

УДК 548.736.4

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $Du_{0,67}Tm_{0,33}Ge_{1,85}$

В. Воротняк, З. Шпирка, В. Павлюк, Р. Серкіз

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
буль. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

Методом монокристалу досліджено кристалічну структуру тернарного германіду $Du_{0,67}Tm_{0,33}Ge_{1,85}$: структурний тип $DuGe_{1,85}$, символ Пірсона $oS12$, просторова група $Cmc2_1$, $a = 4,0868(1)$, $b = 29,6894(6)$, $c = 3,9113(1)$ Å, $V = 474,58(2)$ Å³.

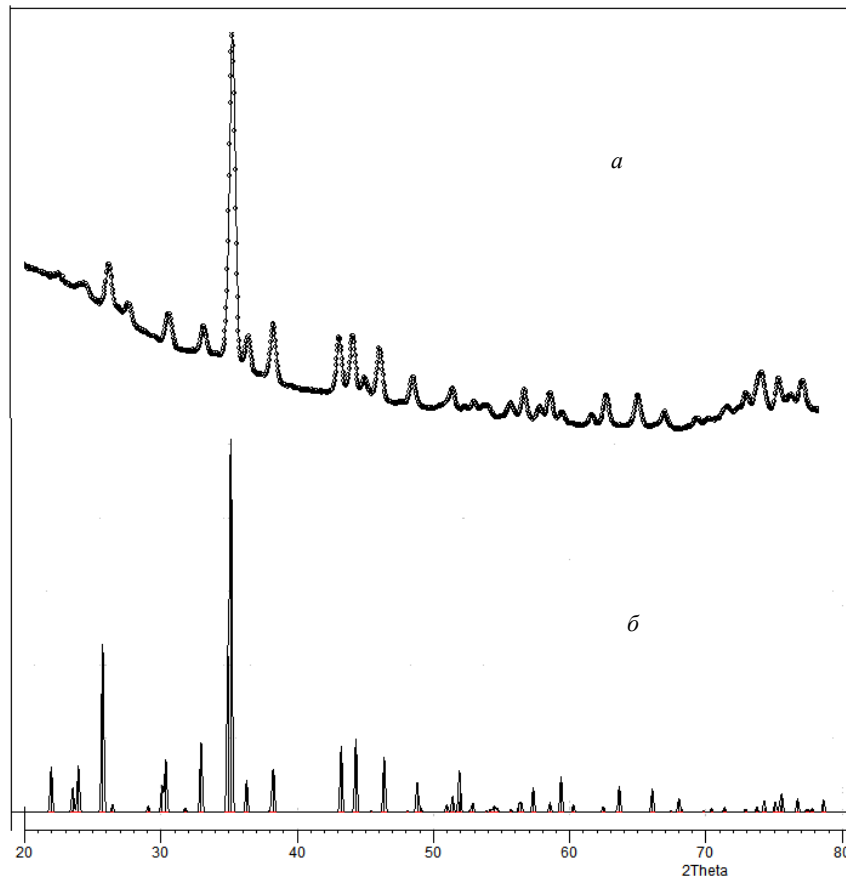
Ключові слова: рідкісноземельні метали, інтерметаліди, синтез, рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура.

У літературі [1,2] є відомості про існування тернарних сполук у потрійних системах $R-R'-Ge$, де R і R' – рідкісноземельний метал церієвої або ітрієвої підгрупи, які утворюються на розрізах $RGe_2-R'Ge_2$. Сполуки зі структурою типу $DuGe_{1,85}$ виявлені в системах $\{Sm, Du\}-Lu-Ge$ [3, 4], а в системі $Du-Ho-Ge$ існує сполука, що належить до спорідненого структурного типу $Sm_4Co_{1-x}Ge_7$ [5].

Під час дослідження фазових рівноваг у системі $Du-Tm-Ge$ автори [6] виявили існування нової тернарної сполуки $Du_{0,5}Tm_{0,5}Ge_2$. Ми виконали повне структурне дослідження цієї сполуки рентгенівським методом монокристалу, результати якого наведено нижче.

Зразок для дослідження масою 1 г синтезували методом електродугового плавлення шихти з компактних металів високої чистоти з вмістом основного компонента не менше 0,997 масової частки в атмосфері очищеного аргону (99,998 об. % Ar) під тиском 0,5 атм. Як гетер використовували губчастий титан. Втрати під час плавлення не перевищували 1 мас. % від маси вихідної шихти. Одержаний зразок відпалювали у вакуумованій кварцовій ампулі за температури 600 °C впродовж 720 год.

Монокристал правильної форми відібрали зі зразка складу $Du_{16}Tm_{18}Ge_{66}$. Дослідження методами Лауе та Вейссенберга підтвердили належність його структури до ромбічної сингонії. Масив рентгенівських дифракційних даних отримали за кімнатної температури на автоматичному монокристалічному дифрактометрі XCALIBUR (MoK $_{\alpha}$ -випромінювання, графітовий монохроматор, ω -метод сканування). Структуру визначили прямими методами в просторовій групі $Cmc2_1$ з використанням комплексу програм SHELX-97 [7]. Теоретична та експериментальна дифрактограми сполуки $Du_{0,67}Tm_{0,33}Ge_{1,85}$ показані на рис. 1. Умови експерименту та результати уточнення структури сполуки наведено в табл. 1.

Рис. 1. Експериментальна (а) та теоретична (б) дифрактограми сполуки $Dy_{0,67}Tm_{0,33}Ge_{1,85}$

Таблиця 1

Умови експерименту та результати уточнення структури сполуки
сполуки $Dy_{0,67}Tm_{0,33}Ge_{1,85}$

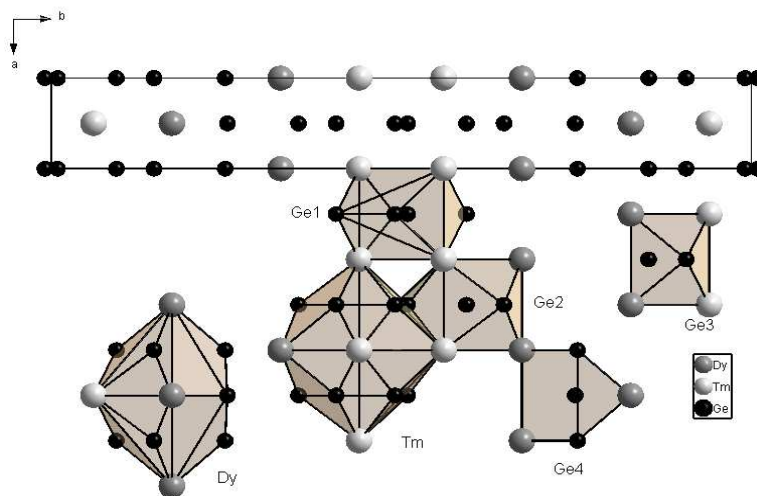
Символ Пірсона	<i>oS12</i>
Просторова група	<i>Cmc2₁</i>
Структурний тип	$DyGe_{1,85}$
Параметри комірки, Å	$a = 4,0868(1)$ $b = 29,6894(6)$ $c = 3,9113(1)$
Об'єм, Å ³	474,58(2)
Густина D_x , г/см ³	8,38113
Метод сканування	ω
Тип уточнення	SHELX-97
Випромінювання та довжина хвилі, Å	MoK_{α} , 0,71073
R_1	0,0762
Кількість рефлексів	356

Результати обчислення та уточнення кристалічної структури сполуки $\text{Dy}_{0,67}\text{Tm}_{0,33}\text{Ge}_{1,85}$ засвідчили, що вона належить до структурного типу $\text{DyGe}_{1,85}$: положення атомів диспрозію 4(a) займають атоми Dy та статистична суміш Tm і Dy, а положення 4(a) зайняті атомами германію, як і в структурі $\text{DyGe}_{1,85}$. Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів і коефіцієнти заповнення позицій (КЗП) у структурі сполуки $\text{Dy}_{0,67}\text{Tm}_{0,33}\text{Ge}_{1,85}$ наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Координати, ізотропні параметри теплового коливання атомів і коефіцієнти заповнення позицій у структурі сполуки $\text{Dy}_{0,67}\text{Tm}_{0,33}\text{Ge}_{1,85}$						
Атоми	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}}, \text{Å}^2$
Dy	4a	1,00	0	0,32770(5)	0,5075(5)	0,0010(11)
Tm, Dy	4a	0,67–Tm, 0,36–Dy	0	0,43968(6)	0,0063(9)	0,0011(11)
Ge1	4a	0,70	0	0,00903(18)	0,093(3)	0,0014(15)
Ge2	4a	1,00	0	0,09308(13)	0,011(2)	0,0016(13)
Ge3	4a	1,00	0	0,14677(12)	0,499(2)	0,0016(13)
Ge4	4a	1,00	0	0,24840(13)	0,002(3)	0,0015(13)

Проекція структури сполуки $\text{Dy}_{0,67}\text{Tm}_{0,33}\text{Ge}_{1,85}$ на площину YZ та КБ атомів зображена на рис. 2.

Рис. 2. Проекція структури сполуки $\text{Dy}_{0,67}\text{Tm}_{0,33}\text{Ge}_{1,85}$ на площину YZ та КБ атомів

Координаційні багатогранники атомів РЗМ – 16- і 20-вершинники, а КБ атомів германію – восьмивершинник (КЧ 8), який є дефектною похідною від деформованого кубооктаедра, чи злегка деформовані тригональні призми (КЧ 8–9) із додатковими атомами проти бічних граней.

Міжатомні віддалі та координаційні числа для атомів у структурі сполуки $\text{Dy}_{0,67}\text{Tm}_{0,33}\text{Ge}_{1,85}$ наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Міжатомні віддалі (δ) та координаційні числа в структурі сполуки $Du_{0,67}Tm_{0,33}Ge_{1,85}$

Атом 1	Атом 2	δ , Å	КЧ
R^*	2Ge1	2,921(4)	20
	2Ge2	2,980(6)	
	2Ge2	3,002(6)	
	2Ge1	3,018(8)	
	2Ge3	3,281(3)	
	2Ge1	3,429(9)	
	Dy	3,855(2)	
	Dy	3,859(2)	
	2R	3,911(3)	
	2R	4,081(3)	
Dy	2Ge3	2,906(6)	16
	2Ge3	2,950(6)	
	Ge4	3,048(8)	
	2Ge4	3,046(3)	
	Ge4	3,073(9)	
	2Ge2	3,116(3)	
	R	3,855(2)	
	R	3,859(2)	
	2Dy	3,911(3)	
2Dy	4,087(1)		
Ge1	2Ge1	2,028(3)	9
	Ge2	2,516(7)	
	2R	2,921(4)	
	2R	3,018(8)	
	2R	3,429(8)	
Ge2	Ge3	2,488(7)	9
	Ge3	2,558(7)	
	Ge1	2,516(7)	
	2R	2,980(6)	
	2R	3,002(6)	
	2R	3,116(3)	
Ge3	Ge2	2,488(7)	8
	Ge2	2,558(7)	
	2Dy	2,906(6)	
	2R	3,281(3)	
Ge4	4Ge4	2,830(3)	8
	2Dy	3,046(3)	
	Dy	3,048(9)	
	Dy	3,073(9)	

* $R = (0,67 Tm + 0,33 Dy)$.

Значення розрахованих міжатомних віддалей узгоджуються з сумами радіусів атомів відповідних компонентів: $r_{Dy} = 1,773$ Å, $r_{Tm} = 1,74$ Å, $r_{Ge} = 1,39$ Å [8]. Максимальне зменшення віддалей у структурі сполуки $Du_{0,67}Tm_{0,33}Ge_{1,85}$ простежено між атомами Ge1 та Ge1, що, очевидно, можна пояснити часткою ковалентного зв'язку в цій сполуці.

Для визначення якісного і кількісного складу сплаву $Du_{16}Tm_{18}Ge_{66}$ ми дослідили мікроструктуру цього сплаву з використанням растрового електронного мікроскопа РЭММА-102-2. Під час проведення експерименту важливим було, щоб зразок добре проводив електричний струм (накопичення заряду на зразку негативно впливає на якість дослід). Для цього поверхню непровідного полімеру, який використовували як тримач, попередньо покривали тонким шаром графіту.

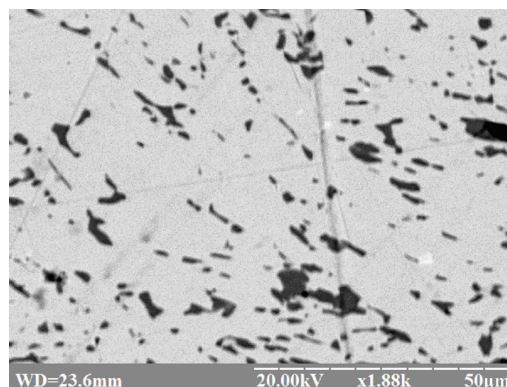


Рис. 3. Фото мікроструктури сплаву складу $Du_{16}Tm_{18}Ge_{66}$ (основна сіра фаза: Du – 23,863 ат. %, Tm – 11,730 ат. %, Ge – 60,329 ат. %; темна фаза: Du – 2,521 ат. %, Tm – 1,511 ат. %, Ge – 92,560 ат. %).

Унаслідок експерименту отримали топографічне зображення поверхні, що було корисним у ході виявлення різноманітних дефектів (подряпин, тріщин тощо). Точність визначення фаз становить 0,1–0,15 ат. %. Результати дослідження мікроструктури засвідчують, що сплав складу $Du_{16}Tm_{18}Ge_{66}$ є однофазовим (основна сіра фаза) з незначною кількістю германію (темні плями). Уточнений склад (Du – 23,863, Tm – 11,730, Ge – 60,329 ат. %) досить добре корелює з результатами рентгеноструктурного аналізу. Фото мікроструктури сплаву складу $Du_{16}Tm_{18}Ge_{66}$ зображено на рис. 3.

1. Gladyshevskii E.I., Bodak O.I., Pecharsky V.K. Phase Equilibria and Crystal Chemistry in Ternary Rare-Earth Systems with Metallic Elements // Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earth / Eds. K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring. Amsterdam: Elsevier, 1990. Vol. 13. Ch. 88. P. 1–190.
2. Шпирка З.М. Структурні особливості тернарних германідів на перерізах RGe_2 – $R'Ge_2$ // XVIII укр. конф. з неорган. хімії. X., 2011. С. 210.
3. Shpyrka Z.M., Bodak O.I., Mokra I.R., Pecharskij V.K. Crystal structure of the of $Sm_{0,625}Lu_{0,375}Ge_{1,85}$ compound // VI Intern. Conf. on Crystal Chemistry of intermetall. Comp. Lviv, 1995. P. 94.
4. Шпирка З.М., Павлюк В.В., Березюк Д.О., Стародуб П.К. Кристалічна структура сполуки $Du_{0,6}Lu_{0,4}Ge_2$ // XII наук. конф. “Львівські хімічні читання-2009”. Львів, 2009. С. H58.
5. Шпирка З.М., Бодак О.І., Стародуб П.К. Кристалічна структура сполуки $Du_{0,5}Ho_{0,5}Ge_{1,75}$ // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2002. Вип. 41. С. 80–82.

6. Драб Л. І., Шпирка З. М. Дослідження перетинів $DyGe_2-RGe_2$, де $R = Y, Gd, Tb, Ho, Er, Tm$ та Lu при 870 К // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2008. Вип. 49. Ч. 1. С. 98–102.
7. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for crystal structure refinement.-University of Göttingen, Germany, 1997
8. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993.

CRYSTAL STRUCTURE OF $Dy_{0.67}Tm_{0.33}Ge_{1.85}$ COMPOUND

V. Vorotnyak, Z. Shpyrka, V. Pavlyuk, R. Serkiz

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

The crystal structure of the ternary germanide $Dy_{0.67}Tm_{0.33}Ge_{1.85}$ was established by means of X-ray single crystal diffraction: structure type $DyGe_{1.85}$, Pearson symbol $oS12$, space group $Cmc2_1$, $a = 4.0868(1)$, $b = 29.6894(6)$, $c = 3.9113(1)$ Å, $V = 474.58(2)$ Å³.

Key words: rare-earth metals, germanides, intermetallic compounds, synthesis, X-ray structural analysis, crystal structure.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ $Dy_{0.67}Tm_{0.33}Ge_{1.85}$

В. Воротняк, З. Шпирка, В. Павлюк, Р. Серкиз

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

Методом монокристалла исследовано кристаллическую структуру тернарного германида $Dy_{0.67}Tm_{0.33}Ge_{1.85}$: структурный тип $DyGe_{1.85}$, символ Пирсона $oS12$, пространственная группа $Cmc2_1$, $a = 4,0868(1)$, $b = 29,6894(6)$, $c = 3,9113(1)$ Å, $V = 474,58(2)$ Å³.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, германиды, интерметаллические соединения, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура.

Стаття надійшла до редколегії 20.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011