ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2013. Випуск 54. Ч. 1. С. 57–63
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2013. Issue 54. Pt. 1. P. 57–63

УДК 546.682:548.736.4

РОЗЧИННІСТЬ *p*-ЕЛЕМЕНТІВ ТРЕТЬОЇ І ЧЕТВЕРТОЇ ГРУП У СПОЛУЦІ Gd_2Cu_2In

Н. Домінюк[1], Г. Ничипорук[1], І. Муць[1], Р. Пьоттген[2], В. Заремба[1]

[1]*Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

[2]*Вестфальський університет, Інститут неорганічної та аналітичної хімії, Кореншграсе 30, D-48149 Мюнстер, Німеччина*
e-mail: galka_n@franko.lviv.ua

Методами рентгенівського фазового та локального рентгеноспектрального аналізів досліджено взаємодію компонентів у системах $Gd_2Cu_2In_{1-x}M_x$ (M = Al, Ga, Si, Ge). Визначено межі розчинності *p*-елементів третьої і четвертої груп у вихідній сполуці та уточнено значення параметрів елементарної комірки для них.

Виконано повне монокристальне дослідження кристалічної структури сполуки Gd_2Cu_2In та підтверджено її належність до структурного типу Mo_2FeB_2 (просторова група *P4/mbm*, a = 0,75204(11), c = 0,38168(8) нм, $R1$=0,0135, 259 незалежних відбить *hkl*).

Ключові слова: Індій, твердий розчин, кристалічна структура.

Тернарні індиди складу R_2T_2In (R – рідкісноземельний метал; T – перехідний метал) зі структурою типу Mo_2FeB_2 [1] становлять значну частину серед відомих тернарних сполук Індію [2]. Деякі з них мають цікаві фізичні властивості, тому викликають значний інтерес науковців. Останніми роками почали досліджувати вплив заміни одного з компонентів у сполуках R_2T_2In на можливість утворення твердих розчинів, їхні структурні та фізичні властивості. Зокрема, у разі заміщення Pd Нікелем у твердому розчині $Ce_2Ni_{2x}Pd_{2-2x}In$ виявлено перехід від феромагнетика Ce_2Pd_2In до температурно незалежного парамагнетика Ce_2Ni_2In [3]. Важкоферміонні системи складів $Y_{1,6}Ge_{0,4}Pd_2In$ та $Lu_{1,6}Ge_{0,4}Pd_2In$ утворюються заміщенням Ce на Y і Lu у сполуці Ce_2Pd_2In [4]. Визначено обмежену розчинність у системах $R_2T_2In_{1-x}M_x$ (R – La, Ce; T – Ni, Cu; M – Al, Sn) [5].

Наша мета – дослідження систем $Gd_2Cu_2In_{1-x}M_x$, де M – Al, Ga, Si і Ge для вивчення можливості заміщення *p*-елементом Індію у сполуці Gd_2Cu_2In [6] та з'ясування структурних характеристик можливих твердих розчинів.

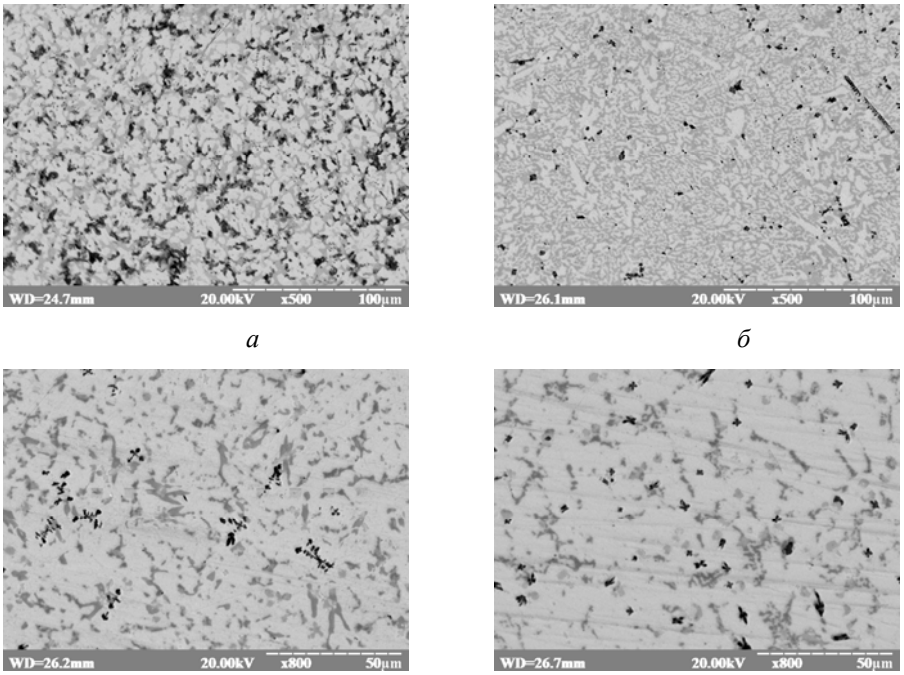
Зразки для дослідження взаємодії компонентів у системах $Gd_2Cu_2In_{1-x}M_x$ (M = Al, Ga, Si, Ge) виготовили методом електродугового плавлення шихти з металів високої чистоти (всі не менше 0,998 ат. частки основного компонента) в атмосфері очищеного аргону з подальшим гомогенізувальним відпалюванням у вакуумованих кварцових ампулах при 870 K протягом місяця.

Фазовий аналіз зразків виконали на підставі рентгенограм, отриманих на порошковому дифрактометрі ДРОН-2.0 M (FeK_α-випромінювання, кроковий режим

© Домінюк Н., Ничипорук Г., Муць І. та ін., 2013

реєстрації, програма Powder Cell [7]) та результатів локального рентгено-спектрального аналізу окремих зразків (електронний сканувальний мікроскоп РЕММА-102-02). Параметри елементарної комірки уточнювали методом Рітвельда з використанням пакета DBWS-9807 [8].

На рис. 1 зображено фотографії мікрошліфів сплавів окремих складів, у табл. 1 наведено їхній якісний склад.



а *б*

в *г*

Рис. 1. Фотографії мікрошліфів сплавів: *а* – $Gd_{40,0}Cu_{40,0}In_{10,0}Al_{10,0}$; *б* – $Gd_{40,0}Cu_{40,0}In_{10,0}Ga_{10,0}$; *в* – $Gd_{40,0}Cu_{40,0}In_{18,0}Si_{2,0}$; *г* – $Gd_{40,0}Cu_{40,0}In_{18,0}Ge_{2,0}$

Таблиця 1

Хімічний аналіз мікрошліфів сплавів систем $Gd_2Cu_2In_{1-x}M_x$ (M – Al, Ga, Si, Ge)

Вихідний склад – $Gd_{40,0}Cu_{40,0}In_{10,0}Al_{10,0}$	
Сіра фаза – $Gd_{38,7}Cu_{39,4}In_{10,6}Al_{9,3}$	~Gd_2Cu_2(In,Al)
Темна фаза – $Gd_{33,8}Cu_{31,7}In_{3,2}Al_{31,3}$	~GdCu(In,Al)
Вихідний склад – $Gd_{40,0}Cu_{40,0}In_{10,0}Ga_{10,0}$	
Сіра фаза – $Gd_{42,0}Cu_{33,1}In_{21,1}Ga_{3,8}$ Темна фаза – $Gd_{36,9}Cu_{46,2}In_{1,9}Ga_{15,0}$	~Gd_2Cu_2(In,Ga) ~$Gd(Cu,Ga)_2$
Вихідний склад – $Gd_{40,0}Cu_{40,0}In_{18,0}Si_{2,0}$	
Сіра фаза – $Gd_{43,3}Cu_{32,2}In_{22,4}Si_{2,1}$ Темна фаза – $Gd_{34,1}Cu_{32,6}In_{2,3}Si_{31,0}$	~Gd_2Cu_2(In,Si) ~$Gd(Cu,Si)_2$
Вихідний склад – $Gd_{40,0}Cu_{40,0}In_{18,0}Ge_{2,0}$	
Сіра фаза – $Gd_{44,6}Cu_{32,1}In_{22,2}Ge_{1,1}$ Темна фаза – $Gd_{36,9}Cu_{36,2}In_{0,5}Ge_{26,4}$	~Gd_2Cu_2(In,Ge) ~$Gd(Cu,Ge)_2$

За результатами рентгенівського фазового аналізу визначили обмежену розчинність Алюмінію і Ґалію у сполуці Gd_2Cu_2In (рис. 2), що підтвердили EDX-аналізом.

У разі заміщення In на Al твердий розчин простягається до 10 атомних відсотків Алюмінію і його описує формула $Gd_2Cu_2In_{1-x}Al_x$ (x = 0–0,50). В інтервалі більших концентрацій Алюмінію переважною фазою стає ~GdCu(In,Al) зі структурою типу ZrNiAl. Розчинність Ga у сполуці Gd_2Cu_2In становить 5 ат. %, і склад відповідного твердого розчину – $Gd_2Cu_2In_{1-0,75}Ga_{0-0,25}$. Зі зростанням вмісту Ґалію основною стає фаза $Gd(Cu,Ga)_2$ зі структурою типу AlB_2. Параметри елементарних комірок твердих розчинів наведено в табл. 2.

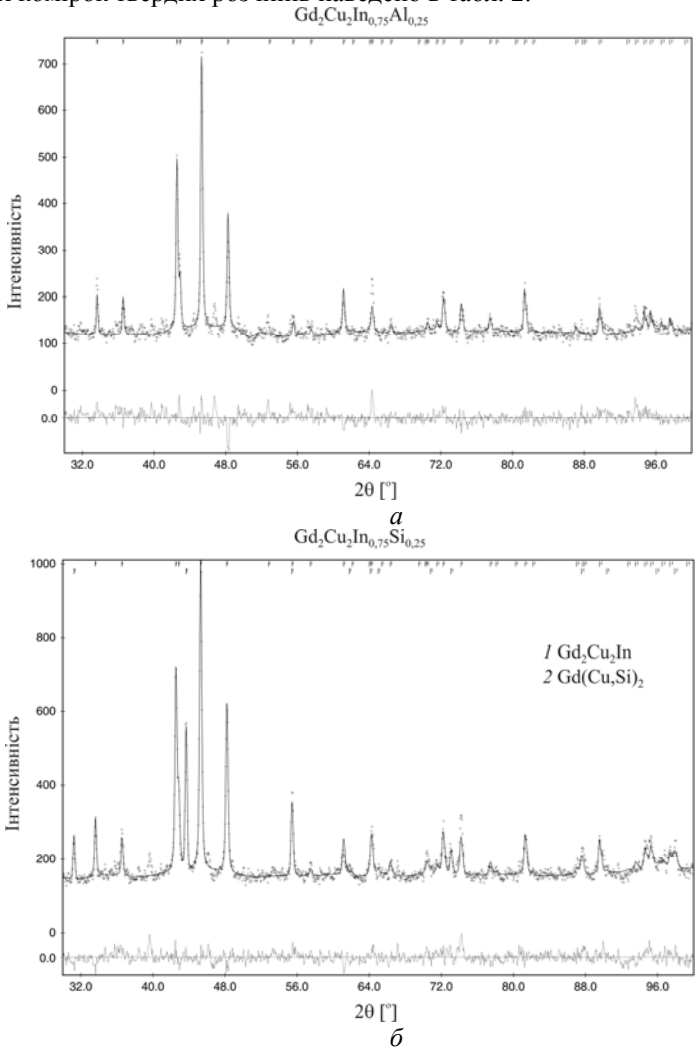


Рис. 2. Розрахована (суцільна лінія), експериментальна (точкова) та різницева (внизу) дифрактограми зразків: *а* – $Gd_2Cu_2In_{0,75}Al_{0,25}$; *б* – $Gd_2Cu_2In_{0,75}Si_{0,25}$ (дифрактометр ДРОН-2.0 М, FeK_α-випромінювання)

Таблиця 2

Параметри елементарних комірок твердих розчинів у системах $Gd_2Cu_2In_{1-x}M_x$ (M = Al, Ga)

Система	Параметри елементарної комірки		
	a, нм	c, нм	V, нм^3
$Gd_2Cu_2In_{1-0,50}Al_{0-0,50}$	0,7528–0,7493(2)	0,3798–0,3812(1)	0,2152–0,2140(1)
$Gd_2Cu_2In_{1-0,75}Ga_{0-0,25}$	0,7528–0,7508(2)	0,3798–0,3809(2)	0,2152–0,2147(1)

Силіцій та Германій практично не розчиняються в сполуці Gd_2Cu_2In, що бачимо як з результатів уточнення параметрів елементарної комірки (які практично не змінюються), так і з даних EDX аналізу (див. табл. 1). Зі збільшенням вмісту Si чи Ge у досліджуваних системах домінує фаза $Gd(Cu,M)_2$ зі структурою типу AlB_2 (див. рис. 2).

Для підтвердження заміщення атомів Індію іншим *p*-елементом для сплаву $Gd_{40,0}Cu_{40,0}In_{10,0}Ga_{10,0}$ провели синтез монокристалів. Попередньо синтезований зразок запаяли в танталову ампулу і піддали спеціальній термічній обробці у високочастотній печі, нагрітій до 950 °C, витримали за цієї температури 3 год і повільно охолодили до 600 °C. Після цього піч вимкнули. Як результат, отримали монокристали неправильної форми, стійкі на повітрі, якісний та кількісний аналіз (сканувальний електронний мікроскоп Leica 420*i*) кількох із них дав усереднений результат: $Gd_{0,42}Cu_{0,35}In_{0,23}$. Тобто ми отримали монокристали тернарної сполуки, найімовірніше, Gd_2Cu_2In. Оскільки її кристалічної структури не уточнювали [6], то ми провели повне монокристальне дослідження (дифрактометр STOE IPDS, MoK_α-випромінювання, Інститут неорганічної хімії Вестфальського університету, м. Мюнстер, Німеччина). Структуру розв'язано і уточнено в рамках моделі структурного типу Mo_2FeB_2 (ПГ *P*4/*mbm*) [1] з використанням пакета програм SHELX-97 [9]. Результати уточнення наведено в табл. 3, координати атомів та їхні теплові параметри – у табл. 4, а міжатомні віддалі – у табл. 5.

Відсутність заміщених Ґалієм монокристалів можна пояснити високою температурою синтезу сплаву та відсутністю гомогенізувального відпалу зразка. Очевидно, термодинамічна стійкість сполуки Gd_2Cu_2In досить висока, і з розплаву спочатку утворюються монокристали тернарної сполуки, а тоді – основна маса сплаву.

Координаційні характеристики атомів у дослідженій структурі аналогічні до поліедрів атомів у структурах сполук R_2T_2In (*R* – рідкісноземельний метал; T – перехідний *d*-метал) зі структурою типу Mo_2FeB_2. Зазначимо, що одержані результати добре узгоджуються з даними досліджень авторів [6].

Отже, на підставі порівняння одержаних результатів з літературними даними дослідження розчинності *f*-, *d*- чи *p*-елемента в тернарних індидах R_2T_2In зі структурою типу Mo_2FeB_2 можна зробити певні узагальнення. Утворення твердих розчинів на основі R_2T_2In можливе лише в разі заміни атомів, близьких за хімічною природою – коли відбувається заміна *f*-елемента на *f*-елемент, *d*-елемента на *d*-елемент чи *p*-елемента на *p*-елемент. Причому такі тверді розчини можуть бути як необмеженими ($Ce_2Ni_{2x}Pd_{2(1-x)}In$ [3], $Ce_2Cu_{2-x}Ni_xIn$ [10]), так і різної протяжності $R_2T_2In_{1-x}M_x$ (*R* = La, Ce; *T* = Ni, Cu; *M* = Al, Sn) [5]. Під час заміщення одного з компонентів сполук R_2T_2In елементом іншої хімічної природи: *d*-металу (Ni) на *p*-елемент (Ge), у системах $R_2Ni_{2-x}Ge_xIn$ розчинності не простежується, а хімічна

Таблиця 3

Результати розрахунків та уточнення
кристалічної структури сполуки Gd_2Cu_2In

Емпірична формула	Gd_2Cu_2In
Просторова група, Z	*P4/mbm*, 2
Символ Пірсона	*tP*10
Параметри комірки, нм	*a* = 0,75204(11)
	c = 0,38168(8)
Випромінювання; λ, нм	Mo K_α; 0,071073
Розрахована густина, г/см^3	8,56
Коефіцієнт поглинання, нм$^{-1}\cdot10^6$	45,0
F(000)	470
Межі θ	4–33
Межі *hkl*	$-7\le h\le 8$, $0\le k\le 11$, $0\le l\le 5$
Загальна кількість рефлексів	446
Незалежні рефлекси / параметри	259 / 12
Рефлекси I > 2σ(I)	215 / 0,0098
Фактор добротності F^2	0,827
R-фактори [I > 2σ(I)]	R1=0,0162, *w*R2= 0,0252
R-фактори для всіх даних	R1=0,0255, *w*R2= 0,0259
Коефіцієнт загасання	0,0123(5)
Найбільші пік і яма на кінцевому різницевому синтезі Фур'є, е/нм·10^3	1,03 / –1,64

Таблиця 4

Координати та параметри теплового коливання атомів
у структурі сполуки Gd_2Cu_2In

Атом	*ПСТ*	*x*	*y*	*z*	$U_{11} = U_{22}$	U_{33}	U_{12}	U_{eq}
Gd	4*h*	0,1750(1)	0,6750(1)	1/2	0,0108(1)	0,0097(2)	-0,0015(1)	0,0105(1)
In	2*a*	0	0	0	0,0122(2)	0,0191(4)	0	0,0145(2)
Cu	4*g*	0,6200(1)	0,1200(1)	0	0,0122(3)	0,0126(4)	-0,0024(3)	0,0124(2)

$U_{13} = U_{23} = 0$

Таблиця 5

Міжатомні віддалі (δ, нм) у структурі сполуки Gd_2Cu_2In.

Атом		δ, нм	Атом		δ, нм
Gd	2Cu	0,2897(1)	In	4Cu	0,2997(1)
	4Cu	0,2956(1)		8Gd	0,3369(1)
	4In	0,3369(1)		2In	0,3817(1)
	1Gd	0,3723(1)	Cu	1Cu	0,2553(1)
	2Gd	0,3817(1)		2Gd	0,2897(1)
	4Gd	0,3926(1)		4Gd	0,2956(1)
				2In	0,2997(1)

взаємодія є досить складною з утворенням тетрарних сполук $RE_7Ni_{5-x}Ge_{3+x}In_6$ [11, 12]. Розмірний фактор у цьому випадку впливає лише на значення параметрів елементарної комірки.

1. *Rieger W., Nowotny H., Benesovsky F.* Die Kristallstruktur von Mo_2FeB_2 // Monatsh. Chem. 1964. Vol. 95. P. 1502−1503.
2. *Kalychak Ya.M., Zaremba V.I., Pöttgen R.* et al. Rare Earth-Transition Metal-Indides // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. 2005. Vol. 34. P. 132.
3. *Ijiri Y., DiSalvo F.J.* Magnetic and electrical properties of the substitution series $Ce_2Ni_{2x}Pd_{2(1-x)}In$ // J. Alloys Compds. 1996. Vol. 233. P. 69−73.
4. *Mallik R., Sampathkumaran E.V., Dumschat J., Wortmann G.* Magnetic ordering and spin fluctuation behavior in compounds of the type $Ce_2(Pd,Rh)_2In$ // Solid State Comm. 1997. Vol. 102. N 1. P. 59−64.
5. *Чумало Н., Демчук В., Ничипорук Г., Заремба В.* Дослідження взаємодії компонентів у системах $R_2T_2In_{1-x}M_x$ (R = La, Ce; T = Ni, Cu; M = Al, Sn; $0 \le x \le 1$) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2010. Вип. 51. С. 24–30.
6. *Калычак Я.М., Заремба В.И., Бараняк В.М.* и др. Кристаллическая структура соединений R_2Ni_2In, $R_2Ni_{2-x}In$ и R_2Cu_2In (R=La,Ce,Pr,Nd,Sm,Gd,Tb,Dy,Ho,Er, Tm,Lu,Y) // Изв. АН СССР, Неорган. материалы. 1990. Т. 26 №1. С. 94−96.
7. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
8. *Young R.A., Larson A.C., Paiva-Santos C.O.* Program DBWS-9807 for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns // Atlanta, GA 30332. 1998.
9. *Sheldrick G.M.* SHELX-97. Program for Crystal Structures Refinement, University of Göttingen. 1997.
10. *Pikul A., Kaczorowski D.* Evolution from a lokalized to an intermediate valence regime in $Ce_2Cu_{2-x}Ni_xIn$ // J. Phys: Cond. Matter. 2011. Vol. 23. P. 456002–456006.
11. *Chumalo N., Nychyporuk G.P., Pavlyuk V.V.* et al. Crystal structure and magnetic properties of $Ce_7Ni_{5\pm x}Ge_{3\pm x}In_6$ and $Pr_7Ni_{5\pm x}Ge_{3\pm x}In_6$ // J. Solid St. Chem. 2010. Vol. 183. P. 2963–2967.
12. *Dominyuk N., Zaremba V., Pöttgen R.* New Quaternary Indides $RE_7Ni_{5-x}Ge_{3+x}In_6$ (RE = La, Nd, Sm) // Z. Naturforsch. 2011 Vol. 66B. P. 433–436.

SOLUBILITY OF *p*-ELEMENTS III AND IV GROUPS IN THE Gd_2Cu_2In COMPOUND

N. Domihyuk[1], G. Nychyporuk[1], I. Muts[1], R. Pöttgen[2], V. Zaremba[1]

[1]Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e -mail: galka_n@franko.lviv.ua

[2] Institut für Anorganische Chemie, Universität Münster,
Corrensstraße 30, D-48149 Münster, Germany

The interaction of the components in the $Gd_2Cu_2In_{1-x}M_x$ (M = Al, Ga, Si, Ge) systems were investigated by X-ray phase analysis and EDX analysis methods. The solubility of the *p*-element of the III and IV group in starting compounds were determined and the unit cell parameters were refined.

The crystal structure of Gd_2Cu_2In (structure type Mo_2FeB_2, space group *P4/mbm*, *a* = 0,75204(11), *c* = 0,38168(8) nm, *R*1=0,0135, 259 independent reflections *hkl*) compound was refined by single crystal X-ray analyses.

Key words: Indium, crystal structure, single crystal method.

РАСТВОРИМОСТЬ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ ТРЕТЬЕЙ И ЧЕТВЕРТОЙ ГРУПП В СОЕДИНЕНИИ Gd_2Cu_2In

Н. Доминюк[1], Г. Ничипорук[1], И. Муць[1], Р. Пьоттген[2], В. Заремба[1]

[1]*Львовский национальный университет имени Ивана Франко, ул. Кирила и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*
e -mail: galka_n@franko.lviv.ua

[2]*Вестфальский университет, Институт неорганической и аналитической химии, Кореншграссе 30, D-48149 Мюнстер, Германия*

Методами рентгеновского фазового и локального рентгеноспектрального анализов исследовано взаимодействие компонентов в системах $Gd_2Cu_2In_{1-x}M_x$ (*M* = Al, Ga, Si, Ge). Определено границы растворимости *p*-елементов третьей и четвертой групп в исходном соединении та уточнено для них значения параметров элементарной ячейки.

Проведено полное монокристальное исследование кристаллической структуры соединения Gd_2Cu_2In и подтверждено ее принадлежность к структурному типу Mo_2FeB_2 (ПГ *P4/mbm*, *a* = 0,75204(11), *c* = 0,38168(8) нм, *R*1=0,0135, 259 независимых отражений *hkl*).

Ключевые слова: Индий, кристаллическая структура, метод монокристалла.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012
Прийнята до друку 26.12.2012