

УДК 546.665.681

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ГАЛІДУ Ho_3Ga_5

І. Антонишин, О. Жак, С. Орищин

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

Рентгеноструктурним методом порошку уточнено кристалічну структуру бінарного галіду Ho_3Ga_5 (структурний тип Tm_3Ga_5 , просторова група $Pnma$, $a = 1,137548(4)$ нм, $b = 0,962274(4)$ нм, $c = 0,606103(2)$ нм, $R_1 = 0,068$, $R_p = 0,132$). Методом ДТА визначено температуру його конгруентного плавлення, яка становить $1\ 295\text{--}1\ 303$ °С.

Ключові слова: кристалічна структура, Гольмій, галід, диференційний термічний аналіз.

Діаграму стану подвійної системи Ho–Ga досліджували неодноразово, її узагальнений варіант наведено у довіднику [1]. На цій діаграмі зазначено п'ять бінарних сполук: Ho_5Ga_3 , HoGa, HoGa_2 , HoGa_3 та HoGa_6 , для яких визначені способи й температури утворення. Галіди Ho_3Ga_2 і Ho_3Ga_5 не були ідентифіковані під час систематичних досліджень діаграми стану системи Ho–Ga, тому не позначені на ній.

Автори праці [2] методом монокристала розшифрували кристалічну структуру нового галіду Tm_3Ga_5 та отримали ізоструктурні сполуки $R_3\text{Ga}_5$ ($R = \text{Y}$, Tb–Er, Lu), для яких тип структури приписано лише на основі уточнення параметрів елементарних комірок. У цій же праці сполуці Ho_2Ga_3 , яку вперше виявлено у [3], приписано склад Ho_3Ga_5 та структуру типу Tm_3Ga_5 . Наша мета – синтез бінарного галіду Ho_3Ga_5 , повне дослідження його кристалічної структури рентгеноструктурним методом порошку, а також визначення температури та способу його утворення за допомогою диференційного термічного аналізу (ДТА).

Для приготування зразка складу Ho_3Ga_5 використовували компактний гольмій та галій чистотою не менше 0,999 мас. частки основного компонента. Шихту з кусочків гольмію і галію, узятих у стехіометричному співвідношенні, сплавляли в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Термічну обробку одержаного сплаву проводили у вакуумованій кварцовій ампулі за температури 500 °С упродовж 800 год. Відпалений зразок гартували у холодній воді, не розбиваючи ампули. Приготування та аналіз зразка проводили у боксі, заповненому аргоном, щоб запобігти його окисненню на повітрі.

Дані порошкової дифракції високого розділення для уточнення кристалічної структури сполуки Ho_3Ga_5 одержано за допомогою синхротронного випромінювання (лінія ID31, ESRF, м. Гренобль, Франція) за кімнатної температури. При цьому зйомку проводили п'ятикратно зі швидкістю поміру $3\ ^\circ 2\theta/\text{хв}$ з наступним усередненням дифракційної картини. Усі обчислення, пов'язані з уточненням параметрів елементарної комірки сполуки, координат і параметрів зміщення атомів у кристалічній структурі Ho_3Ga_5 , виконані за допомогою комплексів програм WinXPow [4] та WinCSD [5].

Диференційний термічний аналіз сплаву проводили на приладі Netzsch STA449C у корундовому тиглі (маса зразка становила ≈ 50 мг) у динамічній аргонній атмосфері в температурному інтервалі 30–1 500 °C (швидкість нагрівання/охолодження становила 10 град/хв).

Кристалічна структура Ho_3Ga_5 . Дифрактограма однофазового зразка складу Ho_3Ga_5 містила відбиття, які були успішно проіндексовані в ромбічній сингонії (просторова група $Pnma$) з параметрами комірки, зазначеними в табл. 1.

Таблиця 1

Умови дослідження кристалічної структури та кристалографічні характеристики сполуки Ho_3Ga_5

| | |
|---|--|
| Сполука | Ho_3Ga_5 |
| СТ | Tm_3Ga_5 |
| ПГ | $Pnma$ |
| a , нм | 1,137548(4) |
| b , нм | 0,962274(4) |
| c , нм | 0,606103(2) |
| V , нм ³ | 0,66346(1) |
| Кількість формульних одиниць (Z) | 4 |
| Обчислена густина, г/см ³ | 8,4428(1) |
| Коефіцієнт абсорбції, см ⁻¹ | 141,65 |
| Довжина хвилі, нм | 0,039987 |
| $2\theta_{\min}$ – $2\theta_{\max}$, град. | 0,5–33,0 |
| Спосіб уточнення структури | Повнопрофільний |
| Кількість уточнюваних параметрів | 22 |
| R_1 | 0,068 |
| R_p | 0,132 |
| Комплекс програм | WinCSD |

За вихідну модель у разі уточнення структури сполуки Ho_3Ga_5 брали координати атомів у структурі галіду Tm_3Ga_5 [2]. Параметри атомів у структурі Ho_3Ga_5 , уточнені повнопрофільним методом Рітвельда, наведено у табл. 2, а параметри зміщення атомів у анізотропному наближенні – у табл. 3.

Таблиця 2

Параметри атомів у структурі сполуки Ho_3Ga_5

| Атом | ПСТ | Координати атомів | | | $B_{\text{екв}} \cdot 10^2$ нм ² |
|------|-----|-------------------|------------|-----------|---|
| | | x/a | y/b | z/c | |
| Ho1 | 8d | 0,14836(6) | 0,99021(6) | 0,1111(1) | 0,44(2) |
| Ho2 | 4c | 0,0744(1) | 1/4 | 0,6524(2) | 0,45(3) |
| Ga1 | 8d | 0,4100(1) | 0,0535(1) | 0,1270(3) | 0,46(4) |
| Ga2 | 4c | 0,5062(2) | 1/4 | 0,3707(4) | 0,65(6) |
| Ga3 | 4c | 0,2992(2) | 1/4 | 0,9012(4) | 0,78(6) |
| Ga4 | 4c | 0,2516(2) | 1/4 | 0,3263(4) | 0,58(6) |

Таблиця 3

Параметри зміщення атомів у анізотропному наближенні
у структурі сполуки Ho_3Ga_5

| Атом | B_{11} | B_{22} | B_{33} | B_{12} | B_{13} | B_{23} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ho1 | 0,47(3) | 0,38(2) | 0,47(3) | 0,04(3) | -0,01(3) | 0,03(3) |
| Ho2 | 0,30(4) | 0,23(4) | 0,84(5) | 0 | 0,01(4) | 0 |
| Ga1 | 0,50(7) | 0,27(6) | 0,61(7) | 0,26(5) | 0,14(7) | 0,13(6) |
| Ga2 | 0,45(10) | 0,51(9) | 1,00(10) | 0 | 0,10(9) | 0 |
| Ga3 | 1,08(11) | 0,73(10) | 0,53(10) | 0 | -0,17(9) | 0 |
| Ga4 | 0,81(10) | 0,18(9) | 0,76(11) | 0 | 0,16(9) | 0 |

Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми цієї сполуки зображено на рис. 1. Результати уточнення структури підтверджують її належність до структурного типу Tm_3Ga_5 , як і повідомляли у праці [2].

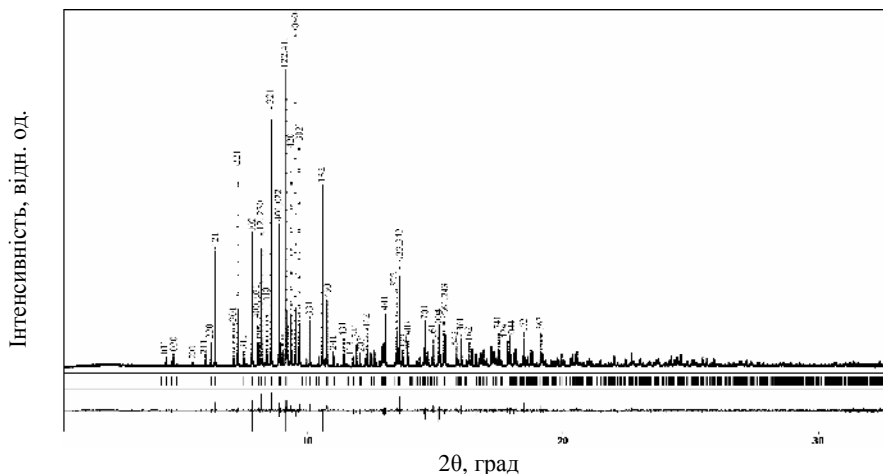


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницєва (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми сполуки Ho_3Ga_5

Проекцію структури сполуки Ho_3Ga_5 на площину XZ та координаційні багатогранники (КБ) атомів показано на рис. 2.

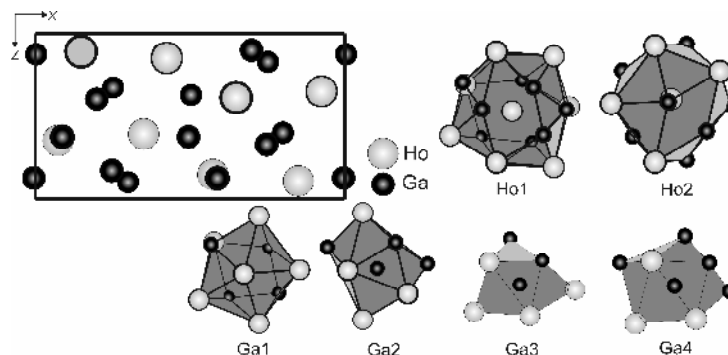


Рис. 2. Проекція структури сполуки Ho_3Ga_5 на площину XZ і КБ атомів

Координаційні багатогранники атомів Гольмію у структурі сполуки Ho_3Ga_5 є 17-вершинниками низької симетрії і, відповідно, неправильної форми. Атоми Галію розташовані у центрах тригональних призм з трьома (Ga3) або чотирма (Ga1, Ga2, Ga4) додатковими атомами [2]. Отже, за класифікацією П. Крип'якевича, структура галіду Ho_3Ga_5 належить до класу 10 (структури з тригонально-призматичною координацією атомів найменшого розміру) [6].

Міжатомні віддалі у структурі бінарного галіду Ho_3Ga_5 (табл. 4) добре узгоджуються із сумами атомних радіусів елементів ($r_{\text{Ho}} = 0,1743$ нм, $r_{\text{Ga}} = 0,135$ нм [7]). Максимальне зменшення віддалей у структурі Ho_3Ga_5 простежено між атомами Ho2 та Ga4 (0,2823(2) нм), що становить 8,7 % від суми атомних радіусів і є типовим для інтерметалевих сполук.

Таблиця 4

Міжатомні віддалі d у структурі сполуки Ho_3Ga_5

| Атоми | d , нм | Атоми | d , нм | Атоми | d , нм |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Ho1– 1Ga3 | 0,2965(2) | Ho2– 1Ga4 | 0,2823(2) | Ga2– 2Ga1 | 0,2637(2) |
| – 1Ga2 | 0,2979(1) | – 2Ga1 | 0,2930(1) | – 1Ga4 | 0,2908(3) |
| – 1Ga1 | 0,3037(2) | – 1Ga3 | 0,2968(2) | – 2Ho1 | 0,2979(1) |
| – 1Ga1 | 0,3040(2) | – 1Ga2 | 0,2993(3) | – 1Ho2 | 0,2993(3) |
| – 1Ga4 | 0,3055(1) | – 1Ga3 | 0,3148(2) | – 1Ga4 | 0,3036(3) |
| – 1Ga4 | 0,3101(2) | – 2Ga1 | 0,3153(2) | – 2Ho1 | 0,3249(2) |
| – 1Ga1 | 0,3200(2) | – 1Ga2 | 0,3264(3) | – 1Ho2 | 0,3264(3) |
| – 1Ga1 | 0,3224(2) | – 2Ho1 | 0,3718(1) | Ga3– 1Ga4 | 0,2633(3) |
| – 1Ga2 | 0,3249(2) | – 2Ho1 | 0,3832(1) | – 2Ga1 | 0,2653(2) |
| – 1Ga3 | 0,3288(2) | – 2Ho1 | 0,3918(1) | – 2Ho1 | 0,2965(2) |
| – 1Ho1 | 0,3639(1) | – 2Ho1 | 0,4210(1) | – 1Ho2 | 0,2968(2) |
| – 1Ho2 | 0,3718(1) | Ga1– 1Ga2 | 0,2637(2) | – 1Ho2 | 0,3148(2) |
| – 2Ho1 | 0,3817(1) | – 1Ga3 | 0,2653(2) | – 2Ho1 | 0,3288(2) |
| – 1Ho2 | 0,3832(1) | – 1Ga1 | 0,2761(2) | Ga4– 1Ga3 | 0,2633(3) |
| – 1Ho2 | 0,3918(1) | – 1Ga4 | 0,2877(2) | – 1Ho2 | 0,2823(2) |
| – 1Ho2 | 0,4210(1) | – 1Ho2 | 0,2930(1) | – 2Ga1 | 0,2877(2) |
| | | – 1Ho1 | 0,3037(2) | – 1Ga2 | 0,2908(3) |
| | | – 1Ho1 | 0,3040(2) | – 1Ga2 | 0,3036(3) |
| | | – 1Ho2 | 0,3153(2) | – 2Ho1 | 0,3055(1) |
| | | – 1Ho1 | 0,3200(2) | – 2Ho1 | 0,3101(2) |
| | | – 1Ho1 | 0,3224(2) | | |

Диференційний термічний однофазового зразка Ho_3Ga_5 . В літературі немає даних щодо температури та способу утворення бінарного галіду Ho_3Ga_5 , тому для однофазового зразка Ho_3Ga_5 ми провели диференційний термічний аналіз у поєднанні з рентгенофазовим аналізом зразків до і після ДТА.

На кривій нагрівання термограми однофазового зразка Ho_3Ga_5 (рис. 3, *a*) наявний єдиний екзотермічний ефект за температур 1 295–1 307 °С, що відповідає конгруентному плавленню цього бінарного галіду. На кривій охолодження (рис. 3, *b*) спостерігається також один термічний ефект (1 274 °С), що, найімовірніше, відповідає утворенню евтектичної суміші галідів Ho_3Ga_5 та HoGa_2 . Наявність двох фаз після проведення ДТА й охолодження зразка також підтверджується результатами рентгенофазового аналізу. Температура утворення евтектичної суміші (1 274 °С) свідчить про дещо вище значення температури конгруентного плавлення галіду HoGa_2 , яке

є близьким до температури плавлення Ho_3Ga_5 . Ці результати узгоджуються з даними праці [1], у якій є дані про можливе утворення Ho_3Ga_5 , а для HoGa_2 на діаграмі стану системи Ho-Ga відмічено температуру 1300°C , тоді як у працях [8–9] ця температура дорівнює 1267°C .

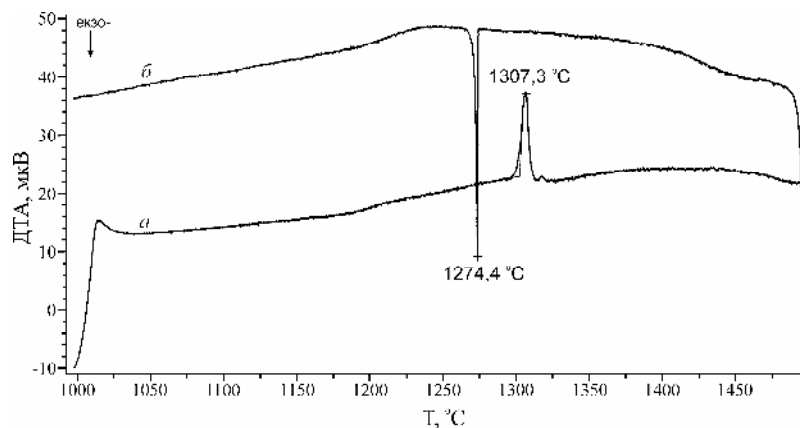


Рис. 3. Термограма однофазового зразка Ho_3Ga_5 при нагріванні (а) і охолодженні (б)

Отже, за результатами рентгеноструктурного дослідження методом порошку ми підтвердили належність кристалічної структури бінарного галіду Ho_3Ga_5 до структурного типу Tm_3Ga_5 , а також методом ДТА визначили температуру конгруентного плавлення сполуки Ho_3Ga_5 , яка становить $1295\text{--}1307^\circ\text{C}$.

Подяка. Частина експериментальних досліджень виконана на обладнанні Інституту Макса Планка хімічної фізики твердих тіл (м. Дрезден, Німеччина) за фінансової підтримки фонду Max Planck Society. Автори висловлюють вдячність (вдячні) докт. Гуменюку Р.В. за отримання масиву експериментальних інтенсивностей відбиття зразка з використанням синхротронного випромінювання та докт. С. Хоффману і Ф. Марасасу за отримання термограм.

1. Binary Alloys Phase Diagrams (Second Edition) / Ed. by T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian et al. ASM International. 1992. Vol. 2, 3.
2. Yatsenko S.P., Hladyschewsky E.I., Tschuntonow K.A. et al. Kristallstruktur von Tm_3Ga_5 und analoger Verbindungen // J. Less-Common Met. 1983. Vol. 91. P. 21–32.
3. Марків В.Я., Жунківська Т.Г., Белявіна Н.М. Рентгеноструктурне дослідження сплавів системи Y-Sc-Ga і PZM_2Ga_3 ($\text{PZM} = \text{Sc, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$) // Доп. АН УРСР. 1981. № 3. С. 84–86.
4. WinXPOW (version 2.08), STOE and Cie GmbH, Darmstadt, 2003.
5. Akselrud L.G., Zavalii P.Yu., Grin Yu. et al. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // Mater. Sci. Forum. 1993. Vol. 133–136. P. 335–340.
6. Крипякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977.

7. *Wiberg N.* Lehrbuch der anorganischen Chemie. В.; N.Y.: W.Gruyter, 1995.
8. *Яценко С.П., Семянников А.А., Чунтонов К.А.* Диаграммы состояния Ho–Ga и Tm–Ga // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 3. С. 201–204.
9. *Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G., Chuntonov K.A.* Phase diagrams of rare earth metals with gallium // J. Less-Common Met. 1979. Vol. 64. P. 185–199.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE GALLIDE Ho₃Ga₅

I. Antonyshyn, O. Zhak, S. Oryshchyn

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

Crystal structure of the binary holmium gallide Ho₃Ga₅ (Tm₃Ga₅-type structure, space group *Pnma*, $a = 1.137548(4)$ nm, $b = 0.962274(4)$ nm, $c = 0.606103(2)$ nm, $R_1 = 0.068$, $R_p = 0.132$) has been refined using high-resolution synchrotron powder diffraction data. Melting temperature for Ho₃Ga₅ (1 295–1 307 °C) has been determined from the data of the differential thermal analysis.

Key words: crystal structure, holmium, gallide, differential thermal analysis.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГАЛЛИДА Ho₃Ga₅

И. Антонышин, О. Жак, С. Оришин

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

Кристаллическая структура бинарного галлида Ho₃Ga₅ (структурный тип Tm₃Ga₅, пространственная группа *Pnma*, $a = 1,137548(4)$ нм, $b = 0,962274(4)$ нм, $c = 0,606103(2)$ нм, $R_1 = 0,092$, $R_p = 0,125$) изучена рентгеноструктурным методом порошка. Методом дифференциального термического анализа определена температура конгруэнтного плавления этого соединения, которая равна 1 295–1 307 °C.

Ключевые слова: кристаллическая структура, гольмий, галлид, дифференциальный термический анализ.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2010

Прийнята до друку 24.12.2010