

УДК 548.736.4

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕРНАРНОЇ СПОЛУКИ $Ta_5GaSn_3$

І. Токайчук, Я. Токайчук, Р. Гладішевський

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

Рентгенівським дифракційним методом порошку визначено кристалічну структуру нової тернарної сполуки  $Ta_5GaSn_3$  (структурний тип  $Hf_5CuSn_3$ , символ Пірсона  $hP18$ , просторова група  $P6_3/mct$ ,  $a = 8,4719(11)$ ,  $c = 5,7423(10)$  Å,  $V = 356,93(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R_B = 0,0596$ ,  $R_F = 0,0512$ ).

*Ключові слова:* Тантал, Галій, Станум, тернарна сполука, рентгенівський дифракційний метод порошку, кристалічна структура.

У системах  $T-Ga-\{Sn,Sb\}$  ( $T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$ ) сьогодні відомо про існування трьох тернарних фаз з гексагональною структурою типу  $Hf_5CuSn_3$  (символ Пірсона  $hP18$ , просторова група  $P6_3/mct$ ,  $a = 8,527$ ,  $c = 5,822$  Å [1]) у системах  $Zr-Ga-Sn$ ,  $Hf-Ga-Sn$  та  $Hf-Ga-Sb$ . Для  $Zr$ -вмісної фази у літературі повідомлено про визначення її кристалічної структури для складу  $Zr_5GaSn_3$  ( $a = 8,6599$ ,  $c = 5,8794$  Å [2]). Структурний тип  $Hf_5CuSn_3$  є тернарною впорядкованою похідною структурного типу  $Ti_5Ga_4$  [3]). У системі  $Hf-Ga-Sn$  структурний тип  $Hf_5CuSn_3$  реалізується для кінцевого складу твердого розчину включення атомів Галію у структуру бінарної сполуки  $Hf_5Sn_3$  (структурний тип  $Mn_5Si_3$ , символ Пірсона  $hP16$ , просторова група  $P6_3/mct$ ,  $a = 8,36562$ ,  $c = 5,70775$  Å [4]) –  $Hf_5GaSn_3$  ( $a = 8,5564$ ,  $c = 5,7859$  Å [4]), а в системі  $Hf-Ga-Sb$  – для індивідуальної тернарної сполуки  $Hf_5GaSb_3$  ( $a = 8,4747$ ,  $c = 5,7190$  Å [5]). Під час пошуку ізоструктурних сполук у системі  $Ta-Ga-Sn$  за складу  $Ta_5GaSn_3$  знайдено нову тернарну сполуку і рентгенівським дифракційним методом порошку визначено її кристалічну структуру.

Зразок складу  $Ta_{55,6}Ga_{11,1}Sn_{33,3}$  синтезували методом електродугового сплавлення чистих металів (вміст основного компонента  $Ta \geq 99,9$  мас. %,  $Ga \geq 99,99$  мас. %,  $Sn \geq 99,99$  мас. %) в атмосфері аргону на водоохолоджуваному мідному поді електродугової печі, оснащеної вольфрамовим електродом. Для очищення атмосфери як гетер використали пористий титан. Сплав гомогенізували у вакуумованій кварцовій ампулі при 600 °C протягом 720 год, потім загартували в холодній воді. Після сплавлення, а також після розбивання ампули зразок перевіряли на втрату маси, яка не перевищила 1 %. Сплав, розтертий у порошок, піддали рентгенофазовому та рентгеноструктурному аналізу з використанням масиву дифракційних даних, отриманих на дифрактометрі ДРОН-2.0 М (проміння  $Fe K\alpha$ ) та за допомогою комплексу програм FullProf Suite [6]. Уточнення профільних та кристалографічних параметрів виконано методом Рітвельда. Умови експерименту та результати уточнення структури сполуки  $Ta_5GaSn_3$  наведено в табл. 1.

Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка складу  $Ta_{55,6}Ga_{11,1}Sn_{33,3}$  зображені на рис. 1. Зразок, окрім основної фази  $Ta_5GaSn_3$  (67,9(3) мас. %), містив тернарну фазу  $Ta_5Ga_{0,72}Sn_{2,28}$  (32,1(2) мас. %), структура якої належить до типу  $Nb_5SiSn_2$  (символ Пірсона  $tI32$ , просторова група  $I4/mcm$ ,  $a = 10,8841(16)$ ,  $c = 5,5132(9)$  Å). Про існування цієї фази за складу  $Ta_5Ga_2Sn$  ( $a = 10,3540$ ,  $c = 5,1795$  Å) повідомлено у праці [7].

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі  $Ta_5GaSn_3$  наведено в табл. 2, міжатомні віддалі та координаційні числа атомів – у табл. 3.

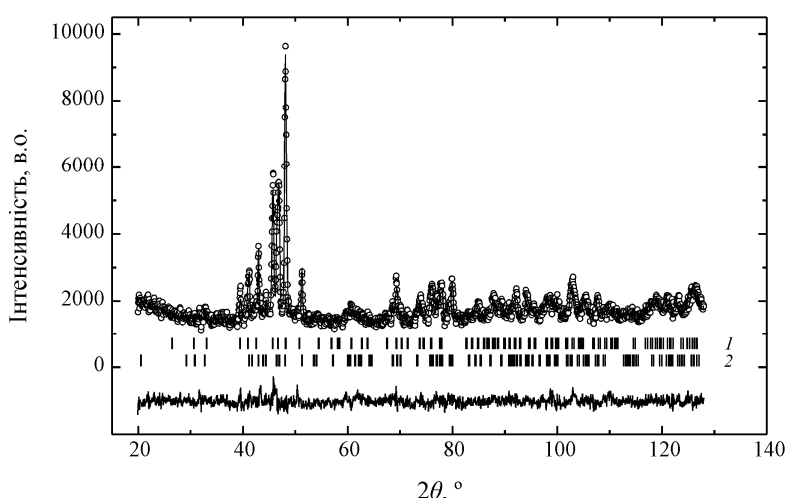


Рис. 1. Експериментальна (кільця), розрахована (лінія) та різницева між експериментальною і розрахованою (знизу) дифрактограми зразка складу  $Ta_{55,6}Ga_{11,1}Sn_{33,3}$  (проміння  $Fe K\alpha$ ). Вертикальні риси відображають положення відбить сполук  $Ta_5GaSn_3$  (67,9(3) мас. %) (1) та  $Ta_5Ga_{0,72}Sn_{2,28}$  (32,1(2) мас. %) (2)

Атоми Ta у структурі сполуки  $Ta_5GaSn_3$  розміщені в двох правильних системах точок ( $6g$  та  $4d$ ), а атоми  $p$ -елементів – у двох інших ( $Ga$  – у положенні  $2b$ ,  $Sn$  – у положенні  $6g$ ). Вміст елементарної комірки та координаційні многогранники атомів зображено на рис. 2. Атоми Ta1 координовані 11 атомами, які утворюють дефектний антикубооктаедр  $Ta1Ga_2Sn_5Ta_4$ , що також можна розглядати як пентагональну біпіраміду складу  $Ga_2Sn_5$  з чотирма додатковими атомами Ta або як тришпаквову тригональну призму складу  $Sn_5Ta_4$  з двома додатковими атомами Ga. Поліедрами навколо атомів Ta2 та Ga є многогранники Франка–Каспера, які складаються з 14 атомів,  $Ta2Sn_6Ta_8$  та  $GaTa_6Sn_6Ga_2$ , відповідно. Многогранник  $Ta2Sn_6Ta_8$  є деформованою гексагональною призмою складу  $Sn_6Ta_6$  з двома атомами Ta навпроти базових граней. Його також можна розглядати як комбінацію куба складу  $Ta_8$  та октаедра складу  $Sn_6$ . Многогранник  $GaTa_6Sn_6Ga_2$  є деформованим ромбододекаедром, що утворений кубом складу  $Sn_6Ga_2$  та октаедром складу  $Ta_6$ . Атоми Sn координовані дев'ятьма атомами Ta, двома атомами Ga та двома атомами Sn, які формують 13-вершинник Франка–Каспера  $SnTa_9Ga_2Sn_2$  – деформований антикубооктаедр з одним додатковим атомом. Атоми Ta навколо атомів Sn формують тришпаквові тригональні призми.

Таблиця 1

Умови експерименту та результати уточнення структури сполуки  $Ta_5GaSn_3$ 

Структурний тип		$Hf_5CuSn_3$
Символ Пірсона		$hP18$
Просторова група		$P6_3/mct$
Параметри елементарної комірки	$a, \text{Å}$	8,4719(11)
	$c, \text{Å}$	5,7423(10)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$		356,93(9)
Кількість формульних одиниць, $Z$		2
Густина $D_x, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$		12,380
Параметр текстури $G$ [напрям]		0,984(9) [001]
Дифрактометр		ДРОН-2.0 М
Проміння		Fe $K\alpha$
Метод сканування		$\theta/2\theta$
Інтервал $2\theta$ , град		20-130
Крок сканування, град		0,05
Час сканування в точці, с		3
Параметри профілю	$U$	0,4680(6)
	$V$	-0,1401(10)
	$W$	0,1683(7)
Параметр змішування	$\eta$	0,1905(6)
Кількість уточнюваних параметрів		29 (з них 16 – для фази $Ta_5GaSn_3$ )
Фактори достовірності	$R_B$	0,0596
	$R_F$	0,0512
	$R_p$	0,0657
	$R_{wp}$	0,0896
	$\chi^2$	2,1
	$S$	2,3

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі  $Ta_5GaSn_3$ 

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{ізо}}, \text{Å}^2$
Ta1	6g	0,2654(9)	0	1/4	0,41(9)
Ta2	4d	1/3	2/3	0	0,41(9)
Ga	2b	0	0	0	0,93(8)
Sn	6g	0,6067(9)	0	1/4	0,57(8)

Октаедри  $TaSn_6$  сполучені ребрами та гранями, що утворюють уздовж кристалографічного напрямку [001] канали, у яких розміщені октаедри  $GaTa_6$  (рис. 3). Октаедри  $GaTa_6$  з'єднані між собою гранями й утворюють колони. Зазначимо, що атоми  $d$ -елемента (Ta) центрують октаедри, утворені атомами  $p$ -елемента (Sn), а атоми  $p$ -елемента (Ga) центрують октаедри, утворені атомами  $d$ -елемента (Ta).

Найкоротші віддалі в структурі простежено між атомами Ta1 – Ga (2,668(6) Å) – від центра до вершин октаедра  $GaTa_6$ . Ця віддаль добре узгоджується з відповідними віддальми Ta–Ga в бінарних галідах танталу. Дещо довші віддалі є між однойменними атомами Ta2 – Ta2 і Ga – Ga (2,8711(5) Å). Це віддалі між атомами, які розміщені в центрах октаедрів, що утворюють колони вздовж напрямку [001].

Таблиця 3

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі сполуки  $Ta_5GaSn_3$

Атоми		$\delta, \text{Å}$	КЧ
Ta1	- 2 Ga	2,668(6)	11
	- 1 Sn	2,891(15)	
	- 2 Sn	2,944(3)	
	- 2 Sn	3,069(5)	
	- 4 Ta2	3,463(4)	
Ta2	- 2 Ta2	2,8711(5)	14
	- 6 Sn	2,976(4)	
	- 6 Ta1	3,463(4)	
Sn	- 1 Ta1	2,891(15)	13
	- 2 Ta1	2,944(3)	
	- 4 Ta2	2,976(4)	
	- 2 Ta1	3,069(5)	
	- 2 Sn	3,393(10)	
	- 2 Ga	3,628(6)	
Ga	- 6 Ta1	2,668(6)	14
	- 2 Ga	2,8711(5)	
	- 6 Sn	3,628(6)	

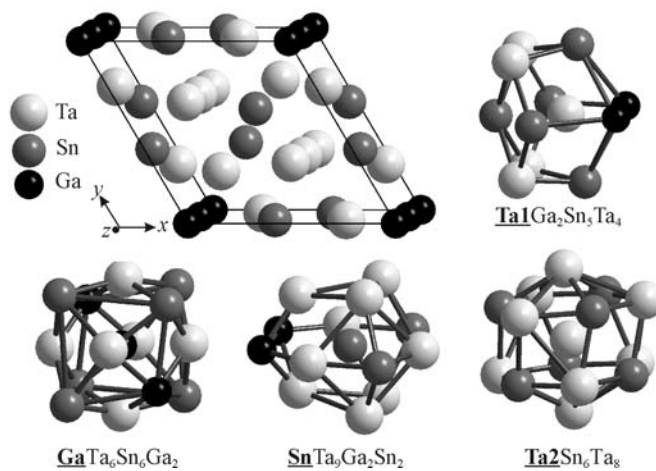


Рис. 2. Елементарна комірка структури сполуки  $Ta_5GaSn_3$  та координаційні многогранники атомів

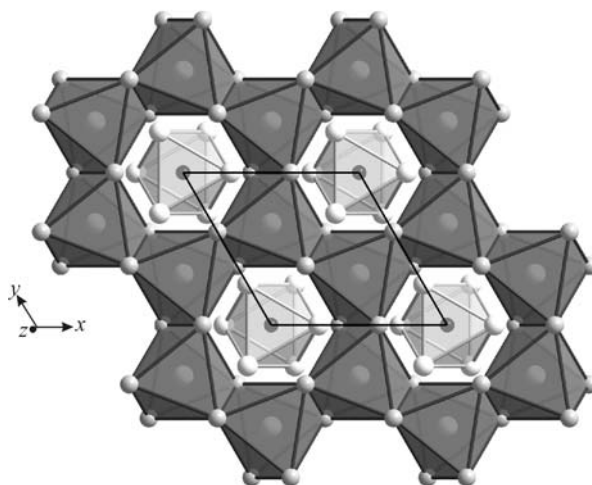


Рис. 3. Проекція структури сполуки  $Ta_5GaSn_3$  вздовж напрямку [001].  
Октаедри  $TaSn_6$  – темні,  $GaTa_6$  – світлі

1. Rieger W., Nowotny H., Benesovsky F. Phasen mit oktaedrischen Bauelementen des Übergangsmetalls // Monatsh. Chem. 1965. Bd. 96. S. 232–241.
2. Kwon K., Corbett J.D. Chemistry in polar intermetallic compounds. The interstitial chemistry of zirconium–tin ( $Zr_5Sn_3$ ) // Chem. Mater. 1992. Vol. 4. P. 1348–1355.
3. Pötzschke M., Schubert K. Zum Aufbau einiger zu  $T^4-B^3$  homologer und quasihomologer Systeme. I. Die Systeme Titan–Gallium, Zirkonium–Gallium und Hafnium–Gallium // Z. Metallkd. 1962. Bd. 53. S. 474–488.
4. Voznyak I., Tokaychuk Ya., Hlukhyy V. et al. Interstitial solid solution  $Hf_5Ga_xSn_3$  ( $x = 0-1$ ) // J. Alloys Compd. 2012. Vol. 512. P. 246–251.
5. Tokaychuk I., Tokaychuk Ya., Gladyshevskii R. Ternary compounds in the system Hf–Ga–Sb // Coll. Abs. 18 Int. Conf. Solid Compd. Transition Elem., Lisbon, 2012. P. 101.
6. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter 2001. Vol. 26. P. 12–19.
7. Ye J., Horiuchi H., Shishido T. et al. Structure of  $Ta_5SnGa_2$  // Acta Crystallogr. C. 1990. Vol. 46. P. 1193–1195.

## CRYSTAL STRUCTURE OF THE TERNARY COMPOUND Ta<sub>5</sub>GaSn<sub>3</sub>

I. Tokaychuk, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii

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

The crystal structure of the new ternary compound Ta<sub>5</sub>GaSn<sub>3</sub> (structure type Hf<sub>5</sub>CuSn<sub>3</sub>, Pearson symbol *hP18*, space group *P6<sub>3</sub>/mcm*,  $a = 8.4719(11)$ ,  $c = 5.7423(10)$  Å,  $V = 356.93(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R_B = 0.0596$ ,  $R_F = 0.0512$ ) was determined by means of X-ray powder diffraction.

*Key words:* tantalum, gallium, tin, ternary compound, X-ray powder diffraction method, crystal structure.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРОЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ Ta<sub>5</sub>GaSn<sub>3</sub>

И. Токайчук, Я. Токайчук, Р. Гладышевский

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

Рентгеновским дифракционным методом порошка определено кристаллическую структуру нового тройного соединения Ta<sub>5</sub>GaSn<sub>3</sub> (структурный тип Hf<sub>5</sub>CuSn<sub>3</sub>, символ Пирсона *hP18*, пространственная группа *P6<sub>3</sub>/mcm*,  $a = 8,4719(11)$ ,  $c = 5,7423(10)$  Å,  $V = 356,93(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R_B = 0,0596$ ,  $R_F = 0,0512$ ).

*Ключевые слова:* тантал, галлий, олово, тройное соединение, рентгеновский дифракционный метод порошка, кристаллическая структура.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012