

УДК 748.736.4

М. Ф. Федина – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Національного лісотехнічного університету України;
А. О. Федорчук – доктор хімічних наук, завідувач кафедри неорганічної та органічної хімії Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького;
Л. О. Федина – кандидат хімічних наук, доцент Львівського інституту економіки і туризму

Кристалічна структура сполуки $TmCu_5Al_7$

Роботу виконано на кафедрі неорганічної та органічної хімії ЛНУВМБТ ім. С. З. Гжицького

Рентгенівським дифракційним методом порошку (Huber G670 Imaging Plate Guinier camera, $Cu K\alpha_1$ -випромінювання) досліджено кристалічну структуру тернарного алюмініду $TmCu_5Al_7$ (структурний тип $CeMn_4Al_8$, символ Пірсона $tI26$, просторова група $I4/mmm$, $a = 8,66936(3)$, $c = 5,11125(3)$ Å, $V = 384,15(1)$ Å³, $R_I = 0,0685$, $R_P = 0,1055$). Проаналізовано взаємозв'язок структур тернарних алюмінідів $TmCu_5Al_7$ та $TmCu_4Al$.

Ключові слова: Тулій, Купрум, Алюміній, рентгенівський метод порошку, кристалічна структура.

Федина М. Ф., Федорчук А. А., Федина Л. А. Кристаллическая структура соединения $TmCu_5Al_7$.

Рентгеновским дифракционным методом порошка (Huber G670 Imaging Plate Guinier camera, $Cu K\alpha_1$ -излучение) изучена кристаллическая структура тернарного алюминиды (структурный тип $CeMn_4Al_8$, символ Пирсона $tI26$, пространственная группа $I4/mmm$, $a = 8,66936(3)$, $c = 5,11125(3)$ Å, $V = 384,15(1)$ Å³, $R_I = 0,0685$, $R_P = 0,1055$). Проанализировано взаимосвязь структур тернарных алюминидов $TmCu_5Al_7$ и $TmCu_4Al$.

Ключевые слова: тулий, медь, алюминий, рентгеновский метод порошка, кристаллическая структура.

Fedyna M. F., Fedorchuk A. O., Fedyna L. O. Crystal Structure of the Compounds $TmCu_5Al_7$. The crystal structure of ternary aluminide $TmCu_5Al_7$ was determined by X-ray powder diffraction (Huber G670 Imaging Plate Guinier camera, $Cu K\alpha_1$ -radiation): structure type $CeMn_4Al_8$, space group $I4/mmm$, Pearson symbol $tI26$, $a = 8,66936(3)$, $c = 5,11125(3)$ Å, $V = 384,15(1)$ Å³, $R_I = 0,0685$, $R_P = 0,1055$). Interrelations between of the structures of ternary aluminides $TmCu_5Al_7$ and $TmCu_4Al$ were analyzed.

Key words: thulium, copper, aluminium, X-ray powder diffraction, crystal structure.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.

Уперше про тернарні сполуки $TmCu_4Al_8$ та $TmCu_6Al_6$ повідомили автори робіт [3, 4], які навели для них лише результати першого етапу структурних досліджень.

Нашою метою був синтез тернарної фази складу $TmCu_5Al_7$ і вивчення її кристалічної структури для перевірки можливості реалізації структурного типу $ThMn_{12}$ чи його впорядкованої надструктури $CeMn_4Al_8$ у потрійній системі Tm-Cu-Al.

Матеріали і методи. Сплави масою 1 г виготовлено в електродуговій печі з вольфрамовим невитрачуванним електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону з металів високої чистоти: тулію TuM-1 (99,82 мас. % Tm), міді МОК (99,99 мас. % Cu) та алюмінію А999 (осч) (99,999 мас. % Al). Як гетер використано губчастий титан. Зразки гомогенізовано при 870 К протягом 900 год у вакуумованих кварцових ампулах з подальшим гартуванням у холодній воді.

Кристалічну структуру синтезованої сполуки досліджено рентгенівським методом полікристалу за масивом дифракційних даних зразка складу $Tm_{7,5}Cu_{38,5}Ge_{54,0}$, одержаного на дифрактометрі Guinier Huber G 670 за методом Гінье на проходження (випромінювання $Cu K\alpha_1$). Профільні та структурні параметри уточнено методом Рітвельда – порівнянням теоретично розрахованих профілів дифрактограм з експериментальними. Усі розрахунки проведено з використанням комплексу програм WinCSD [5].

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. У результаті уточнення структурних параметрів було підтверджено належність структури тернарної сполуки складу $TmCu_5Al_7$ до структурного типу $CeMn_4Al_8$ [15]. Положення атомів Ce займають атоми Tm, атомів Mn – Cu, а частину положень атомів Al – статистична суміш з атомів Al та Cu. Експериментальні, розраховані та різниці дифрактограми однофазного зразка $Tm_{7,5}Cu_{38,5}Ge_{54,0}$, представлено на рисунку 1. Умови одержання масивів дифракційних даних та результати уточнення структури сполуки наведено в таблиці 1, координати та ізотропні параметри коливання атомів – у

таблиці 2, а елементарну комірку структури сполуки $TmCu_5Al_7$ та координаційні многогранники атомів – на рисинку 2.

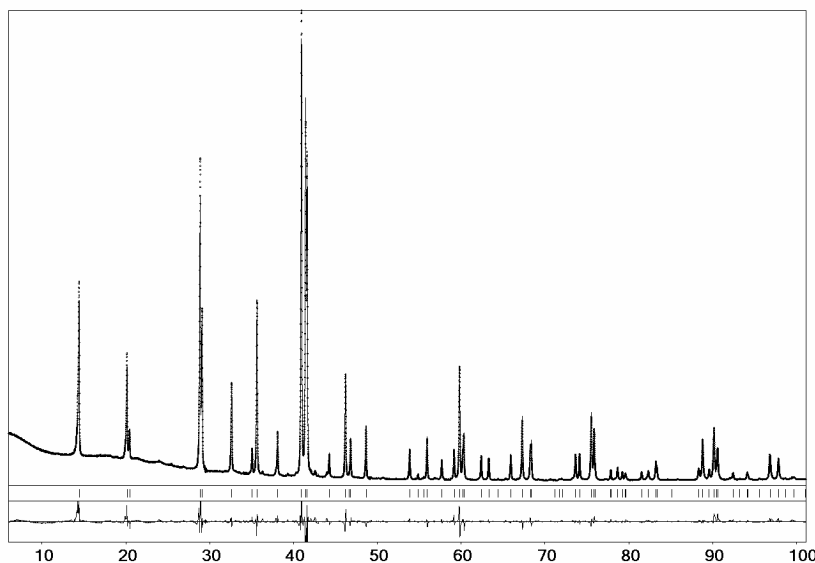


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільні лінії) та різницєва (суцільні лінії внизу рисунків) дифрактограми зразка $Tm_{7,5}Cu_{38,5}Ge_{54,0}$. Вертикальні риски вказують положення відбить hkl сполуки $TmCu_5Al_7$

Таблиця 1

Умови проведення експерименту та результати уточнення структури сполуки $TmCu_5Al_8$

Склад зразка	$Tm_{7,5}Cu_{38,5}Ge_{54,0}$	
Склад сполуки	$TmCu_5Al_8$	
Символ Пірсона	$tI26$	
Просторова група	$I4/mmm$	
Кількість формульних одиниць, Z	2	
Параметри комірки:	$a, \text{Å}$	8,66936(3),
	$c, \text{Å}$	5,11125(3)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	384,15(1)	
Розрахована густина, г/см^3	5,8231(1)	
Коефіцієнт абсорбції, см^{-1}	428,17	
Інтервал $2\theta, ^\circ$	5-100	
Експозиція, хв	6 x 15	
Фактори достовірності:	R_1	0,0685
	R_p	0,1055

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри коливання атомів у структурі сполуки $TmCu_5Al_7$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{iso}, \text{Å}^2$
Tm	2(a)	0	0	0	0,53(2)
Cu	8(f)	1/4	1/4	1/4	0,89(2)
Al1	8(i)	0,3457(2)	0	0	1,00(6)
Al2*	8(f)	0,2814(2)	1/2	0	0,85(5)

* Al2 0,237(3) Cu + 0,763(3) Al

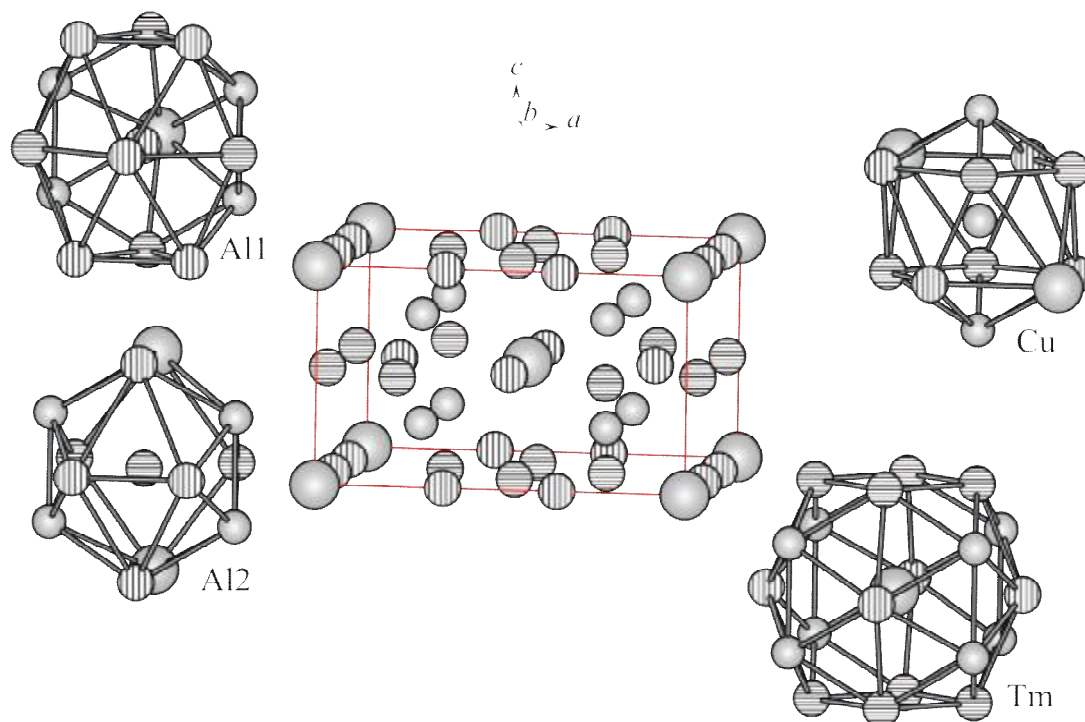


Рис. 2. Елементарна комірка структури сполуки $TmCu_5Al_7$ та координаційні многогранники атомів

Координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $TmCu_5Al_7$ тотожні відповідним поліедром прототипу, а саме: гексагональні призми з вісьмома додатковими атомами [$TmAl_4Cu_8(Al,Cu)_8$], пентагональні антипризми з двома додатковими атомами навпроти базисних граней [$CuCu_2Tm_2Al_4(Al,Cu)_4$] та [$Al_2Cu_4Tm_2Al_4(Al,Cu)_2$] і гексагональні антипризми з двома додатковими атомами навпроти базисних граней [$AlCu_4TmAl_5(Al,Cu)_4$].

Кристалічна структура сполуки $TmCu_5Al_8$ близькоспоріднена до структури іншого тернарного алюмініду $TmCu_4Al$ [5], з яким при температурі дослідження перебуває в рівновазі: координаційні поліедри обох сполук (рис. 3) є гексагональними призми з вісьмома додатковими атомами для першої та шістьма для другої. Названі многогранники щільно заповнюють простір в обох сполуках. Суттєвою відмінністю є заповнення правильних систем точок для тернарного алюмініду зі структурою $CaCu_5$ статистичними сумішами атомів Купруму та Алюмінію, тоді як в структурі дослідженої нами сполуки спостерігається більш упорядкований варіант заповнення.

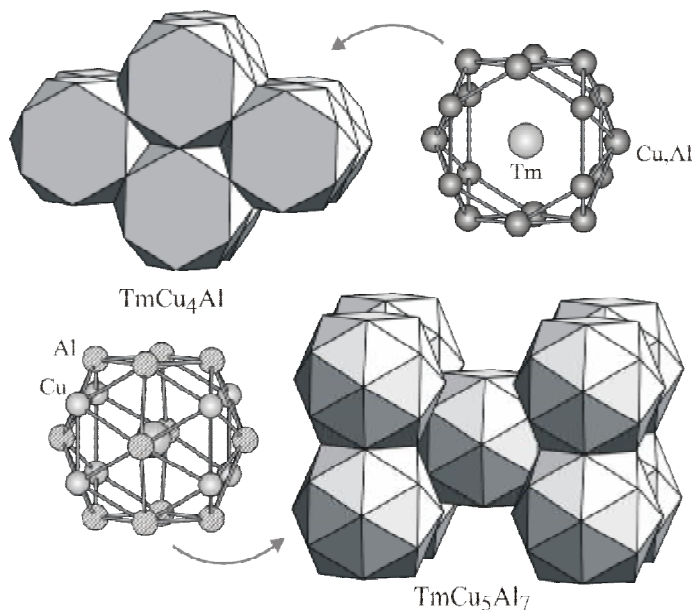


Рис. 3. Взаємозв'язок структур тернарних алюмінідів $TmCu_5Al_7$ та $TmCu_4Al$

Значення розрахованих міжатомних віддалей добре корелюють із сумами атомних радіусів компонентів (табл. 3). Найбільше скорочення міжатомних віддалей ($\Delta = (d - \Sigma r) / \Sigma r \cdot 100\%$; ($r_{Tm} = 1,74 \text{ \AA}$, $r_{Cu} = 1,28 \text{ \AA}$ та $r_{Al} = 1,43 \text{ \AA}$) [6]) виявлено між атомами Al-Cu (~2-7%), Al-Al (~3-6%) та Al-Tm (~5%), що може свідчити про незначну частку ковалентного зв'язку між ними.

Таблиця 3

Міжатомні віддалі d , скорочення міжатомних віддалей Dd та координаційні числа атомів у структурі сполуки $TmCu_5Al_7$

Атоми	$d, \text{ \AA}$	$Dd, \%$	КЧ	Атоми	$d, \text{ \AA}$	$Dd, \%$	КЧ
Tm-	- 4Al1	2,997(2)	-5,46	Cu-	- 4Al2	2,5307(1)	-6,62
	- 8Al2	3,1815(8)	0,36		- 2Cu	2,556(1)	-0,16
	- 8 Cu	3,321(1)	9,97		- 4Al1	2,6493(6)	-2,25
Al1-	- 4Cu	2,6493(6)	-2,25	- 2Tm	3,321(1)	9,97	12
	- Al1	2,675(3)	-6,47	Al2-	- 4Cu	2,5307(1)	
	- 2Al2	2,782(1)	-2,73		- 4Al2	2,680(1)	-6,29
	- 2Al2	2,7831(9)	-2,69		- 2 Al1	2,7831(9)	-2,69
	-Tm1	2,997(2)	-5,46		- 2Tm	3,1815(8)	0,36
	-4Al1	3,180(1)	11,19				

Подяка. Автори висловлюють подяку дирекції Інституту Макса Планка хімічної фізики твердих тіл (Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids) (м. Дрезден, Німеччина) за допомогу в проведенні частини експериментальних досліджень.

Список використаної літератури

1. Кристаллические структуры тернарных соединений в системах церий – переходный металл – алюминий / [О. С. Заречнюк, П. И. Крипякевич] // Кристаллография. – 1962. –Т. 7. – С. 543–554.
2. Эмсли Дж. Элемент. – М. : Мир, 1993. – 256 с.
3. Crystal structures of ternary rare-earth-3d transition metal compounds of the RT_6Al_6 type / [Felner I.] // J. Less-Comm. Metals. – 1980. – Vol. 72. Т. 1. – P. 241–249.
4. Crystal structure of RCu_4Ag and RCu_4Al (R= rare earth) intermetallic compounds / [Takeshita T., Malik S. K., Wallace W. E.] // Rare Earths in Modern Science and Technology. – 1980. – Vol. 1980. – P. 347–352.

5. CSD –universal program package for single crystal or powder structure data treatment / [Akselrud L. G., Grin Yu. M., Pecharsky V. K., et al] // Coll. Abstr. 12th Europ. Crystallogr. Meeting. Moscow. August 20–29, 1989. 1989. – Vol. 3. – P. 155.
6. Magnetism and hyperfine interactions of ^{57}Fe , ^{151}Eu , ^{155}Gd , ^{161}Dy , ^{166}Er and ^{170}Yb in RMM compounds / [Felner I., Nowik I.] // J. Phys. Chem. Solids. – 1979. – Vol. 40. – P. 1035–1044.

Адреса для листування:

79049 Львів, вул Вернадського, 34/105

Тел. 223-60-39 e-mail: fmf@ua.fm

Стаття надійшла до редколегії

12.04.2012 р.