

5. Krier G., Jepsen O., Burkhardt A., Andersen O. K. The TBLMTO-ASA program, version 4.7 // Max-Planck-Institut für Festkörperforschung: Stuttgart, Germany, 2000.

Михалічко О.Б.

*кандидат хімічних наук,
хімік-аналітик,
ТОВ «ФУКС МАСТИЛА Україна»*

Федина Л.О.

*кандидат хімічних наук, доцент,
завідувач кафедри,
Львівський інститут економіки і туризму*

Федорчук А.О.

*доктор хімічних наук, професор,
Львівський національний університет ветеринарної медицини
та біотехнологій імені С. З. Гжицького*

Федина М.Ф.

*кандидат хімічних наук, доцент,
завідувач кафедри,
Національний лісотехнічний університет України*

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕТРАРНОЇ СПОЛУКИ $\text{La}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$

Сполуки зі структурою впорядкованої надструктури CeGa_2Al_2 до типу BaAl_4 у потрійних системах $R\text{-Cu-Ge}$, де R – рідкісноземельний метал, мають чи не найбільше представників серед структурних типів [1-5]. Бінарних германідів з таким типом структури досі не виявлено. Серед тернарних галідів Купруму і РЗМ частіше реалізується структурний тип BaAl_4 [6-13], причому утворюються також бінарні галіди з цією структурою. Тому цікавою була перевірка існування тетрарної фази, яка містила б у своєму складі як Галій, так і Германій.

Дифракційним рентгенівським методом порошку (дифрактометр Huber G670 Imaging Plate Guinier camera, $\text{Cu } K\alpha_1$ – випромінювання, інтервал $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, крок сканування – $0,015^\circ$) досліджено кристалічну структуру нової тетрарної сполуки $\text{La}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$.

Сплав масою 1 г виготовлено в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону з металів високої чистоти (не менше 99,85 мас. % основного компонента). Як гетер використано губчастий титан. Зразок гомогенізовано при 870 К протягом 900 год у вакуумованій кварцовій ампулі з подальшим гартуванням у холодній воді. Профільні та структурні параметри уточнено методом Рітвельда – порівнянням теоретично розрахованих профілів дифрактограм з експериментальними. Усі розрахунки виконано з використанням комплексу програм WinCSD [14].

Сполука $\text{La}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$ належить до структурного типу BaAl_4 (символ Пірсона $tI10$, просторова група $I4/mmm$, $a = 4,24135$ (3), $c = 10,3365$ (1) Å, $V = 185,943$ (5) Å³; $R_I = 0,0516$, $R_P = 0,1285$). Координати, ізотропні параметри коливання атомів у структурі сполуки $\text{La}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$ наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

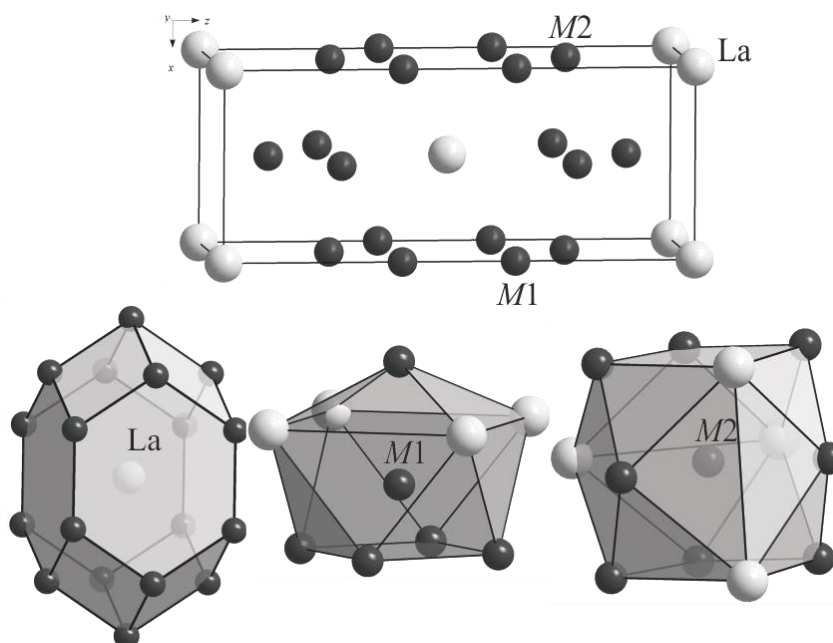
**Координати, ізотропні параметри коливання атомів
у структурі сполуки $\text{La}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$**

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}} (\text{Å}^2)$
La	2 (e)	0	0	0	1,11 (3)
$M1^*$	4 (d)	0	1/2	1/4	1,17 (5)
$M2^{**}$	4 (f)	0	0	0,3794 (2)	1,42 (5)

* $M1 = 0,750 \text{ Cu} + 0,250 \text{ Ga}$;

** $M2 = 0,500 \text{ Ga} + 0,500 \text{ Ge}$.

Координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $\text{La}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$ аналогічні до поліедрів вихідної структури типу BaAl_4 (рис. 1): для атомів La – гексагональні призми з шістьма додатковими атомами, для атомів статистичних сумішей $M1$ та $M2$ – тетрагональні антипризми з одним додатковим атомом і кубооктаедри, відповідно.



**Рис. 1. Елементарна комірка структури сполуки $\text{La}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$
та координаційні многогранники атомів**

Очевидно, що домінуючим фактором для реалізації цього структурного типу у названих системах є не природа X -компонента, а концентрація валентних електронів на формульну одиницю.

Список використаних джерел:

1. Salamakha P. S., Konyk M. B., Dzyanyi R. et al. Systematics of rare earth-copper-germanium systems // Polish J. Chem. – 1996. – Vol. 70. – P. 270–274.
2. Белан Б. Д. Фазовые равновесия, кристаллические структуры и свойства соединений в тройных системах Eu-{Fe,Co,Ni,Cu}-{Si,Ge}: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Львов, 1988. – 17 с.
3. Коник М., Горинь А., Серкіз Р. Потрійна система Er-Cu-Ge при 870 К // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2012. – Вип. 53. – С. 42–50.
4. Fedyna L. O., Vodak O. I., Tokajchuk Ya. O. et al. Ternary system Tm-Cu-Ge: isothermal section of the phase diagram at 870K and crystal structures of the compounds // J. Alloys Compd. – 2004. – Vol. 367. – P. 70–75.
5. Федына Л., Федына М., Федорчук А. Дослідження системи Sm-Cu-Ge при 870 К // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2014. – Вип. 55. – Ч. I. – С. 77–86.
6. Шевченко И. П., Маркив В. Я., Кузьменко П. П. Изотермические сечения (500°C) диаграмм состояния систем {La,Ce,Pr,Nd}-Cu-Ga // Вестн. Киев. ун-та. Физика – 1987. – Вып. 28. – С. 7–16.
7. Шевченко И. П., Маркив В. Я. Фазовые равновесия и кристаллическая структура соединений в системах Eu-Cu-Ga и Yb-Cu-Ga // Изв. РАН. Мет. – 1993. – № 6. – С. 183–189.
8. Шевченко И. П., Маркив В. Я., Белявина Н. Н., Кузьменко П. П. Фазовые равновесия и кристаллическая структура соединений в системах Gd-Cu-Ga и Tb-Cu-Ga // Вестн. Киев. ун-та. Физика – 1988. – Вып. 29. – С. 10–18.
9. Шевченко И. П., Маркив В. Я., Ярмолюк Я. П., Гринь Ю. Н., Федорчук А. А. Фазовые равновесия и кристаллическая структура соединений в системе Ho-Cu-Ga // Изв. АН СССР. Мет. – 1989. – № 1. – С. 214–217.
10. Шевченко И. П., Маркив В. Я., Кузьменко П. П. Фазовые равновесия (500°C) и кристаллическая структура соединений в системах Er-Cu-Ga и Tm-Cu-Ga // Деп. В УкрНИИТИ. 15.09.1987. – № 2528.
11. Belgacem B., Pasturel M., Tougait O. et al. Crystal structure and magnetic properties of novel intermetallic compounds in the Er-Cu-Ga system // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 478. – P. 89–95.
12. Маркив В. Я., Шевченко И. П., Белявина Н. Н. Фазовые равновесия и кристаллическая структура соединений в системе Lu-Cu-Ga // Изв. АН СССР. Мет. – 1989. – № 2. – С. 204–207.
13. Михалічко О. Б. Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук у системах {La, Gd, Er}-Cu-Ga-Si при 600°C: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / Львів. нац. ун-т. Львів, 2013. – 20 с.
14. Akselrud L. G., Zavalii P. Yu., Grin Yu. N., Pecharsky V. K. et al. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // Mat. Sci. Forum – 1993. – Vol. 133–136. – P. 335–340.