

М.Ф. Федина¹, А.О. Федорчук², Л.О. Федина³, Я.О. Токайчук²¹Національний лісотехнічний університет України²Львівський національний університет імені Івана Франка³Львівський інститут економіки і туризму**КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $Tm_6Cu_8Ge_8$**

© Федина М.Ф., Федорчук А.О., Федина Л.О., Токайчук Я.О., 2008

Методом монокристала уточнена кристалічна структура тернарного германіду $Tm_6Cu_8Ge_8$: структурний тип $Gd_6Cu_8Ge_8$, просторова група $Immm$, символ Пірсона $oI22$, $a = 4.13682(9)$, $b = 6.5997(1)$, $c = 13.7408(3)$ Å, $Z = 1$, $R_F = 2.71$, $R_W = 3.20$, $Goof = 1.050$.

The crystal structure of ternary germanide $Tm_6Cu_8Ge_8$ was refined by single crystal method: structure type $Gd_6Cu_8Ge_8$, space group $Immm$, Pearson code $oI22$, $a = 4.13682(9)$, $b = 6.5997(1)$, $c = 13.7408(3)$ Å, $Z = 1$, $R_F = 2.71$, $R_W = 3.20$, $Goof = 1.050$.

Постановка проблеми. Сполуки складу $R_6Cu_8X_8$ (R = рідкісноземельний метал, X = Si, Ge, Sn) реалізуються зі всіма рідкісноземельними металами. Для більшості з них кристалічні структури визначені методом порошку і лише для двох германідів, $Nd_6Cu_8Ge_8$ та $Gd_6Cu_8Ge_8$, – методом монокристала. Опубліковані дані про кристалічні структури $R_6Cu_8Ge_8$ свідчать, що всі сполуки кристалізуються у впорядкованому структурному типі $Gd_6Cu_8Ge_8$, однак не виключено, що для атомів меншого розміру можливе часткове розупорядкування. Перевірка цілі гіпотези вимагає прецизійного визначення кристалічної структури сполук високочутливим методом монокристалу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій та обґрунтування мети роботи. Сполука складу $Tm_6Cu_8Ge_8$ вперше була знайдена авторами [1], її утворення було підтверджено при систематичному вивченні діаграми стану системи Tm-Cu-Ge при 870 К [2], де кристалічна структура германіду $Tm_6Cu_8Ge_8$ була уточнена методом порошку. Згідно з опублікованими результатами досліджень кристалічних структур сполук $R_6Cu_8X_8$, включаючи результати уточнень структур за монокристалічними даними, $Nd_6Cu_8Ge_8$ та $Gd_6Cu_8Ge_8$ [3, 4], усі вищезгадані сполуки кристалізуються у впорядкованому структурному типі $Gd_6Cu_8Ge_8$. Однак авторами [5] було встановлено статистичне розташування атомів Cu та Si у структурі сполуки $Dy_6Cu_{8+x}Si_{8-x}$ ($x = 0.4$) за результатами уточнення кристалічної структури методом порошку. Було показано, що статистичне розміщення атомів Cu та Si в одній з правильних систем точок ($4f$) у сполуці $Dy_6Cu_{8+x}Si_{8-x}$ добре узгоджується з розрахунками концентрації валентних електронів. Необхідність прецизійного вивчення структури сполуки $Tm_6Cu_8Ge_8$ методом монокристала викликана потребою перевірки заповнення кристалографічних позицій атомами Германію та Купруму. Зважаючи на подібність електронної будови атомів Ge та Si і їхнє розташування в одній групі Періодичної системи елементів, не виключено, що статистичне заповнення позицій атомами Cu та Ge можливе у структурах германідів $R_6Cu_8Ge_8$, подібно до структури $Dy_6Cu_{8+x}Si_{8-x}$.

Мета. Прецизійне дослідження кристалічної структури тернарної сполуки $Tm_6Cu_8Ge_8$, уточнення коефіцієнтів заповнення позицій (КЗП) усіх атомів та встановлення структурних взаємозв'язків із деякими сполуками, які перебувають у рівновазі з цією фазою при 870 К.

Результати досліджень та їхнє обговорення. Зразок складу $Tm_6Cu_8Ge_8$ був синтезований сплавленням шихти з чистих компонентів (тулію TuM-1 з вмістом 0.9982 мас. частки Tm, міді МОК (0.9983 мас. частки Cu) та полікристалічного германію, 0.9999 мас. частки Ge) в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону. Як гетер використовувався губчастий титан. Гомогенізація зразка була здійснена у вакуумованих кварцових ампулах при 870 К протягом 720 годин з подальшим гартуванням у холодній воді. Для структурних досліджень був відібраний монокристал у формі правильного паралелепіпеда, що дало змогу коректно врахувати поглинання та зменшити похибку у визначенні складу та заповнення

кристаліграфічних положень атомами. Дифракційні дані були одержані при кімнатній температурі на монокристалному дифрактометрі STOE IPDS II (Mo K α -випромінювання). Отримані дані були коректовані з урахуванням поляризаційних ефектів та абсорбції (описуючи кожен грань монокристала кристаліграфічними індексами hkl) [6]. Параметри елементарної комірки, $a = 4.1342(6)$, $b = 6.598(1)$, $c = 13.743(3)$ Å, $V = 374.9(2)$ Å³, визначено методом найменших квадратів за всіма відбиттями hkl в області $5 < 2\theta < 60.7$. Паралельно було уточнено структуру досліджуваної сполуки методом Рітвельда за порошковими даними (дифрактометр ДРОН-3М, Cu K α -випромінювання, $a = 4.13682(9)$, $b = 6.5997(1)$, $c = 13.7408(3)$ Å, $V = 375.15(2)$ Å³, $R_I = 0.087$, $R_p = 0.124$ (рис.1)).

Кристалічну структуру розшифровано прямими методами за монокристалними даними та уточнено як за монокристалними, так і за порошковими даними з використанням комплексу програм WinCSD [7]. Результати уточнення кристалічної структури сполуки Tm₆Cu₈Ge₈ подано у табл. 1, координати атомів – у табл. 2 (уточнені з монокристалних даних – потовщеним шрифтом, з порошкових – нахиленим), анізотропні параметри теплового коливання, розраховані з монокристалних даних – у табл. 3).

Таблиця 1

**Дані про кристалічну структуру сполуки Tm₆Cu₈Ge₈
та її уточнення за монокристалними даними**

Просторова група	<i>Immm</i>
Символ Пірсона	<i>oI22</i>
Параметри комірки:	
a , Å	4.1342(6)
b , Å	6.598(1)
c , Å	13.743(3)
V , Å ³	374.9(2)
Кількість формульних одиниць, Z	1
Розрахована густина, г/см ³	9.3062(5)
Випромінювання та довжина хвилі, Å	Mo K α , 0.71073 Å
Дифрактометр	STOE IPDS II
Обмеження	$F(hkl) > 4.00\sigma(F)$
Кількість уточнюваних параметрів	22
$2\theta_{\max}$, $\sin\theta / \lambda$	60.7, 0.710
Загальна кількість рефлексів	1549
Кількість незалежних рефлексів	268
R_F , R_W	2.71, 3.20
Фактор добротності, <i>Goof</i>	1.050

У результаті уточнення структурних параметрів було встановлено впорядковане розміщення атомів Cu та Ge у трьох положеннях ($8l$, $4h$ і $4j$) структурного типу Gd₆Cu₈Ge₈ і можливого розпорядкування атомів меншого розміру не виявлено. Зважаючи на подібність факторів розсіювання для атомів Cu та Ge, їхнє чітке розділення за рентгенівськими даними ускладнене. Однак жодних аномалій для параметрів теплового коливання атомів та чітко виражених скорочень певних міжатомних відстаней не виявлено. Крім того, уточнення структури з урахуванням розупорядкованого заповнення позицій не привело до покращання значень факторів достовірності та стандартних відхилень уточнюваних параметрів.

Проекцію елементарної комірки сполуки Tm₆Cu₈Ge₈ на площину xu та координаційні многогранники атомів подано на рис. 2. Міжатомні віддалі (табл. 4) корелюють з сумами атомних радіусів компонентів ($r_{Tm} = 1.81$, $r_{Cu} = 1.28$, $r_{Ge} = 1.36$ Å) [8]. Найбільше скорочення ($\Delta = (\delta - \Sigma r) / \Sigma r \cdot 100$ %) спостерігається між атомами Tm1-Ge2 (8.4 %), Ge1-Ge2 (7.4 %), Cu-Ge2 (6.8 %) та Tm2-Ge1 (6.6 %), що може свідчити про певну частку ковалентності у цих зв'язках.

Структуру сполуки Tm₆Cu₈Ge₈ можна подати як укладання тетраедрів з атомів Германію навколо атомів Купруму, у пустотах між якими розташовані атоми Тулію. Укладанням подібних тетраедрів можна також описати структуру сполуки TmCu₂Ge₂, яка кристалізується у тетрагональному

структурному типу CeAl_2Ge_2 [2] (рис.3). Обидві сполуки утворюються при еквіатомному співвідношенні Купруму та Германію у системі Tm-Cu-Ge і перебувають в рівновазі при 870 К.

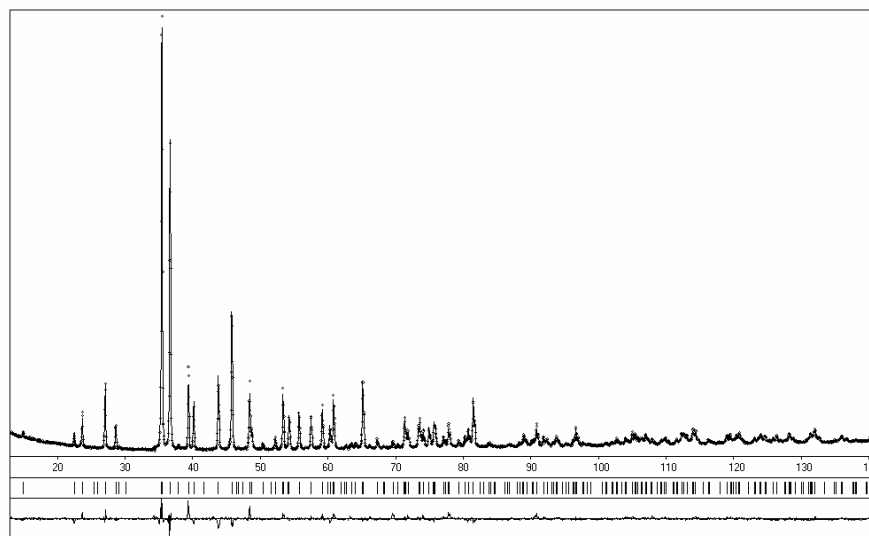


Рис. 1. Дифрактограма сполуки $\text{Tm}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$ (Cu K_α -випромінювання) та різницева діаграма між експериментальним та теоретичним профілями. Вертикальні риси вказують на положення відбиттів hkl .

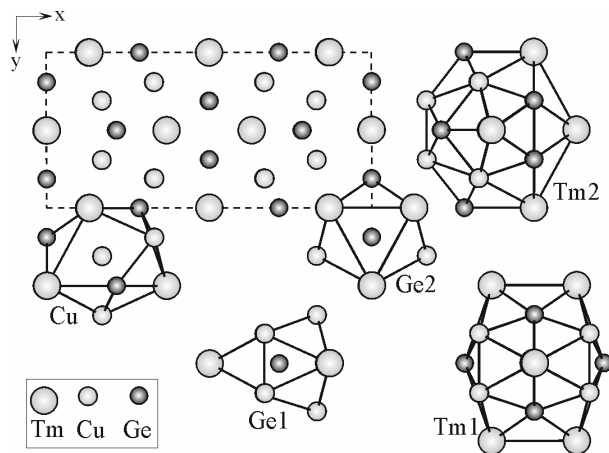


Рис. 2. Проекція елементарної комірки сполуки $\text{Tm}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$ на площину xy та координаційні багатогранники атомів

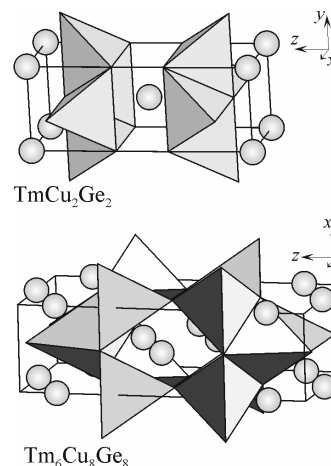


Рис.3. Укладання тетраедрів з атомів меншого розміру та атомів Tm (світлі кулі) у структурі сполук TmCu_2Ge_2 та $\text{Tm}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$

Таблиця 2

Координати атомів та ізотропні параметри теплових коливань атомів у структурі сполуки $\text{Tm}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$, уточнені з монокристалних (потовщений шрифт) та порошкових (нахилений шрифт) рентгенівських даних

Атом	ПСТ	x	y	z	B_{iso}
Tm1	$2d$	0	1/2	0	0.41(3) <i>0.68(9)</i>
Tm2	$4i$	0	0	0.12962(8) <i>0.1298(2)</i>	0.35(2) <i>0.60(5)</i>
Cu	$8l$	0	0.1908(3) <i>0.1933(5)</i>	0.33019(2) <i>0.3292(3)</i>	0.64(5) <i>1.37(12)</i>
Ge2	$4h$	1/2	0.1909(3) <i>0.1923(6)</i>	0	0.43(5) <i>0.57(9)</i>
Ge1	$4j$	1/2	0	0.2162(2) <i>0.2156(3)</i>	0.51(6) <i>0.81(8)</i>

Таблиця 3

**Анізотропні параметри теплових коливань атомів у структурі
сполуки $Tm_6Cu_8Ge_8$, уточнені за монокристалними даними**

B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
0.0052(5)	0.0037(5)	0.0066(11)	0.00000	0.00000	0.00000
0.0034(4)	0.0076(4)	0.0022(8)	0.00000	0.00000	0.00000
0.0087(8)	0.0048(7)	0.0109(15)	0.00000	0.00000	-0.0028(7)
0.0057(8)	0.0057(8)	0.005(2)	0.00000	0.00000	0.00000
0.0050(9)	0.0102(9)	0.004(2)	0.00000	0.00000	0.00000

Таблиця 4

**Міжатомні віддалі (δ) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки
 $Tm_6Cu_8Ge_8$, розраховані за монокристалними даними**

Атом и	$\delta, \text{Å}$	КЧ	Ато ми	$\delta, \text{Å}$	КЧ	Атом и	$\delta, \text{Å}$	КЧ
Tm1 – 4Ge2	2.905(2)	20	Cu – 1Ge2 – 2Ge1 – 1Cu – 1Ge1 – 2Tm2 – 1Tm2 – 2Cu – 2Tm1	2.460(2) 2.504(1) 2.519(3) 2.572(3) 2.957(1) 3.030(2) 3.122(2) 3.363(2)	12	Ge1 – 2Cu – 1Ge2 – 2Tm1 – 4Tm2	2.460(2) 2.519(3) 2.905(2) 3.006(1)	9
– 2Ge1	2.971(3)							
– 8Cu	3.363(2)							
– 4Tm2	3.7498(5)							
– 2Tm1	4.1368(1)							
Tm2 – 4Cu	2.957(1)	19				Ge2 – 4Cu – 2Cu – 2Tm2 – 1Tm1	2.504(1) 2.572(3) 2.961(2) 2.971(3)	9
– 2Ge1	2.961(2)							
– 4Ge2	3.006(1)							
– 2Cu	3.030(2)							
– 2Ge1	3.508(1)							
– 1Tm2	3.562(2)							
– 2Tm1	3.7498(5)							
– 2Tm2	4.1368(1)							

Висновки. Тернарний германід $Tm_6Cu_8Ge_8$ при 870 К кристалізується у структурному типі $Gd_6Cu_8Ge_8$ (просторова група $Immm$, символ Пірсона $oI22$), де атоми Cu та Ge впорядковано розташовані у трьох кристалографічних положеннях $8l$, $4h$ і $4j$.

1. Hanel G., Nowotny H. *Silicide und Germanide mit $Gd_6Cu_8Ge_8$ -Struktur* // *Monatsh. Chem.* – 1970. – В. 101. – S. 463 – 468. 2 Fedyna L.O., Bodak O.I., Tokaychuk Ya.O., Fedyna M.F., Mokra I.R. *Ternary system Tm-Cu-Ge: isothermal section of the phase diagram at 870 K and crystal structures of the compounds* // *J. Alloys Compd.* – 2004. – Vol. 367. – P. 70-75. 3 Salamakha P.S., Zaplatynsky O.V., Sologub O.L., Bodak O.I. *New ternary compounds with $Gd_6Cu_8Ge_8$ -type* // *Polish J. Chem.* – 1996. – Vol. 70. – P. 158-161. 4 Rieger W. *Die Kristallstruktur von $Gd_6Cu_8Ge_8$ und isotypen Phasen* // *Monatsh. Chem.* – 1970. – В. 101. – S. 449 – 462. 5 Федина М., Федорчук А. *Кристалічна структура тернарного силіциду $Dy_6Cu_8+xSi_8-x$ ($x = 0.4$)* // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 2007. – Вип. 48. – Ч.1. – С. 78-82. 6 Stoe & Cie. *X-RED and X-Area Software*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany. – 2003. 7 Akselrud L.G., Grin Yu.M., Pecharsky V.K., Zavalij P.Yu., Fundamensky V.S. *CSD – universal program package for single crystal or powder structure data treatment* // *Coll. Abstr. 12th Eur. Crystallogr. Meeting, Moscow.* – 20-29 August 1989. – Vol.3. –P.155. 8. Emsley J. *The Elements*, Oxford University Press, Oxford. – 1997.