

УДК 546.64.73.19+548.3

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА АРСЕНІДІВ $R\text{Co}_5\text{As}_3$ ($R = \text{Y}, \text{Gd-Er}$)

С. Орищин, С. Стойко, О. Жак

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

Кристалічну структуру нового арсеніду YCo_5As_3 досліджено рентгеноструктурним методом порошку: структурний тип YCo_5P_3 , просторова група $R\bar{3}m$, символ Пірсона $oP36$, $a = 1,22358(8)$ нм, $b = 1,07250(6)$ нм, $c = 0,37856(3)$ нм, $R_p = 0,163$, $R_{wp} = 0,181$, $R_B = 0,091$. Синтезовано ізоструктурні сполуки $R\text{Co}_5\text{As}_3$ ($R = \text{Gd-Er}$), для яких методом порошку уточнено параметри елементарних комірок.

Ключові слова: кристалічна структура, рідкісноземельний метал, кобальт, арсенід.

Під час систематичного дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Y-Co-As синтезовано новий тернарний арсенід YCo_5As_3 , кристалічна структура якого належить до типу YCo_5P_3 [1, 2]. У споріднених системах $R\text{-Co-As}$, де $R = \text{Gd-Er}$, виявлено існування нових тернарних сполук, ізоструктурних арсеніду YCo_5As_3 . Тому наша мета – синтез сполук складу $R\text{Co}_5\text{As}_3$ та повне дослідження їхньої кристалічної структури.

Для приготування зразків використовували компактні рідкісноземельні метали, порошок електролітичного кобальту та кристалічний арсен чистотою не менше 0,999 мас. частки основного компонента. Стружку рідкісноземельних металів (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) перемішували з порошками кобальту й арсену, взятими у стехіометричному співвідношенні 1:5:3, і пресували у сталевій пресформі під тиском ~5 МПа. Спресовані суміші вихідних компонентів повільно нагрівали у вакуумованих кварцових ампулах до 970 К і витримували за цієї температури 240 год. Спечені зразки охолоджували і переплавляли в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Відпал одержаних сплавів виконували у вакуумованих кварцових ампулах за температури 970 К впродовж 1 500 год. Відпалені зразки гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул.

Експериментальні масиви інтенсивностей відбить для уточнення кристалічної структури сполук одержані на порошковому дифрактометрі Guinier Huber G670. Параметри атомів у структурі сполуки YCo_5As_3 уточнено повнопрофільним методом Рітвельда за допомогою програми FullProf2k [3] з використанням координат атомів у структурі сполуки YCo_5P_3 [1, 2] як вихідної моделі. Умови знімання та уточнення структури, а також кристалографічні характеристики арсеніду YCo_5As_3 наведено у табл. 1.

Крім основної фази YCo_5As_3 (89,0(6) мас. %), у зразку була наявна фаза YAs (СТ NaCl), періоди ґратки та профільні параметри для якої також уточнювали ($a = 0,57819(2)$ нм). Виявлені слідові кількості оксиду Y_2O_3 (структурний тип Mn_2O_3 , $a = 1,06126(9)$ нм) зумовлені, очевидно, частковим окисненням зразка під час приготування на повітрі порошоків для рентгенівських досліджень.

Уточнені значення координат та ізотропних параметрів теплового коливання атомів у структурі арсеніду YCo_5As_3 наведено в табл. 2, а теоретичну, розраховану та різницеву дифрактограми зразка $\text{Y}_{11,1}\text{Co}_{55,6}\text{As}_{33,3}$ показано на рис. 1. Міжатомні віддалі у структурі YCo_5As_3 (табл. 3) добре корелюють із сумами атомних радіусів відповідних компонентів ($r_{\text{Y}} = 0,178$ нм, $r_{\text{Co}} = 0,125$ нм, $r_{\text{As}} = 0,121$ нм [4]).

Таблиця 1

Умови дослідження кристалічної структури сполуки YCo_5As_3 та її кристалографічні характеристики

Структурний тип	YCo_5P_3
Просторова група	<i>Pnma</i>
Символ Пірсона	<i>oP36</i>
Параметри комірки:	
<i>a</i> , нм	1,22358(8)
<i>b</i> , нм	0,37856(3)
<i>c</i> , нм	1,07250(6)
<i>V</i> , нм ³	0,4968
Кількість формульних одиниць, <i>Z</i>	4
Обчислена густина, г/см ³	8,13
Коефіцієнт абсорбції, мм ⁻¹	108,29
Дифрактометр	Guinier Huber G670
Випромінювання	$\text{FeK}_{\alpha 1}$
Довжина хвилі, нм	0,193604
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ (°)	3–50
Кількість незалежних рефлексів, використаних для уточнення	168
Кількість уточнених параметрів	49
R_p, R_{wp}, R_B	0,163, 0,181, 0,091

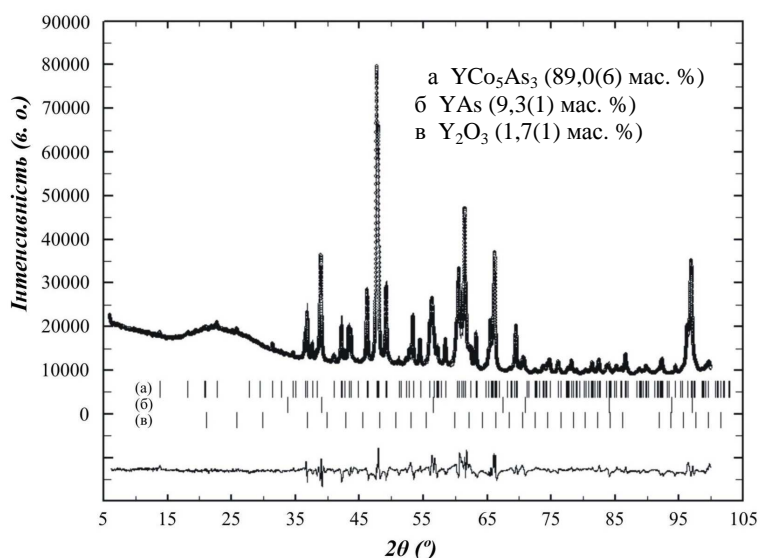


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницєва (внизу рисунка) дифрактограми зразка $\text{Y}_{11,1}\text{Co}_{55,6}\text{As}_{33,3}$

Проекцію кристалічної структури арсеніду YCo_5As_3 на площину XY та координаційні багатогранники (КБ) атомів зображено на рис. 2. КБ атомів у структурі арсеніду YCo_5As_3 аналогічні багатогранникам у структурі фосфіду YCo_5P_3 [2]. Атоми ітрію містяться у центрах гексагональних призм $[6As_6Co]$ з шістьма додатковими атомами кобальту навпроти бічних граней та двома атомами ітрію навпроти гексагональних основ, відповідно, координаційне число (КЧ) дорівнює 20. Координаційні багатогранники атомів кобальту – це ромбічні (Co1, Co3, Co4, Co5) та пентагональні (Co2) призми з додатковими атомами навпроти всіх бічних граней, їхні КЧ, відповідно, дорівнюють 12 і 15.

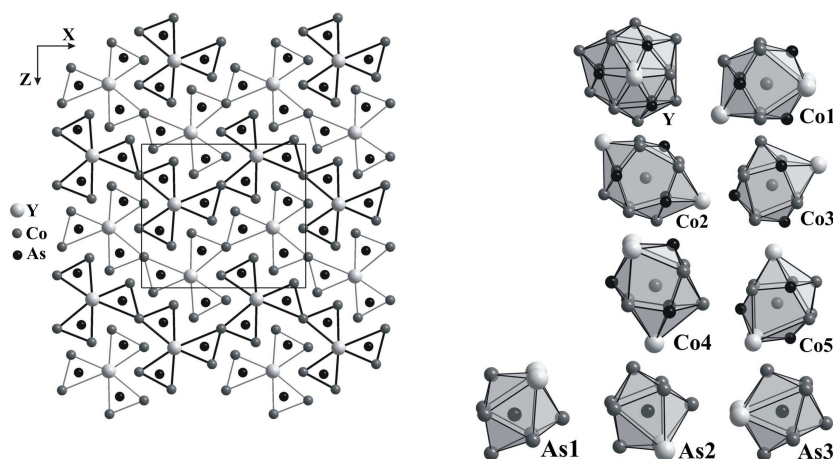
Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі сполуки YCo_5As_3

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{iso}} \times 10^2, \text{nm}^2$
Y	4c	0,2997(2)	1/4	0,9195(3)	0,69(4)
Co1	4c	0,0152(3)	1/4	0,4136(5)	0,76(5)
Co2	4c	0,0151(3)	1/4	0,7851(4)	0,76(5)
Co3	4c	0,0707(3)	1/4	0,0324(3)	0,76(5)
Co4	4c	0,3045(4)	1/4	0,6199(3)	0,76(5)
Co5	4c	0,3179(4)	1/4	0,2084(4)	0,76(5)
As1	4c	0,1096(2)	1/4	0,6021(3)	1,03(4)
As2	4c	0,1331(3)	1/4	0,2417(2)	1,03(4)
As3	4c	0,3832(3)	1/4	0,4091(3)	1,03(4)

Найменші за розміром атоми арсену мають КЧ 9, їхні КБ – тригональні призми, утворені винятково атомами металів, з трьома додатковими атомами навпроти чотирикутних граней. Такі ж КБ мають атоми фосфору у структурі фосфіду YCo_5P_3 [2].

Як бачимо з рис. 2, тригональні призми $[AsY_2Co_4]$, з'єднуючись основами та спільними ребрами з атомів Y, утворюють нескінченні пропелероподібні колони $[YCo_6As_3]$, які, відповідно, з'єднуються через спільні ребра з атомів Co та формують нескінченні непланарні шари у структурі.

Рис. 2. Проекція структури сполуки YCo_5As_3 на площину XY та КБ атомів

Таблиця 3

Міжатомні віддалі у структурі сполуки YCo_5As_3

АТОМИ	δ , нм	АТОМИ	δ , нм		
Y	- 2As2	0,2810(3)	Co4 - 1As1	0,2392(6)	
	- 2As3	0,2933(3)	- 2As2	0,2423(3)	
	- 2As1	0,2941(3)	- 1As3	0,2457(5)	
	- 2Co1	0,2952(3)	- 2Co5	0,2594(5)	
	- 1Co3	0,3052(4)	- 2Co3	0,2607(4)	
	- 1Co5	0,3106(5)	- 1Co2	0,2771(6)	
	- 2Co4	0,3135(4)	- 2Y	0,3135(4)	
	- 1Co1	0,3187(5)	- 1Y	0,3214(5)	
	- 1Co4	0,3214(5)	Co5 - 1As2	0,2289(6)	
	- 2Co5	0,3283(4)	- 1As3	0,2296(6)	
	- 2Co2	0,3429(5)	- 2As1	0,2381(3)	
	- 2Y	0,3786(1)	- 2Co4	0,2594(5)	
	Co1	- 1As1	0,2328(6)	- 1Co1	0,2746(6)
		- 1As2	0,2341(6)	- 2Co2	0,2904(5)
- 2As1		0,2438(3)	- 1Y	0,3106(5)	
- 2Co1		0,2675(5)	- 2Y	0,3283(4)	
- 1Co5		0,2746(6)	As1 - 1Co2	0,2278(5)	
- 2Co2		0,2874(5)	- 1Co1	0,2328(6)	
- 2Y		0,2952(3)	- 2Co5	0,2381(3)	
- 1Y		0,3187(5)	- 1Co4	0,2392(6)	
Co2		- 1As1	0,2278(5)	- 2Co1	0,2438(3)
		- 2As3	0,2627(4)	- 2Y1	0,2941(3)
	- 2As2	0,2637(4)	As2 - 1Co5	0,2289(6)	
	- 1Co3	0,2738(5)	- 1Co1	0,2341(6)	
	- 1Co4	0,2771(6)	- 1Co3	0,2371(4)	
	- 2Co1	0,2874(5)	- 2Co4	0,2423(3)	
	- 2Co5	0,2904(5)	- 2Co2	0,2637(4)	
	- 2Co3	0,2918(4)	- 2Y	0,2810(3)	
	- 1Y	0,3429(5)	As3 - 1Co5	0,2296(6)	
	- 1Y	0,3769(5)	- 2Co3	0,2377(3)	
Co3	- 1As2	0,2371(4)	- 1Co3	0,2378(5)	
	- 2As3	0,2377(3)	- 1Co4	0,2457(5)	
	- 1As3	0,2378(5)	- 2Co2	0,2627(4)	
	- 2Co4	0,2607(4)	- 2Y	0,2933(3)	
	- 2Co3	0,2657(4)			
	- 1Co2	0,2738(5)			
	- 2Co2	0,2918(4)			
	- 1Y	0,3052(4)			

Таблиця 4

Параметри та об'єми елементарних комірок сполук RCO_5As_3

Сполука	Параметри комірки, нм			V , нм ³
	a	b	c	
YCo_5As_3	1,22358(8)	0,37856(3)	1,07250(6)	0,4968
$GdCo_5As_3$	1,2281(8)	0,3790(3)	1,0722(7)	0,4991
$TbCo_5As_3$	1,2239(9)	0,3787(4)	1,0727(7)	0,4972
$DyCo_5As_3$	1,2233(7)	0,3783(3)	1,0720(6)	0,4961
$HoCo_5As_3$	1,2219(9)	0,3775(5)	1,0709(8)	0,4940
$ErCo_5As_3$	1,2202(8)	0,3768(4)	1,0692(6)	0,4916

Ізоструктурні сполуки складу RCO_5As_3 отримано для $R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$, параметри елементарних комірок цих арсенідів уточнено за дифрактограмами порошку (табл. 4). Простежується монотонне зменшення значень параметрів та об'ємів елементарних комірок сполук із збільшенням порядкового номера рідкісноземельного металу, що засвідчує однаковий валентний стан атомів $Ln (+3)$ у цих сполуках.

Роботу виконано в рамках теми ХА-113Ф (номер держреєстрації 0112U001278).

1. Meisen U., Jeitschko W. Preparation and crystal structure of YCo_5P_3 and isotypic lanthanoid cobalt phosphides // J. Less-Common Met. 1984. Vol. 102. P. 127–134.
2. Kuz'ma Yu.B., Chykhrij S.I. Phosphides // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: Elsevier Science B.V. 1996. Vol. 23. P. 285–434.
3. Rodriguez-Carvajal J. Program FullProf.2k Multipattern (version 2.55). Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), France. 2004.
4. Wiberg N. Lehrbuch der anorganischen Chemie. Berlin; New York: W. Gruyter, 1995. S. 1838–1840.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE ARSENIDES RCO_5As_3 ($R = Y, Gd-Er$)

S. Oryshchyn, S. Stoyko, O. Zhak

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

Crystal structure of the ternary arsenide YCo_5As_3 has been studied from X-ray powder data: YCo_5P_3 -type structure, space group $Pnma$, Pearsons' symbol $oP36$, $a = 1.22358(8)$ nm, $b = 1.07250(6)$ nm, $c = 0.37856(3)$ nm, $R_p = 0.163$, $R_{wp} = 0.181$, $R_B = 0.091$. Isotypic compounds RCO_5As_3 ($R = Gd-Er$) have been synthesized, and their lattice parameters have been refined from powder data.

Key words: crystal structure, rare-earth metal, cobalt, arsenide.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АРСЕНИДОВ RCO_5As_3 ($R = Y, Gd-Er$)

С. Орищин, С. Стойко, О. Жак

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

Кристаллическую структуру нового арсенида YCo_5As_3 исследовано рентгеноструктурным методом порошка: структурный тип YCo_5P_3 , пространственная группа $Pnma$, символ Пирсона $oP36$, $a = 1,22358(8)$ нм, $b = 1,07250(6)$ нм, $c = 0,37856(3)$ нм, $R_p = 0,163$, $R_{wp} = 0,181$, $R_B = 0,091$. Синтезировано изоструктурные соединения RCO_5As_3 ($R = Gd-Er$), для которых методом порошка уточнено параметры элементарных ячеек.

Ключевые слова: кристаллическая структура, редкоземельный металл, кобальт, арсенид.

Стаття надійшла до редколегії 25.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011