРОН-3М) в кроковому режимі на фільтрованому мідному випромінюванні з кроком сканування $0,02^\circ q/2q$ протягом 15 секунд в кожній точці, $8^\circ \leq 2q \leq 100^\circ$. Уточнення профільних та структурних параметрів провели методом Рітвельда: порівнянням теоретичного профілю дифрактограми з експериментальним (рис. 1). Всі розрахунки, пов'язані з уточненням структури сполуки, здійснено з використанням комплексу програм WinCSD [9]. Умови проведення експерименту та результати уточнення кристалічної структури тернарного антимоніду представлено в таблиці 1.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Координати, ізотропні параметри коливання атомів та ступінь зайнятості позицій у структурі сполуки $TmCu_{0,891(7)}Sb_2$ представлено в таблиці 2, міжатомні віддалі, їхнє скорочення та координаційні числа атомів – у таблиці 3. Теплові параметри для атомів Купруму, позиції якого в структурі дефектні, уточнялися тільки в ізотропному наближенні.

Таблиця 1

Умови проведення експерименту та результати уточнення структури тернарного антимоніду $TmCu_{0,891(7)}Sb_2$

Склад сполуки	$Tm_{27}Cu_{22}Ge_{51}$
Структурний тип	HfCuSi ₂
Символ Пірсона	tP8
Просторова група	P4/nmm
Кількість формульних одиниць, Z	2
Параметри комірки:	
<i>a</i> , Å	4,24170(2)
<i>c</i> , Å	9,73942(9)
Об'єм комірки V, Å ³	175,232(3)
Розрахована густина, г/см ³	8,889
Метод сканування	$\theta/2\theta$
Інтервал 2θ , °	8-100
Крок сканування, °	0,02
Час сканування в точці, с	15
Програма для уточнення	WinCSD
Фактори достовірності:	
<i>R</i> _I	0,0569
<i>R</i> _P	0,0921

Таблиця 2

Координати та параметри коливання атомів у структурі сполуки $TmCu_{0,891(7)}Sb_2$

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	G	B_{ізо} · 100
Tm	2(c)	1/4	1/4	0,2531(1)	1	0,40(2)
Cu	2(a)	3/4	1/4	0	0,891(7)	0,20(1)
Sb1	2(b)	3/4	1/4	1/2	1	0,43(3)
Sb2	2(c)	1/4	1/4	0,8364(1)	1	0,35(3)

Міжатомні віддалі добре корелюють із сумами атомних радіусів компонентів. Найбільше скорочення ($\Delta = (d - \Sigma r) / \Sigma r \cdot 100\%$ ($r(Sb) = 1,61$ Å; $r(Cu) = 1,28$ Å; $r(Tm) = 1,73$ Å) [10]) спостерігається між атомами Cu-Sb2 (8,20%) та Tm-Sb2 (6,77%), що може свідчити про деяку частку ковалентного зв'язку.

Міжатомні віддалі (d), їхні розраховані скорочення (D)
та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки $TmCu_{0,891(7)}Sb_2$

Атоми	d, нм	D, %	КЧ	Атоми	d, нм	D, %	КЧ
Tm – 4Sb2	0,31232(5)	-6,77	12	Sb1 – 4Sb1	0,2999(1)	-6,86	12
– 4Sb1	0,32066(9)	-4,48		– 4Tm	0,32066(9)	-4,48	
– 4Cu	0,32516(9)	+7,67		– 4Sb2	0,3903(1)	+21,21	
Cu – 4Sb2	0,26529(8)	-8,20	12	Sb2 – 4Cu	0,26529(8)	-8,20	12
– 4Cu	0,2999(1)	+17,15		– 4Tm	0,31232(5)	-6,77	
– 4Tm	0,32516(9)	+7,67		– 4Sb1	0,3903(1)	+21,21	

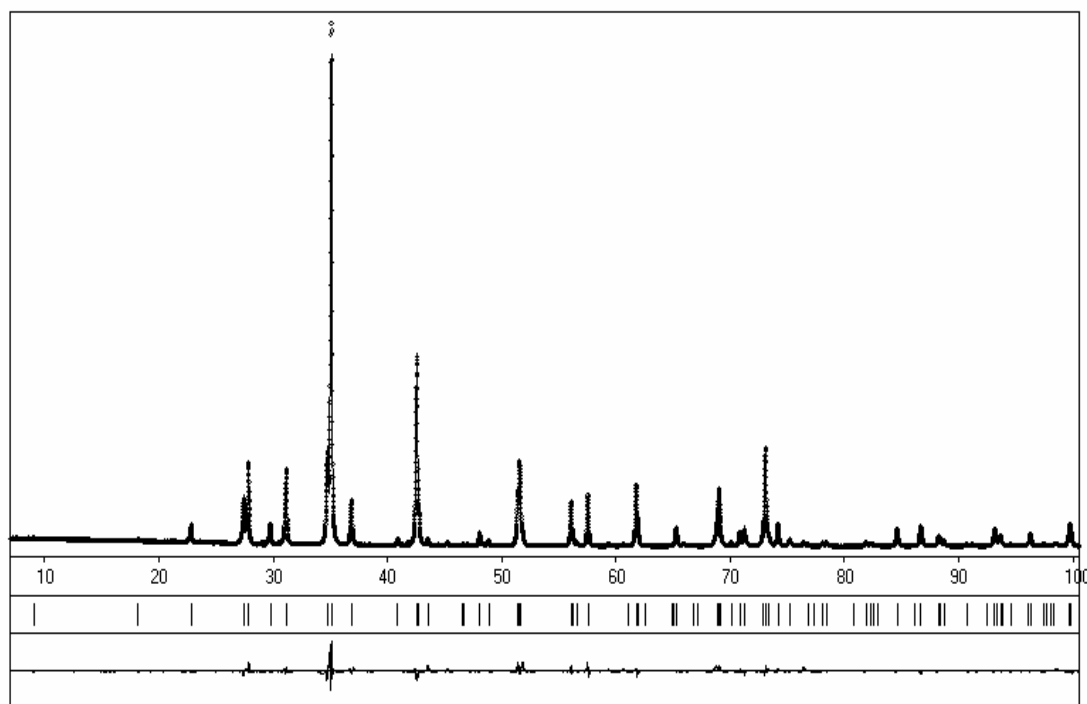


Рис.1. Експериментальний (верхн.) профіль та різниця між експериментальним і теоретичним (нижн.) профілями дифрактограми зразка складу $Tm_{27}Cu_{22}Ge_{51}$ в області $8-100^\circ 2\theta$

У роботі [7] ми подали результати дослідження кристалічної структури тернарного антимоніду Купруму і Самарію, що належить до структури типу $HfCuSi_2$. Систематично досліджуючи взаємодію компонентів у системі, було встановлено, що при 870 К ця сполука перебуває в рівновазі зі Стибієм і бінарним диантимонідом Самарію. Структуру сполуки $SmCu_{1-x}Sb_2$ можна представити як результат включення атомів Купруму в структуру сполуки $SmSb_2$ (рис. 2), яка в свою чергу, може бути представлена як результат включення атомів Самарію в структуру елементарного Стибію (СТ As).

При переході до систем ітрієвої підгрупи для диантимонідів РЗМ відбувається морфотропний перехід $LaSb_2 \leftrightarrow HoSb_2$. Обидва структурні типи суттєво відмінні між собою. Враховуючи вищевказану спорідненість, можна припустити, що і сполуки складу $RCu_{1-x}Sb_2$ будуть мати структурні відмінності для представників різних підгруп РЗМ. Однак попередні дослідження вказали на ізоструктурність всіх відомих сполук цього складу з усіма РЗМ.

Ізоструктурність тернарних інтерметалідів Тулію та Самарію, яку ми виявили, можна пояснити близькою спорідненістю бінарних антимонідів цих елементів. Якщо структури обох диантимонідів представити як укладки тетрагональних антипризм навколо атомів РЗМ, то їхні структури можна розглядати як результат деформаційних перетворень та різного сполучення тетрагональних антипризм. Поліедр навколо атомів Нольмію в структурі $HoSb_2$ можна розглядати як проміжний варіант перетворення деформованих кубів у структурі типу As до тетрагональних антипризм структурних

типів $BaSb_2$, $LaSb_2$ та $HfCuSi_2$. Структури типу $BaSb_2$ та $LaSb_2$ відрізняються між собою лише різним ступенем деформації тетрагональних антипризм. Дві останні структури можна розглядати як укладки центрованих атомами РЗМ шарів тетрагональних антипризм, простір між якими в структурі типу $HfCuSi_2$ заповнений атомами Купруму.

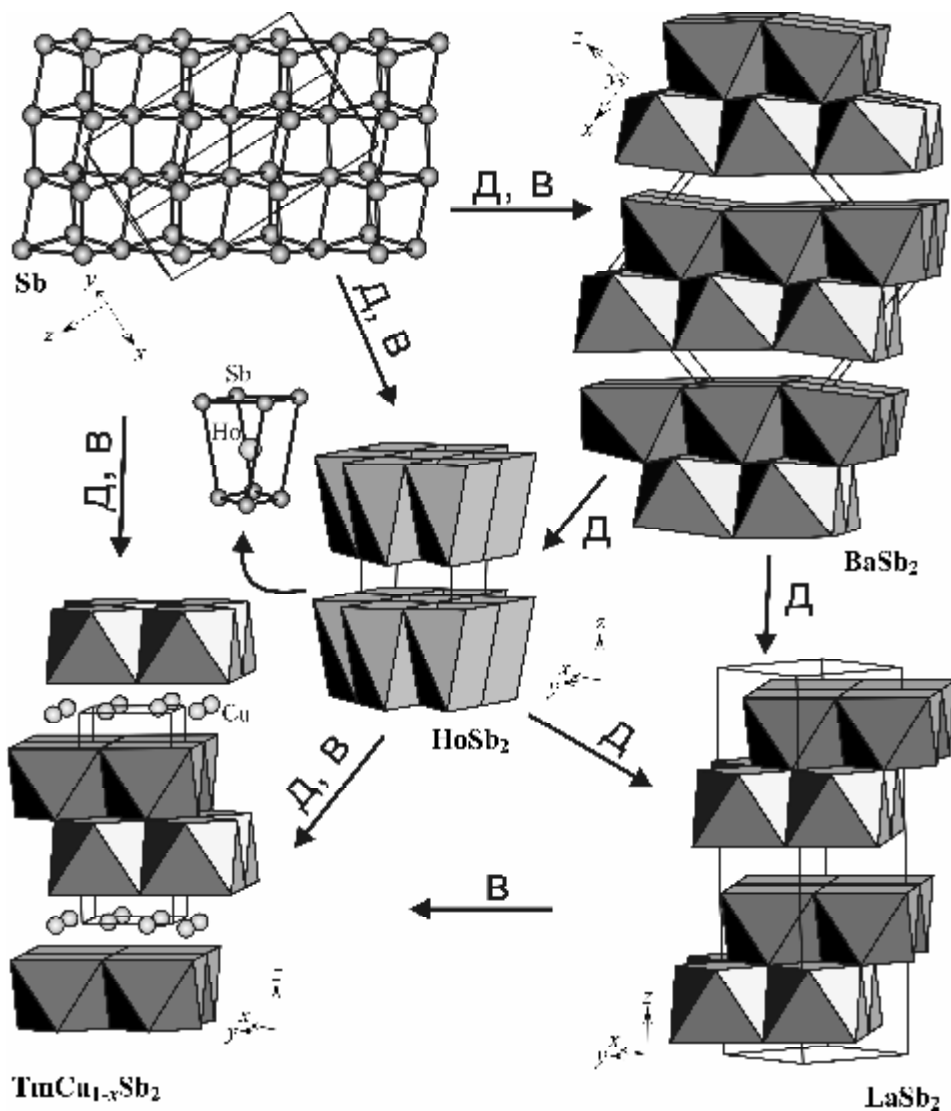


Рис. 2. Спорідненість структурних типів As , $LaSb_2$, $BaSb_2$, $HoSb_2$ та $HfCuSi_2$ (B – включення, D – деформація).

Література

1. On the crystal structure and magnetic properties of the ternary rare earth compounds $RETSb_2$ with RE = rare earth and T = Ni, Pd, Cu and Au / [O. Sologub, K. Hiebl, P. Rogl et al.] // J. Alloys Compd. – 1994. – Vol. 210. – P. 153–157.
2. Про структуру сполук $HfCuSi_2$, $HfCuGe_2$, $ZrCuSi_2$ та $ZrCuGe_2$ / [Л. С. Андрухів, Л. О. Лисенко, Я. П. Ярмолюк, Є. І. Гладішевський] // Доповіді АН УРСР. Серія А. – 1975. – №7. – С. 645–648.
3. Magneto-resistance studies on $RTSb_2$ compounds (R = La, Ce and T = Ni, Cu) / [K. V. Lakshmi, L. Menon, A. K. Nigam et al.] // Physica B: Condens. Matter. – 1996. – Vol. 223–224. – P. 289–291.
4. $CeCuSb_2$ and $CeNiSb$: new exotic Kondo systems / [R. V. Skolozdra, Ja. F. Mikhalski, K. Kaczmarek, J. Pierre] // J. Alloys Compd. – 1994. – Vol. 206. – P. 141–146.
5. Tobash P. H. Cerium copper diantimonide, $CeCu_{0.93(1)}Sb_2$ / P. H. Tobash, S. Bobev // Acta Cryst. E. – 2005. – Vol. 61. – P. 191–192.

6. Magnetic structures of the $RTSb_2$ ($R = Pr, Nd$; $T = Cu, Pd$) compounds / [M. Kolenda, M. Hofmann, J. Leciejewicz et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2001. – V. 315. – P. 22–27.
7. Кристалічна структура сполуки $SmCu_{1-x}Sb_2$ ($x = 0.019$) / [М. Ф. Федина, А. О. Федорчук, Л. О. Федина] // Вісн. нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Серія : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2007. – № 590. – С. 42–45.
8. Кристалічна структура сполуки $DyCu_{1-x}Sb_2$ ($x = 0,041$) / [Л. Федина, О. Бодак, А. Федорчук, З. Шпирка] // Вісн. Львів. ун-ту. Серія : Хімія. – 2004. – Вип. 45. – С. 85–88.
9. CSD – universal program package for single crystal or powder structure data treatment / [L. G. Akselrud, Yu. M. Grin, V. K. Pecharsky et al.] // *Coll. Abstr. 12-th Europ. Crystallogr. Meeting. Moscow, 20–29 August 1989.* – Moscow, 1989. – Vol. 3. – P. 155.
10. Emsley J. *The Elements* / J. Emsley. – Oxford : Oxford University Press, 1997.

Ел. адреса:
ft@ua.fm, fmf@ua.fm, LFedyna@ua.fm,
tokaychuk@mail.lviv.ua

Статтю подано до редколегії
09.09.2010 р.