

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].

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  $873 \pm 5$  К 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 <sup>3</sup>	493,26(3)
Розрахована густина $D_x$ , г см <sup>-3</sup>	8,3437(3)
Кількість формульних одиниць $Z$	2
Дифрактометр	ДРОН-3М
Проміння	Cu $K\alpha$
Метод сканування	$\theta/2\theta$
Інтервал $2\theta$ , °	10–100
Крок сканування, °	0,025
Час сканування в точці, с	20
Фактори достовірності: $R_1$	0,0819
$R_p$	0,1292

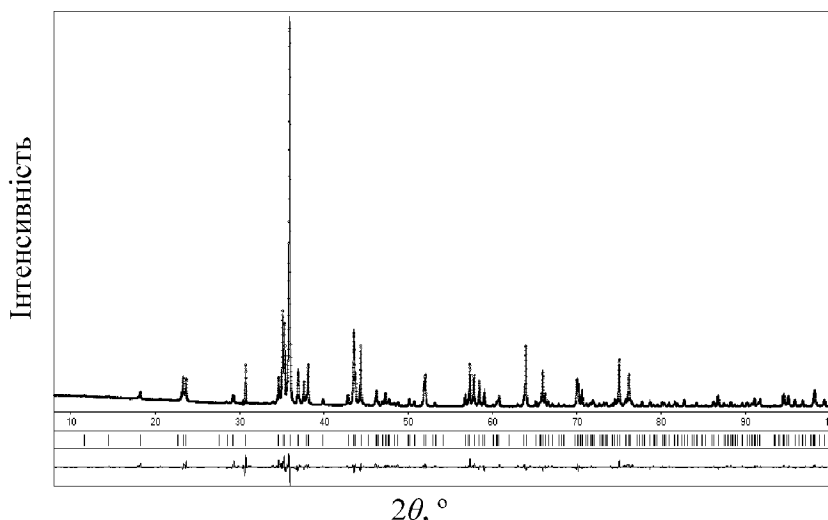


Рис. 1. Спостережувана (крапки), розрахована (лінія) та різнищева (внизу рисунка) дифрактограми сплаву  $Er_{21.5}Cu_{34}Ga_{44.5}$  (проміння  $Cu\ K\alpha$ ) (вертикальні риси вказують на положення піків сполуки  $Er_3Cu_{4.8}Ga_{6.2}$ )

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)

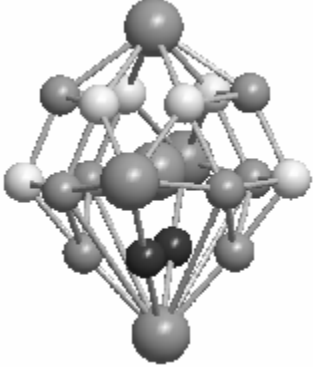
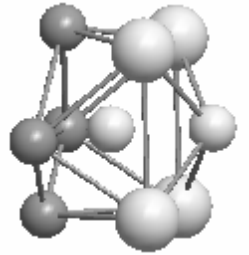
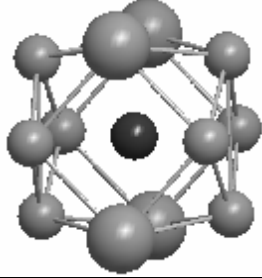
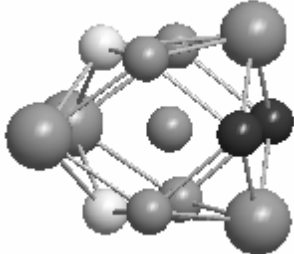
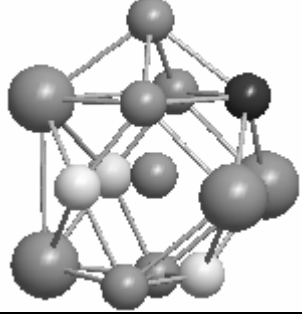
\*  $M = 0,8\ Cu + 0,2\ Ga$

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 віддаль 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  $[Ga_n]$ .

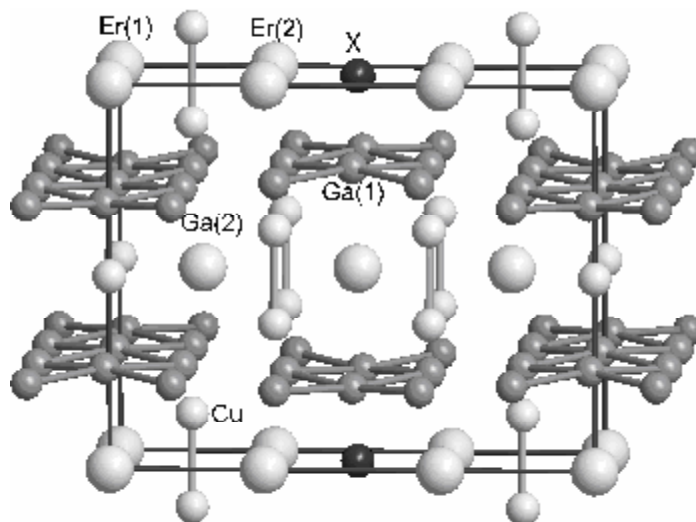


Рис. 2. Пери  $[Cu_2]$  та стрічки  $[Ga_n]$  у структурі сполуки  $Er_3Cu_{4,8}Ga_{6,2}$

**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 °С) 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.