

Gd₅Ge₄ утворюються обмежені тверді розчини заміщення протяжністю 6 і 10 ат.% Sb, відповідно, а на основі бінарних стибідів GdSb і Gd₄Sb₃ – протяжністю 6 і 28 ат.% Ge, відповідно. Розчинність третього компонента в інших бінарних сполуках не перевищує 1 ат.%.

У системі Gd–Ge–Sb при 600°C підтверджено існування двох відомих з літератури тернарних сполук – Gd₆Ge_{4,3}Sb_{11,7} (власний СТ) [2] і Gd₅Ge₂Sb₂ (СТ Eu₅As₄) [3], а також синтезовано нову сполуку Gd₂Ge_{2,88}Sb_{0,65} (СТ Gd₂Ge_{2,94}Sn_{0,82}). Встановлено, що при 600°C Gd₅Ge₂Sb₂ характеризується протяжною областю гомогенності (12 ат.% Ge/Sb) вздовж ізоконцентрати 55,5 ат.% Gd. Для всіх трьох тернарних сполук визначено параметри кристалічної структури (табл.).

Таблиця

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Gd–Ge–Sb при 600°C

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри елементарної комірки, Å		
Gd ₆ Ge _{4,3} Sb _{11,7}	Gd ₆ Ge _{4,3} Sb _{11,7}	<i>oI46</i>	<i>Immm</i>	4,1420(4)	10,4411(9)	26,228(2)
Gd ₂ Ge _{2,88} Sb _{0,65}	Gd ₂ Ge _{2,94} Sn _{0,82}	<i>oS32</i>	<i>Cmcm</i>	4,0198(2)	30,3729(18)	4,1340(2)
Gd ₅ Ge _{2,0-0,9} Sb _{2,0-3,1}	Eu ₅ As ₄	<i>oS36</i>	<i>Cmce</i>	15,169(7)- 15,240(7)	7,980(4)- 8,025(4)	7,977(4)- 8,039(3)

1. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter. – 2001. – 26. – P. 12–19.

2. Lam R., McDonald R., Mar A. Rare-earth germanium antimonides RE₆Ge_{5-x}Sb_{11+x} (RE = La-Nd, Sm, Gd-Dy). I. Syntheses and structures // Inorg. Chem. – 2001. – 40. – P. 952–959.

3. Yao J., Zhang Y., Wang P.L., Lutz L., Miller G.J., Mozharivskiy Y.A. Electronically induced ferromagnetic transitions in Sm₅Ge₄-type magnetoresponse phases // Phys. Rev. Lett. – 2013. – 110. – 077204.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ CeNiIn_{0,57}Sn_{0,43}

Домінюк Н., Горяча С., Ничипорук Г., Муць І., Заремба В.

Львівський національний університет імені Івана Франка, nataliia.dominiuk@lnu.edu.ua

Серед значної кількості тернарних інтерметалідів рідкісноземельних металів сполуки еквіатомного складу CeTX (T – d-метал, X – p-елемент III-V груп періодичної системи) привертають увагу своїми структурними особливостями та різноманіттям фізичних властивостей. Значний вплив має заміщення атомів d-металу p-елементом (Ge) у сполуках CeRhIn та CePdIn на їхні структурні характеристики та магнітні властивості. Під час взаємного заміщення p-елементів у системах CeNiIn_{1-x}M_x (M = Al, Ga, Ge, Sb) формуються тверді розчини різної протяжності. Утворення монокристалів та уточнення їх кристалічної структури підтверджують розчинність четвертого компонента у вихідних сполуках. Дослідження кристалічної структури сполуки CeNiIn_{0,57}Sn_{0,43}, що є частиною робіт по вивченню взаємодії компонентів у системі CeNiIn_{1-x}Sn_x при 873 K, є предметом нашої роботи.

Синтез монокристалів для структурних досліджень проведено зі сплаву складу Ce_{0,333}Ni_{0,333}In_{0,186}Sn_{0,148} за спеціальною методикою. Попередньо сплавлений зразок запаяли в танталовий контейнер, помістили у вакуумовану кварцову ампулу і піддавали спеціальній термічній обробці в муфельній печі з автоматичним контролем температури нагрівання і охолодження. Взаємодії сплаву з матеріалом контейнера не спостерігали. Отримані монокристали неправильної форми протестували методом Лауе для подальших структурних досліджень. Масив експериментальних даних одержали на монокристалічному дифрактометрі Stoe IPDS-II (Мо Kα-випромінювання). Структуру розв'язано та уточнено в рамках просторової групи P-62m з використанням комплексу програм SHELXL-97 [1]. Сполука CeNiIn_{0,57}Sn_{0,43} кристалізується в структурному типі ZrNiAl [2]: a = 0,74213(10);

$c = 0,40825(8)$ нм; $R_1 = 0,0155$; $wR_2 = 0,0303$; 282 незалежних відбиття hkl , 15 уточнюваних параметрів. Атоми індію та стануму утворюють статистичну суміш, склад якої під час розрахунків фіксували згідно вихідного складу зразка та результатів EDX аналізу монокристала (електронний скануючий мікроскоп Leica 420i): 33(1) ат. % Ce, 33(1) ат. % Ni, 19(1) ат.% In, 15(1) ат. % Sn, оскільки розділити ці два елементи рентгенівськими методами неможливо через їхню близьку електронну будову.

У табл. 1 наведено уточнені координати та параметри теплового коливання атомів у структурі сполуки $CeNiIn_{0,57}Sn_{0,43}$, а на рис. 1 зображено проекцію її кристалічної структури на площину XY .

Таблиця 1

Координати та параметри теплового коливання атомів у структурі сполуки $CeNiIn_{0,57}Sn_{0,43}$

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{екв.}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Ce	$3f$	0,58536(6)	0	0	0,0106(1)
*M	$3g$	0,24557(7)	0	1/2	0,0098(1)
Ni1	$2d$	1/3	2/3	1/2	0,0119(2)
Ni2	$1a$	0	0	0	0,0127(3)
*M = 0,57 In + 0,43 Sn					

Координаційними многогранниками для атомів Ce є сімнадцятивершинники. Координаційне число для атомів статистичної суміші індію та стануму становить 12, а координаційними многогранниками є деформовані тетрагональні призми з центрованими бічними гранями. Атоми найменшого розміру (нікелю) розміщені в центрах тригональних призм з центрованими бічними гранями (КЧ = 9). Найкоротші віддалі в структурі цієї сполуки між атомами Ni2–M ($\delta = 0,2736$ нм) та Ni1–M ($\delta = 0,2855$ нм) є більшими від суми ковалентних радіусів, яка становить 0,2607 нм [3].

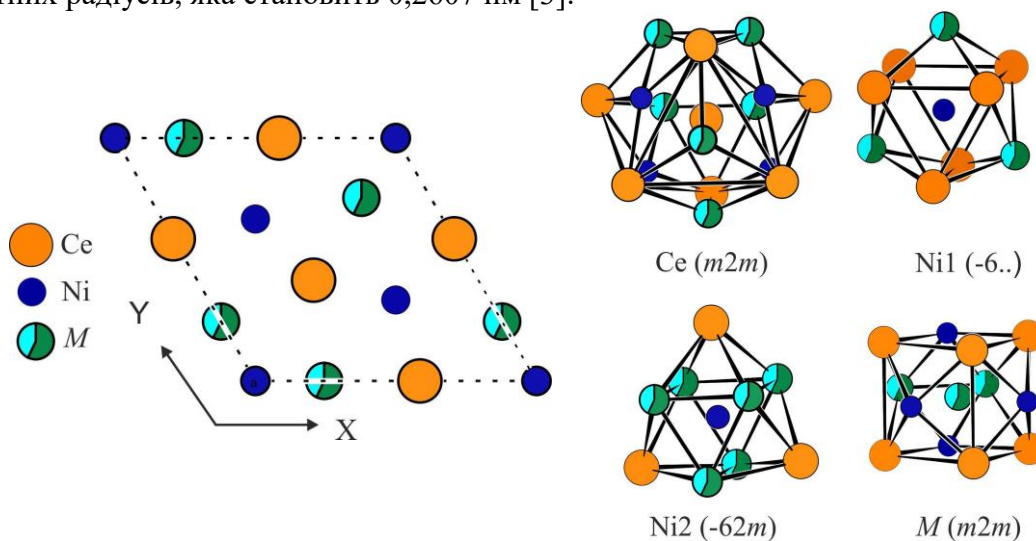


Рис. 1 Проекція кристалічної структури сполуки $CeNiIn_{0,57}Sn_{0,43}$ на площину XY та координаційні многогранники атомів

Частина роботи виконана в рамках дослідницької стипендії фонду ДААД (Німеччина).

1. Sheldrick G.M. SHELX–97: Program for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Germany, 1997.
2. Крип'якевич П.І., Марків В.Я., Мельник Е.В. Кристалічні структури сполук $ZrNiAl$, $ZrCuGa$ і їх аналогів // Доп. АН УРСР. Сер. А. 1967. № 8. С. 750–753.
3. Emsley J. The Elements. Oxford University Press. Oxford, U.K. 1999.