

УДК 548.736.4

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,5}\text{Sb}_{1,5}$

І. Возняк, Я. Токайчук, Р. Гладішевський

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

Рентгенівським дифракційним методом порошку визначено кристалічну структуру нової тернарної сполуки $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,51(2)}\text{Sb}_{1,49(2)}$ (структурний тип Nb_5SiSn_2 , надструктура впорядкування до типу W_5Si_3 , символ Пірсона $tI32$, просторова група $I4/mcm$, $a = 10,84972(15)$, $c = 5,50154(8)$ Å). Для структури сполуки характерне статистичне розміщення атомів галію та стибію в обох правильних системах точок атомів p -елементів. Однак простежується тенденція до впорядкування атомів p -елементів: положення $8h$ зайняте переважно атомами стибію, тоді як положення $4a$ – атомами галію.

Ключові слова: гафній, галій, стибій, тернарна сполука, рентгенівський метод порошку, кристалічна структура.

Сполуки структурного типу W_5Si_3 [1] утворюються досить часто під час взаємодії d -елементів групи IV періодичної системи (Ti, Zr, Hf) з p -елементами груп III (Al, Ga, In), IV (Ge, Sn, Pb), і, найчастіше, з елементом групи V періодичної системи Sb. Зокрема, знайдено ізоструктурні сполуки в рядах тернарних антимонідів Zr–{Al, Ga, Ge, Si}–Sb [2], Hf–{Si, Ge}–Sb [3], Ti–{Al, Ga, In, Si, Ge}–Sb [4,5]. Виконане нами дослідження фазових рівноваг у системі Hf–Ga–Sb при 600 °C засвідчило утворення на ізоконцентраті 62,5 ат.% Hf нової тернарної фази зі структурою типу W_5Si_3 або її похідною.

Зразки для дослідження синтезували з чистих металів (вміст основного компонента Hf $\geq 99,9$ мас.%, Ga $\geq 99,99$ мас.%, Sb $\geq 99,99$ мас.%) в атмосфері аргону на водоохолоджуваному мідному поді електродугової печі, оснащеної вольфрамовим електродом. Для очищення газової атмосфери як гетер використали пористий титан. Сплави загортали в танталову фольгу для запобігання контактуванню зразків між собою, гомогенізували у вакуумованих кварцових ампулах при 600 °C протягом 720 год, після чого загартували у холодній воді. Після сплавляння, а також після розбивання ампули зразки перевіряли на втрату маси, яка в середньому не перевищувала 1 %. Сплави, розтерті в порошок, були піддані рентгенофазовому та рентгеноструктурному аналізу з використанням даних, отриманих на дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміння FeK_{α}) та Stoe Stadi P (проміння $\text{CuK}_{\alpha 1}$), відповідно, та комплексу програм FullProf Suite [6]. Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних і результати уточнення структури тернарної сполуки наведено в табл. 1. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка складу $\text{Hf}_{62,5}\text{Ga}_{18,5}\text{Sb}_{19,0}$ показані на рис. 1. Зразок, крім основної фази $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,5}\text{Sb}_{1,5}$, містить незначну кількість (2,95(5) мас.%) бінарної фази Hf_5Ga_3 (структурний тип Mn_5Si_3 , символ Пірсона $hP16$, просторова група $P6_3/mcm$, $a = 8,1222(3)$, $c = 5,6336(3)$ Å).

Таблиця 1

Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення структури тернарної сполуки $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,5}\text{Sb}_{1,5}$

Склад зразка		$\text{Hf}_{62,5}\text{Ga}_{18,5}\text{Sb}_{19,0}$
Уточнений склад сполуки		$\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,51(2)}\text{Sb}_{1,49(2)}$
Структурний тип		Nb_5SiSn_2
Символ Пірсона		$tI32$
Просторова група		$I4/mcm$
Параметри комірки:	$a, \text{Å}$	10,84972(15)
	$c, \text{Å}$	5,50154(8)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$		647,622(16)
Густина $D_x, \text{г см}^{-3}$		12,0978
Параметр текстури G [напрямі]		0,974(2) [110]
Дифрактометр		Stoe Stadi P
Проміння		$\text{CuK}\alpha_1$
Метод сканування		$\theta/2\theta$
Інтервал $2\theta, ^\circ$		6–110
Крок сканування, $^\circ$		0,015
Час сканування в точці, с		380
Параметри профілю:	U	0,0094(13)
	V	0,0010(14)
	W	0,0088(4)
Параметр змішування	η	0,499(13)
Параметри асиметрії піків:	P_1	0,083(3)
	P_2	0,0121(8)
Фактори достовірності:	R_B	0,0496
	R_F	0,0321
	R_p	0,0692
	R_{wp}	0,0912
	χ^2	1,95

Структура сполуки $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,5}\text{Sb}_{1,5}$ належить до структурного типу Nb_5SiSn_2 (символ Пірсона $tI32$, просторова група $I4/mcm$), який є надструктурою впорядкування до типу W_5Si_3 [7]. Для структури характерне статистичне розміщення атомів галію та стибію в правильних системах точок $8h$ і $4a$ ($M1 = 0,270(9)\text{Ga} + 0,730(9)\text{Sb}$, $M2 = 0,970(10)\text{Ga} + 0,030(10)\text{Sb}$, відповідно). Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,5}\text{Sb}_{1,5}$ наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,5}\text{Sb}_{1,5}$ (уточнений склад $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,51(2)}\text{Sb}_{1,49(2)}$)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ізо}}, \text{Å}^2$
Hf1	$16k$	0,07644(6)	0,21674(6)	0	0,947(18)
Hf2	$4b$	0	1/2	1/4	0,81(3)
M1	$8h$	0,16301(9)	0,66301(9)	0	0,67(5)
M2	$4a$	0	0	1/4	0,49(10)

$M1 = 0,270(9)\text{Ga} + 0,730(9)\text{Sb}$.

$M2 = 0,970(10)\text{Ga} + 0,030(10)\text{Sb}$.

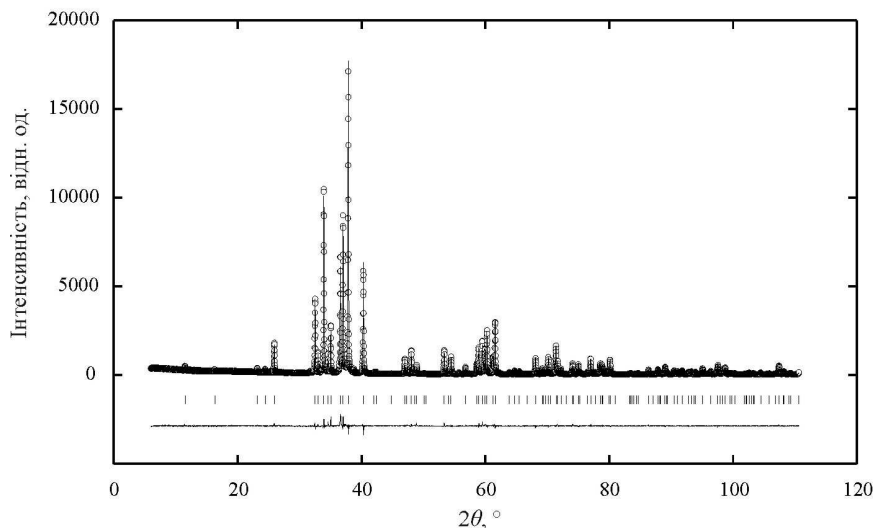


Рис. 1. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка складу $\text{Hf}_{62.5}\text{Ga}_{18.5}\text{Sb}_{19.0}$. Вертикальні риски вказують на положення піків сполуки $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}$

Атоми Hf центрують 15- та 14-вершинники Франка–Каспера складів $\text{Hf}_1\text{Hf}_9\text{M}_1\text{M}_2$ та $\text{Hf}_2\text{Hf}_{10}\text{M}_1$, відповідно. Атоми статистичної суміші M1 зв'язані з десятьма атомами гафнію у найближчому координаційному оточенні, утворюючи багатогранник складу M_1Hf_{10} , який можна розглядати як тригональну призму з чотирма додатковими атомами в екваторіальній площині. Атоми статистичної суміші M2 з атомами Hf утворюють двошаркову тетрагональну антипризму складу $\text{M}_2\text{Hf}_8\text{M}_2$. Проекція елементарної комірки та координаційні багатогранники атомів зображено на рис. 2. Міжатомні віддалі та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}$ наведено в табл. 3.

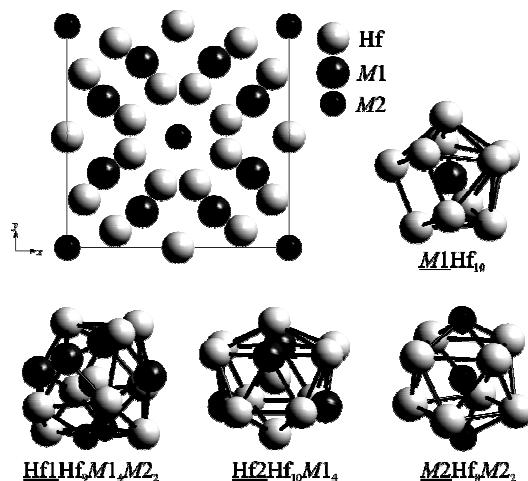


Рис. 2. Проекція елементарної комірки вздовж [001] та багатогранники атомів у структурі сполуки $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}$

Таблиця 3

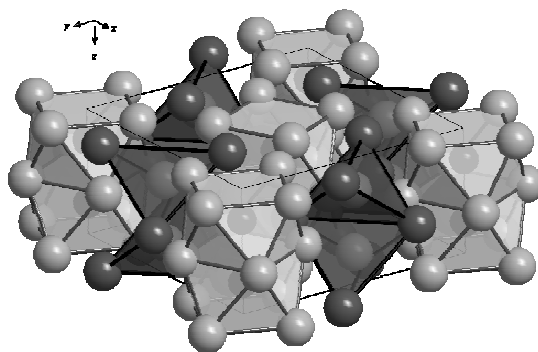
Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі сполуки $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,5}\text{Sb}_{1,5}$

Атоми	δ , Å	КЧ	
Hf1	- 2 M2	2,8477(7)	15
	- 1 M1	2,8864(13)	
	- 1 M1	2,9072(13)	
	- 1 Hf1	3,1734(11)	
	- 2 M1	3,1861(7)	
	- 2 Hf1	3,2122(6)	
	- 2 Hf2	3,4677(7)	
	- 2 Hf1	3,4930(7)	
	- 2 Hf1	3,5264(11)	
Hf2	- 2 Hf2	2,75077(4)	14
	- 4 M1	2,8544(10)	
	- 8 Hf1	3,4677(7)	
M1	- 2 Hf2	2,8544(10)	10
	- 2 Hf1	2,8864(13)	
	- 2 Hf1	2,9072(13)	
	- 4 Hf1	3,1861(7)	
M2	- 2 M2	2,75077(4)	10
	- 8 Hf1	2,8477(7)	

$$M1 = 0,270(9)\text{Ga} + 0,730(9)\text{Sb.}$$

$$M2 = 0,970(10)\text{Ga} + 0,030(10)\text{Sb.}$$

У структурі сполуки $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,5}\text{Sb}_{1,5}$ уздовж напрямку [001] можна виділити два види ізольованих нескінченних колон, побудованих з центрованих тетрагональних антипризм $M_2\text{Hf}_8$ (атоми Hf з положення 16k) і тетрадрів $\text{Hf}M_1_4$ (атоми Hf з положення 4b). Тетрагональні антипризми дотикаються між собою квадратними гранями, тоді як тетрадри – ребрами. Склад сполуки $\text{Hf}_5M_2M_1_2 \equiv M_2\text{Hf}_{8/2} + \text{Hf}M_1_{4/2}$ (кожен атом бере участь у формуванні двох багатогранників). Укладка антипризм і тетрадрів зображена на рис. 3.

Рис. 3. Укладка антипризм і тетрадрів у структурі сполуки $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,5}\text{Sb}_{1,5}$

Таблиця 4

Параметри елементарної комірки тернарної сполуки $\text{Hf}_5\text{Ga}_{3-x}\text{Sb}_x$

Склад зразка	x	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$\text{Hf}_{62,5}\text{Ga}_{22,5}\text{Sb}_{15}$ *	1,2	10,8146(7)	5,48900(3)	641,96(7)
$\text{Hf}_{62,5}\text{Ga}_{18,5}\text{Sb}_{19}$	1,5	10,84972(15)	5,50154(8)	647,622(16)
$\text{Hf}_{62,5}\text{Ga}_{10}\text{Sb}_{27,5}$	2,2	10,8956(11)	5,5218(6)	655,52(11)
$\text{Hf}_{62,5}\text{Ga}_5\text{Sb}_{32,5}$	2,6	10,9037(11)	5,5401(6)	658,66(12)

* Двофазні сплави.

Знайдена сполука має область гомогенності вздовж ізоконцентрації 62,5 ат.% Hf, яка становить ~10 ат.% Ga/Sb. Параметри елементарної комірки тернарної фази змінного складу для різних складів наведено в табл. 4.

1. *Aronsson B.* The crystal structure of Mo_5Si_3 and W_5Si_3 // *Acta Chem. Scand.* 1955. Vol. 9. P. 1107–1110.
2. *Козлов А.Ю.* Системи Sb з *d*-металами (Ti, Zr, Y) та силіцієм і германієм та деякі споріднені: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / Львів. нац. ун-т. Львів, 2004.
3. *Kozlov A.Yu., Pavlyuk V.V.* Isothermal sections of the phase diagrams of the ternary systems Ti–{Si, Ge}–Sb at 670 K // *Coll. Abs. VIII Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd., Lviv, Ukraine, September 2002.* P. 68.
4. *Kozlov A.Yu., Pavlyuk V.V.* New ternary antimonides Ti_5XSb_2 with W_5Si_3 structure type // *Intermetallics.* 2003. Vol. 11. P. 237–239.
5. *Kleinke H.* $\text{Ti}_5\text{Si}_{1,3}\text{Sb}_{1,7}$ – The first titanium silicide antimonie, forming a crystal structure not found in either binary system // *Can. J. Chem.* 2001. Vol. 79. P. 1338–1343.
6. *Rodríguez-Carvajal. J.* Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter 2001. Vol. 26. P. 12–19.
7. *Horyn R., Lukaszewicz K.* The crystal structure of $\text{Nb}_5\text{Sn}_2\text{Si}$ // *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* 1970. Vol. 18. P. 59–64.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,5}\text{Sb}_{1,5}$ COMPOUND

I. Voznyak, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii

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

The crystal structure of the new ternary compound $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,51(2)}\text{Sb}_{1,49(2)}$ (structure type Nb_5SiSn_2 , ordering variant of W_5Si_3 , Pearson symbol *tI32*, space group *I4/mcm*, $a = 10.84972(15)$, $c = 5.50154(8)$ Å) was studied by X-ray powder diffraction. The structure is characterized by statistical distribution of Ga and Sb atoms over two atom sites. However, a tendency towards ordering of the *p*-element atoms is observed – Wyckoff position *8h* is occupied preferentially by Sb atoms, site *4a* by Ga atoms.

Key words: hafnium, gallium, antimony, ternary compound, X-ray powder diffraction, crystal structure.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,5}\text{Sb}_{1,5}$ **И. Возняк, Я. Токайчук, Р. Гладышевский**

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

Рентгеновским дифракционным методом порошка исследовано кристаллическую структуру нового тройного соединения $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,5(2)}\text{Sb}_{1,49(2)}$ (структурный тип Nb_5SiSn_2 , сверхструктура упорядочения к типу W_5Si_3 , символ Пирсона $I32$, пространственная группа $I4/mcm$, $a = 10,84972(15)$, $c = 5,50154(8)$ Å). Структура соединения характеризуется статистическим размещением атомов галлия и сурьмы в двух правильных системах точек атомов p -элементов. Однако наблюдается тенденция к упорядочению атомов p -элементов: позиция $8h$ занята преимущественно атомами сурьмы, тогда как позиция $4a$ – атомами галлия.

Ключевые слова: гафний, галлий, сурьма, тройное соединение, рентгеновский метод порошка, кристаллическая структура.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011