

УДК 548.736

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ Hf_6CoAl_2

М. Маняко

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: mykola.manyako@gmail.com*

Рентгеновським методом порошку уточнено кристалографічні параметри сполуки Hf_6CoAl_2 (структурний тип $\beta_1\text{-K}_2\text{UF}_6$, просторова група $P\text{-}62m$, $a = 7,8253(5)$, $c = 3,3004(2)$ Å).

Ключові слова: кристалічна структура, Гафній, Кобальт, Алюміній.

У праці [1] повідомлено про існування сполуки складу Hf_6CoAl_2 . Автори на підставі аналізу дебаєграми сплаву відповідного складу стверджують, що вона кристалізується в структурному типі Zr_6FeAl_2 (просторова група $P\text{-}62m$, $a = 7,81$, $c = 3,28$ Å). Автори праці [2] зазначили, що сполука Zr_6FeAl_2 кристалізується не у власному структурному типі, а у типі $\beta_1\text{-K}_2\text{UF}_6$, однак повного дослідження структури не проведено. Останнє припущення підтверджене в праці [3], у якій проведено детальне монокристалічне рентгеноструктурне дослідження сполуки Zr_6FeAl_2 . Наша мета – визначення кристалічної структури (з уточненням координат атомів) сполуки Hf_6CoAl_2 .

Сплав складу $\text{Hf}_{66,7}\text{Co}_{11,1}\text{Al}_{22,2}$ масою 1 г отримано сплавленням шихти із компактних металів чистотою $>99,9$ % в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Втрат після сплавлення зразка не було. Термічна обробка полягала в гомогенізаційному відпалі зразка при 600 °C в евакуйованій кварцовій ампулі впродовж 760 год з подальшим гартуванням у холодній воді.

Масив порошкових даних для уточнення структурних параметрів отримано на дифрактометрі ДРОН-4.07 (FeK α -випромінювання, 2θ інтервал – $15\text{--}137,5^\circ$). Параметри профілю та структури уточнювали повнопрофільним методом Рітвельда. Порівняння теоретично розрахованої дифрактограми з експериментально отриманою дифрактограмою зображено на рис. 1. Усі розрахунки виконали з використанням комплексу програм WinCSD [4].

Отриманий зразок виявився двофазовим, він містить, поряд з основною фазою Hf_6CoAl_2 (80,7 мас. %), також Hf (19,3 мас. %). Наявність другої фази у зразку свідчить про можливу рівновагу сполуки Hf_6CoAl_2 з твердим розчином Al у Hf (згідно з працею [5] Hf розчиняє при 600 °C 5 ат. % Al), однак може бути і наслідком недостатньої гомогенізації зразка.

Уточнення кристалічної структури підтвердило припущення про належність структури сполуки Hf_6CoAl_2 до структурного типу $\beta_1\text{-K}_2\text{UF}_6$ [6]. Результати дослідження кристалічної структури тернарного алюмініду Hf_6CoAl_2 наведено в табл. 1, координати, ізотропні та анізотропні параметри зміщення атомів – у табл. 2 та 3, міжатомні віддалі та координаційні числа (КЧ) атомів – у табл. 4. Проекція структури сполуки Hf_6CoAl_2 та координаційних многогранників атомів на площину xy зображено на рис. 2.

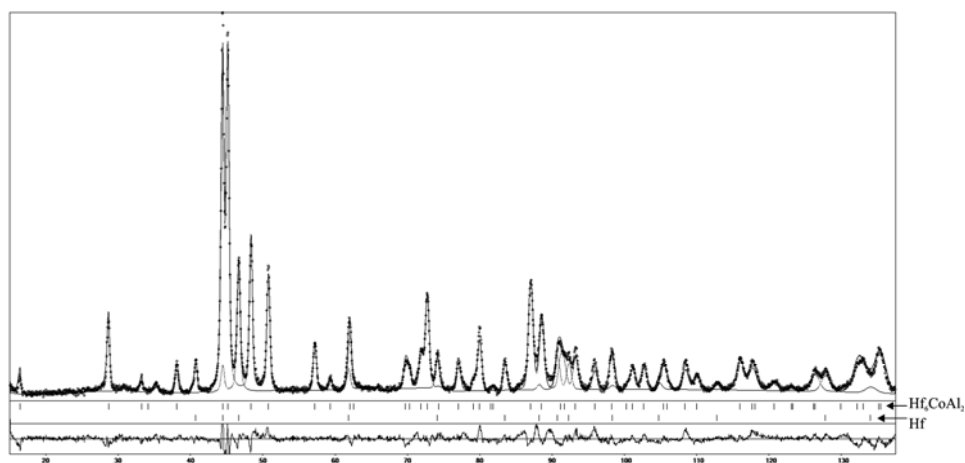


Рис. 1. Експериментальна (крапки), розрахована (лінія) та різницева (лінія внизу) дифрактограми зразка складу $\text{Hf}_{6,7}\text{Co}_{11,1}\text{Al}_{22,2}$ (FeK α -випромінювання)

Таблиця 1

Структурні параметри тернарного алюмініду Hf_6CoAl_2

Структурний тип	$\beta_1\text{-K}_2\text{UF}_6$
Символ Пірсона	$hP9$
Просторова група	$P-62m$
Параметри комірки $a, c, \text{Å}$	7,8253(5), 3,3004(2)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	175,03(4)
Кількість формульних одиниць, Z	1
Розрахована густина $D_x, \text{г/см}^3$	11,231
Фактори достовірності R_1, R_p	0,0945, 0,1368

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки Hf_6CoAl_2

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо/екв}}, \text{Å}^2$
Hf1	3g	0,2538(2)	0	1/2	0,47(6)*
Hf2	3f	0,6007(2)	0	0	0,95(6)*
Co	1a	0	0	0	0,8(2)
Al	2d	1/3	2/3	1/2	0,6(3)

$$* B_{\text{екв}} = 4/3[B_{11} a^2 a^2 + \dots 2B_{23} b^* c^* b c \cos(\alpha)]$$

Таблиця 3

Анізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки Hf_6CoAl_2 *

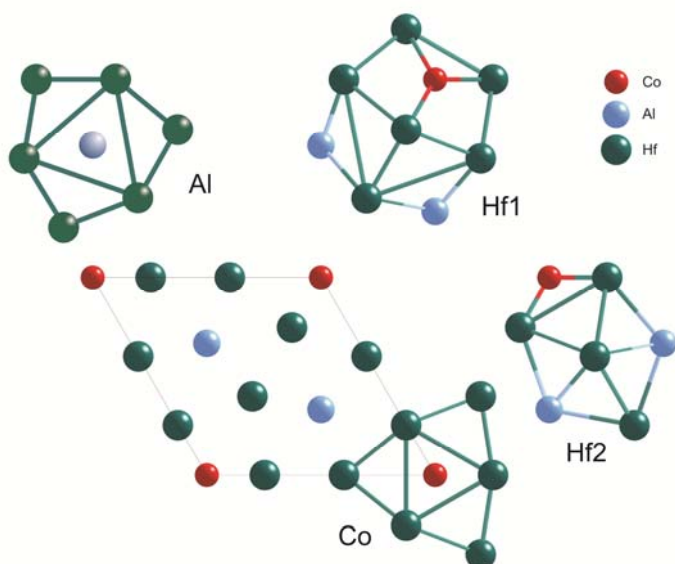
Атом	$B_{11}, \text{Å}^2$	$B_{22}, \text{Å}^2$	$B_{33}, \text{Å}^2$	$B_{12}, \text{Å}^2$	$B_{13}, \text{Å}^2$	$B_{23}, \text{Å}^2$
Hf1	0,40(6)	0,50(8)	0,35(9)	$1/2 B_{22}$	0	0
Hf2	0,61(6)	0,62(8)	1,35(9)	$1/2 B_{22}$	0	0

* Анізотропні параметри зміщення уточнено лише для атомів Hf, тоді як для атомів Co та Al уточнено ізотропні параметри зміщення.

Таблиця 4

Міжатомні віддалі (δ) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки Hf_6CoAl_2

Атоми		δ , Å	КЧ	Атоми		δ , Å	КЧ
Hf1	2 Co	2,5820(5)	14	Hf2	4 Al	2,9063(6)	13
	2 Al	2,9691(6)			1 Co	3,1250(7)	
	2 Hf2	3,1767(8)			2 Hf1	3,1767(8)	
	4 Hf2	3,1979(8)			4 Hf1	3,1979(8)	
	2 Hf1	3,3004(3)			2 Hf2	3,3004(3)	
	2 Hf1	3,4396(8)					
Co	6 Hf1	2,5820(5)	9	Al	6 Hf2	2,9063(6)	9
	3 Hf2	3,1250(7)			3 Hf1	2,9691(6)	

Рис. 2. Проекція структури сполуки Hf_6CoAl_2 та координаційних многогранників атомів на площину xy

Структурний тип $\beta_1\text{-K}_2\text{UF}_6$ є, серед низки інших, надструктурою другого роду до структурного типу Fe_2P . Структуру Fe_2P можна розглядати як побудовану з нескінченних колон тригональних призм PFe_6 , які мають спільні трикутні грані. Частина цих колон з'єднана між собою через загальні ребра, формуючи тривимірний каркас, у каналах якого міститься решта ізольованих колон. У структурі Fe_2P атоми займають чотири незалежні кристалографічні положення, а саме – тетраедрично координоване положення (ПСТ $3g$), тетрагонально-пірамідально координоване положення (ПСТ $2f$), а також положення, яке центрує тригональні призми у з'єднаних колонах (ПСТ $2d$), та положення, яке центрує тригональні призми в ізольованих колонах (ПСТ $1a$). Стосовно структури сполуки Hf_6CoAl_2 зазначимо, що в координаційну сферу атома положення Hf1 – 14-вершинника складу $\text{Hf}_{10}\text{Co}_2\text{Al}_2$ – входять тетраедри Co_2Al_2 , а складовою частиною 13-вершинника Hf_5CoAl_4 навколо

атома положення Hf2 є тетрагональна піраміда CoAl_4 . Координаційними многогранниками атомів Co та Al є тригональні призми з трьома додатковими атомами навпроти прямокутних граней, які сформовані винятково з атомів Hf. Розподіл атомів по правильних системах точок просторової групи $P-62m$ в структурному типі Fe_2P та його надструктурах наведено в табл. 5 [7].

Таблиця 5

Розподіл атомів по правильних системах точок просторової групи $P-62m$ в структурному типі Fe_2P та його надструктурах

Структурний тип	ПСТ			
	3g	3f	2d	1a
Fe_2P	Fe	Fe	P	P
ZrNiAl	Al	Zr	Ni	Ni
$\beta_1\text{-K}_2\text{UF}_6$ (Hf ₆ CoAl ₂)	F (Hf)	F (Hf)	K (Al)	U (Co)
Lu_3CoGa_5	Ga	Lu	Ga	Co
$\text{Zr}_2\text{Cu}_4\text{Si}_2$	Cu	Zr	Si	Cu
$\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$	Al	Y	Ge	Ni

Роботу виконано в рамках держбюджетної теми № 0112U001279 та проекту № НХ-010312 “Пошук нових структурних типів”.

1. Марків В.Я., Бурнашова В.В. Нові потрібні сполуки в системах {Sc, Ti, Zr, Hf}–{V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}–{Al, Ga} // Доп. АН УРСР. Сер. А. 1969. № 5. С. 463–464.
2. Крип'якевич П.І., Бурнашова В.В., Марків В.Я. Кристалічна структура сполук Zr_6FeAl_2 , Zr_6CoAl_2 і Zr_6NiAl_2 // Доп. АН УРСР. Сер. А. 1970. № 9. С. 828–831.
3. Yanson T.I., Manyako M.B., Bodak O.I. et al. Crystal structure of zirconium iron aluminide, Zr_6FeAl_2 // Z. Kristallogr. NCS. 1997. Vol. 212. P. 504.
4. Akselrud L.G., Zavalii P.Yu., Grin Yu.N. et al. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // Mater. Sci. Forum. 1993. Vol. 133–136. P. 335–340.
5. Okamoto H. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys Okamoto H. – Materials Park (OH): American Society for Metals, 2000. 828 p.
6. Brunton G. Refinement of the crystal structure of $\beta_1\text{-K}_2\text{UF}_6$ // Acta Crystallogr. 1969. Vol. B25. P. 2163–2164.
7. Parthé E., Gelato L., Chabot B. et al. TYPIC. Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types. Heidelberg: Springer-Verlag, 1993. Vol. 1–4. 1596 p.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPOUND Hf_6CoAl_2

M. Manyako

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: mykola.manyako@gmail.com*

Complete crystal structure determination for the compound Hf_6CoAl_2 was performed based on X-ray powder diffraction data: structure type $\beta_1\text{-K}_2\text{UF}_6$, space group $P\text{-}62m$, $a = 7.8253(5)$, $c = 3.3004(2)$ Å.

Key words: crystal structure, hafnium, cobalt, aluminium.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ Hf_6CoAl_2

М. Маняко

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: mykola.manyako@gmail.com*

Рентгеновским методом порошка определено кристаллографические параметры соединения Hf_6CoAl_2 (структурный тип $\beta_1\text{-K}_2\text{UF}_6$, пространственная группа $P\text{-}62m$, $a = 7,8253(5)$, $c = 3,3004(2)$ Å).

Ключевые слова: кристаллическая структура, Гафний, Кобальт, Алюминий.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012