

УДК 548.3-66'821'681

УТОЧНЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ СПОЛУК RTi_2Ga_4

А. Зелінський, Р. Гладішевський

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: a_zelinskiy@lnu.edu.ua*

За допомогою рентгеноструктурного аналізу підтверджено існування сполук складу RTi_2Ga_4 ($R = Y, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) зі структурою типу $YbMo_2Al_4$ (просторова група $I4/mmm$) при 500 °С. На підставі порошкових рентгенівських дифракційних даних уточнено параметри кристалічної структури цих сполук. Атоми R -елемента займають правильну систему точок $2a$, атоми $Ti - 4d$, а атоми $Ga - 8h$. Для сполуки з Ho спостерігали часткове заміщення атомів Титану атомами Галію в положенні $4d$ (83 % $Ti + 17\% Ga$), що привело до складу $HoTi_{1,66}Ga_{4,34}$.

Ключові слова: рідкісноземельні метали, титан, галій, рентгенівська дифракція порошку, кристалічна структура.

У ході вивчення систем $R-Ti-Ga$ виявлено утворення сполук складу RTi_2Ga_4 зі структурою типу $YbMo_2Al_4$ (просторова група $I4/mmm$) при 800 °С. Такі сполуки утворюються в системах $\{Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu\}-Ti-Ga$ [1, 2]. Кристалічну структуру сполуки $ErTi_2Ga_4$ визначено за допомогою методу рентгенівської порошкової дифракції, а для решти сполук встановлені параметри елементарних комірок. Наша мета – синтез і уточнення параметрів кристалічної структури з іншими рідкісноземельними металами.

Зразки для дослідження масою 1 г виготовляли сплавленням шихти, яка складалась із металів високої чистоти (рідкісноземельний метал – 0,99 мас. частки, титан – 0,998 мас. частки і галій – 0,999 мас. частки) в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону під тиском $1,0 \cdot 10^5$ Па. Аргон додатково очищали попереднім плавленням гетера – губчастого титану. Для гомогенізації сплави відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах при 500 °С впродовж 1500 год, після цього гартували в холодній воді. Гомогенність і рівноважність зразків контролювали рентгенографічно. Кристалічну структуру сполук уточнювали на основі масивів експериментальних інтенсивностей рефлексів, одержаних за допомогою порошкових дифрактометрів ДРОН-2.0М (Fe $K\alpha$ -випромінювання, внутрішній еталон Si) в інтервалі кутів $15^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ з кроком сканування $0,02^\circ$ або STOE Stadi P з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє (метод на проходження, Cu $K\alpha_1$ -випромінювання, увігнутий Ge-монокроматор (111) типу Йоганна, $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів 2θ $6,000^\circ \leq 2\theta \leq 110,625^\circ$ із кроком $0,015^\circ 2\theta$, крок детектора – $0,480^\circ$, час сканування в кроці – 270 с) [3], методом Рітвельда з використанням програм WinCSD [4] і DBWS-9807 [5].

За температури відпалу 500 °С ми підтвердили існування сполук складу RTi_2Ga_4 , де $R = Dy, Ho, Er, Tm$ і Lu , які кристалізуються у структурному типі $YbMo_2Al_4$ [6]. Сполука цього складу існує в литих і відпалених сплавах для усіх досліджених рідкісноземельних металів, крім Y , для якого ця сполука існує тільки в литих сплавах.

Результати уточнення структури сполук RTi_2Ga_4 наведено в табл. 1 та зображено у графічному вигляді на рис. 1.

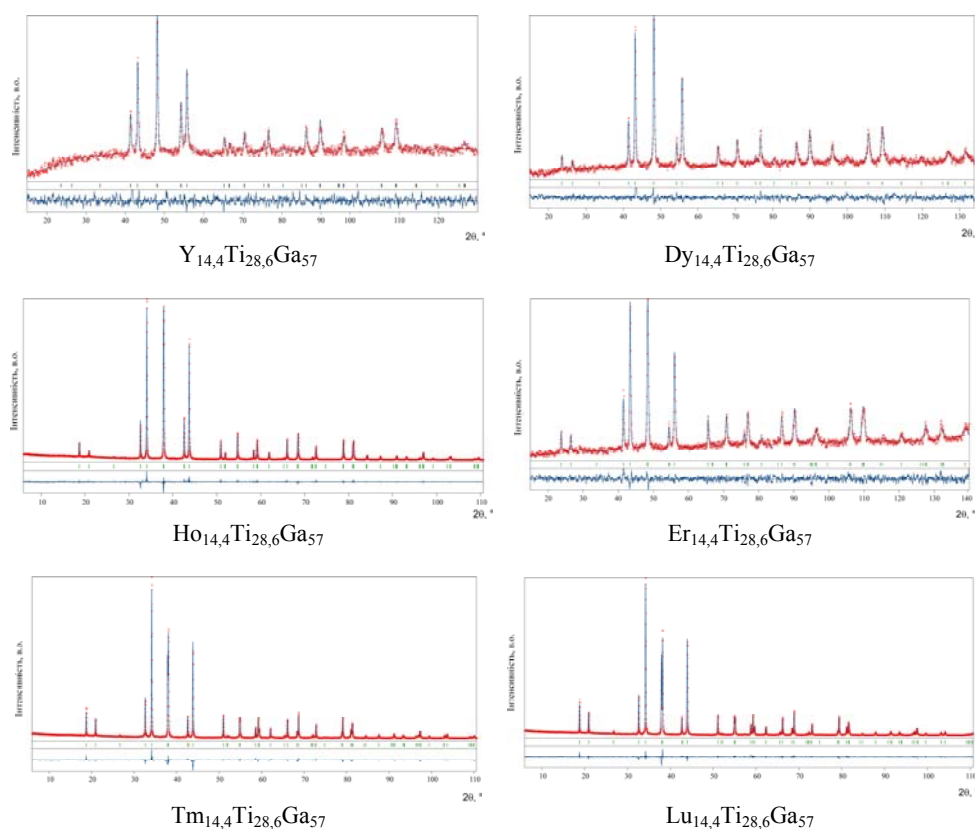


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (лінія) та різницева (лінія внизу рисунка) дифрактограми сплавів складу $R_{14.4}Ti_{28.6}Ga_{57}$ (вертикальні лінії відповідають відбиттям сполуки RTi_2Ga_4).

Елементарна комірка сполук RTi_2Ga_4 ($R = Y, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) та координаційні многогранники атомів показані на рис. 2. Координаційний многогранник атомів Галію – дефектний ікосаедр (КЧ = 11). Координаційний многогранник атомів Ті – деформований куб з шістьма додатковими атомами (КЧ = 14), а атом рідкісноземельного елемента міститься в центрі 20-вершинника (КЧ = 20).

Координати атомів та їхні ізотропні параметри зміщення наведені у табл. 2; міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі сполук RTi_2Ga_4 – у табл. 3.

Як бачимо з табл. 1, під час переходу від Dy до Lu відбувається зменшення об'єму елементарної комірки сполук, що зумовлено лантаноїдним стисненням у ряду РЗМ.

Таблиця 1

Деталі експерименту та кристалографічні характеристики сполук RTi_2Ga_4

РЗМ	Y	Dy	Ho	Er	Tm	Lu
Просторова група	$I4/mmm$					
Символ Пірсона	$tI14$					
Параметри елементарної комірки:						
a , Å	6,717(1)	6,7141(8)	6,7008(2)	6,6882(7)	6,6790(2)	6,6601(1)
c , Å	5,493(1)	5,4835(9)	5,4843(2)	5,4837(8)	5,4828(1)	5,4818(1)
V , Å ³	247,8(1)	247,21(9)	246,27(2)	245,29(8)	244,58(2)	243,16(2)
Кількість формульних одиниць Z	2					
Розрахована густина, г/см ³	6,213(3)	7,216(3)	7,3765(5)	7,337(3)	7,3809(5)	7,5066(4)
Випромінювання, довжина хвилі λ , Å	Fe $K\alpha$, 1,93736	Fe $K\alpha$, 1,93736	Cu $K\alpha_1$, 1,54060	Fe $K\alpha$, 1,93736	Cu $K\alpha_1$, 1,54060	Cu $K\alpha_1$, 1,54060
Межі 2θ , град.	15–130	15–135	6,0– 110,63	15–135	6,0– 110,63	6,0– 110,63
Кількість відбить	43	46	61	47	61	61
Крок сканування, град. 2θ	0,05	0,05	0,015	0,05	0,015	0,015
Порошковий дифрактометр	ДРОН- 2.0M	ДРОН- 2.0M	STOE Stadi P	ДРОН- 2.0M	STOE Stadi P	STOE Stadi P
Тип уточнення	Повнопрофільний					
Фактори розбіжності	$R_I =$ 0,070 $R_p =$ 0,157	$R_I =$ 0,095 $R_p =$ 0,121	$R_I =$ 0,087 $R_p =$ 0,094	$R_I =$ 0,060 $R_p =$ 0,112	$R_I =$ 0,055 $R_p =$ 0,126	$R_I =$ 0,045 $R_p =$ 0,110

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполук RTi_2Ga_4

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{Å}^2$
YTi_2Ga_4					
Y	$2a$	0	0	0	2,1(3)
Ti	$4d$	0	1/2	1/4	1,9(4)
Ga	$8h$	0,3019(8)	0,3019(8)	0	1,3(2)
$DyTi_2Ga_4$					
Dy	$2a$	0	0	0	1,6(2)
Ti	$4d$	0	1/2	1/4	1,2(3)
Ga	$8h$	0,3016(6)	0,3016(6)	0	0,5(2)
$HoTi_{1,66}Ga_{4,34}$					
Ho	$2a$	0	0	0	1,29(9)
83(2) % Ti + 17(2) % Ga	$4d$	0	1/2	1/4	0,75(14)
Ga	$8h$	0,3043(2)	0,3043(2)	0	0,75(6)
$ErTi_2Ga_4$					
Er	$2a$	0	0	0	1,8(2)
Ti	$4d$	0	1/2	1/4	1,8(3)
Ga	$8h$	0,3026(6)	0,3026(6)	0	1,0(2)
$TmTi_2Ga_4$					
Tm	$2a$	0	0	0	1,39(5)
Ti	$4d$	0	1/2	1/4	0,94(9)
Ga	$8h$	0,3021(2)	0,3021(2)	0	1,22(5)
$LuTi_2Ga_4$					
Lu	$2a$	0	0	0	1,20(4)
Ti	$4d$	0	1/2	1/4	0,93(8)
Ga	$8h$	0,3028(2)	0,3028(2)	0	1,09(5)

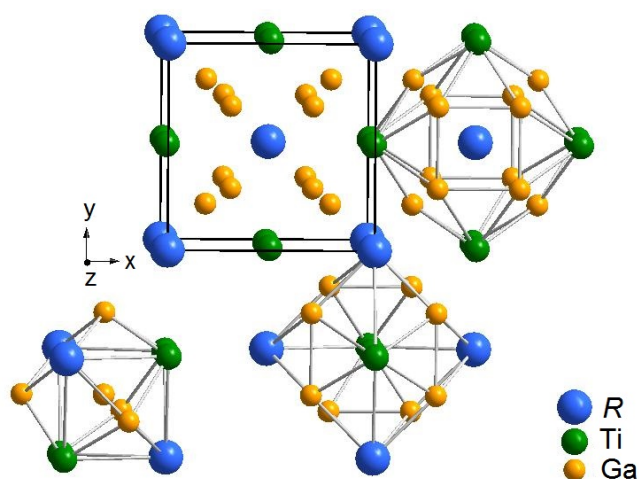


Рис. 2. Елементарна комірка кристалічної структури та координаційні многогранники атомів сполук RTi_2Ga_4 .

У сполуці $\text{HoTi}_{1,66}\text{Ga}_{4,34}$ правильна система точок $4d$ зайнята статистичною сумішшю 83 % Ti + 17 % Ga, на відміну від решти досліджених РЗМ, для яких це положення повністю зайняте атомами Титану. Автори [7] виявили існування сполуки $\text{CeMn}_{1,3}\text{Cu}_{4,7}$ з подібним розподілом атомів: де положення $4d$ зайняте статистичною сумішшю 65 % Mn + 35 % Cu, а положення $8h$ – виключно атомами Купруму. Подібна картина простежується і для сполук $\text{SrAu}_{4,76}\text{In}_{1,24}$ [8] та $\text{EuAu}_{4,80}\text{Cd}_{1,20}$ [9], які мають розподіл атомів як і в структурному типі YbMo_2Al_4 , проте з оберненим заповненням положень атомами.

Таблиця 3

Міжкатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі сполук RTi_2Ga_4

Атом		$\delta, \text{Å}$	Атом		$\delta, \text{Å}$	КЧ
YTi_2Ga_4			DyTi_2Ga_4			
Y –	4Ga	2,867(5)	Dy –	4Ga	2,869(4)	20
	8Ga	3,329(3)		8Ga	3,324(2)	
	8Ti	3,6283(1)		8Ti	3,6262(1)	
Ti –	2Ti	2,7464(5)	Ti –	2Ti	2,7419(4)	14
	8Ga	2,787(5)		8Ga	2,786(3)	
	4Y	3,6283(1)		4Dy	3,6262(1)	
Ga –	2Ga	2,662(7)	Ga –	2Ga	2,657(5)	11
	4Ti	2,787(5)		4Ti	2,786(3)	
	1Y	2,867(5)		1Dy	2,869(4)	
	2Ga	2,918(3)		2Ga	2,915(2)	
	2Y	3,329(3)		2Dy	3,324(2)	
$\text{HoTi}_{1,66}\text{Ga}_{4,34}$			ErTi_2Ga_4			
Ho –	4Ga	2,884(1)	Er –	4Ga	2,848(4)	20
	8Ga	3,3102(8)		8Ga	3,325(2)	
	8M	3,6201(1)		8Ti	3,6142(1)	
M –	2M	2,7422(1)	Ti –	2Ti	2,7419(3)	14
	8Ga	2,785(1)		8Ga	2,776(3)	
	4Ho	3,6201(1)		4Er	3,6142(1)	
Ga –	2Ga	2,622(2)	Ga –	2Ga	2,660(5)	11
	4M	2,785(1)		4Ti	2,776(3)	
	1Ho	2,884(1)		1Er	2,848(4)	
	2Ga	2,9292(7)		2Ga	2,908(2)	
	2Ho	3,3102(8)		2Er	3,325(2)	
TmTi_2Ga_4			LuTi_2Ga_4			
Tm –	4Ga	2,854(1)	Lu –	4Ga	2,852(1)	20
	8Ga	3,3180(6)		8Ga	3,3110(7)	
	8Ti	3,6099(1)		8Ti	3,6010(1)	
Ti –	2Ti	2,7414(1)	Ti –	2Ti	2,7409(1)	14
	8Ga	2,774(1)		8Ga	2,769(1)	
	4Tm	3,6099(1)		4Lu	3,6010(1)	
Ga –	2Ga	2,643(2)	Ga –	2Ga	2,627(2)	11
	4Ti	2,774(1)		4Ti	2,769(1)	
	1Tm	2,854(1)		1Lu	2,852(1)	
	2Ga	2,9128(6)		2Ga	0,2916(2)	
	2Tm	3,3180(6)		2Lu	0,3311(2)	

$M = 83(2) \% \text{Ti} + 17(2) \% \text{Ga}$.

Атом R -компонента в структурі сполук RTi_2Ga_4 міститься в центрі симетричного 20-вершинника, який дещо нагадує поліедр атомів Ca у структурі типу $CaCu_5$. Схожість координаційних многогранників атомів R -компонента в структурах типів $YbMo_2Al_4$ та $CaCu_5$ свідчить про спорідненість цих типів. Як бачимо з рис. 3, структура типу $YbMo_2Al_4$ відрізняється від структури типу $CaCu_5$ наявністю одного додаткового атома (на рис. 3 заштриховані кульки) на елементарну комірку типу $CaCu_5$.

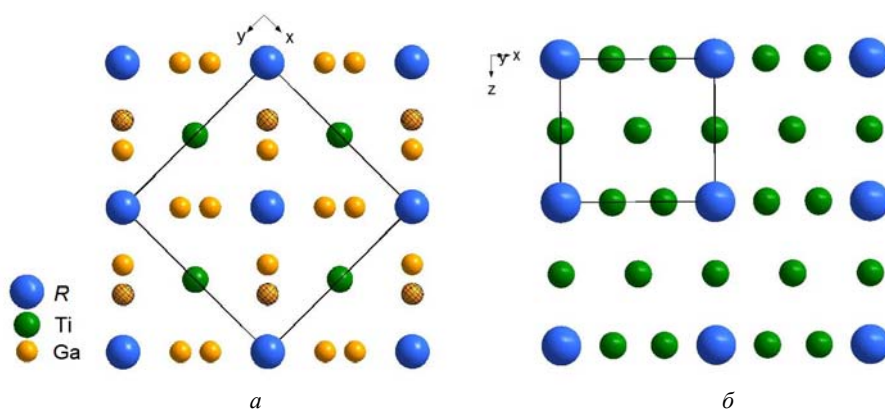


Рис. 3. Спорідненість між структурами типів $YbMo_2Al_4$ (а) та $CaCu_5$ (б).
Атоми, за якими відрізняються структури, заштриховані.

Координаційний многогранник атомів Галію – дефектний ікосаедр ($KЧ = 11$), що дає змогу віднести структуру сполук RTi_2Ga_4 , згідно з класифікацією П. І. Крип'якевича [10], до структур з ікосаедричною координацією атомів меншого розміру (п'ятий клас).

1. Гринь Ю. М., Гавриленко І. С., Марків В. Я., Ярмолюк Я. П. Кристалічна структура $ErTi_2Ga_4$ та ізоструктурних інтерметалічних сполук // Доп. АН УРСР. Сер. А. 1980. № 8. С. 73–76.
2. Марків В. Я., Жунківська Т. Г., Белявіна Н. М. та ін. Взаємодія металів в потрійних системах $Y-\{Ti, Cr, Zr, Hf\}-Ga$ // Доп. АН УРСР. Сер. А. 1983. № 5. С. 81–83.
3. STOE WinXPOW, version 3.03. Darmstadt: Stoe & Cie GmbH, 2010.
4. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Crystallogr. 2014. Vol. 47. P. 803–805.
5. Young R. A., Larson A. C., Paiva-Santos C. O. Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. Atlanta (GA): School of Physics, Georgia Institute of Technology, 1998. 217 p.
6. Марків В. Я. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $Er-\{Ti, V\}-Ga$ при $800\text{ }^\circ\text{C}$ // Доп. АН УРСР. Сер. А. 1981. № 4. С. 86–89.

7. *Manfrinetti P., Fornasini M. L., Mazzonec D.* et al. Crystal structure and magnetic properties of Cu-rich Ce–Mn–Cu intermetallics // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 379. P. 64–71.
8. *Muts I., Matar S. F., Rodewald U. Ch.* et al. SrAu_{4.76}In_{1.24} with YbMo₂Al₄-type structure // *Z. Naturforsch.* 2011. Bd. 66B, N10. S. 993–999.
9. *Tappe F., Matar S. F., Schwickert C.* et al. Linear infinite cadmium chains in CaAu₄Cd₂ and other intermetallics with YbMo₂Al₄-type structure // *Monatsh. Chem.* 2013. Vol. 144. P.751–760.
10. *Кривякевич П. И.* Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977. 290 с.

REFINEMENT OF THE CRYSTAL STRUCTURES OF RTi₂Ga₄ COMPOUNDS

A. Zelinskiy, R. Gladyshevskii

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: a_zelinskiy@lnu.edu.ua*

The existence of RTi₂Ga₄ compounds (*R* = Y, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) with tetragonal YbMo₂Al₄-type structure was confirmed at 500°C. The crystal structures of the compounds were refined on X-ray powder diffraction data. The rare-earth atoms occupy the Wyckoff position *2a*, whereas the Ti and Ga atoms occupy sites in *4d* and *8h*, respectively. For the compound with Ho, partial substitution of Ga for Ti on the site in Wyckoff position *4d* (83 % Ti + 17 % Ga) was observed, which led to the composition HoTi_{1.66}Ga_{4.34}.

Key words: rare-earth metals, titanium, gallium, X-ray powder diffraction, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016