

В.М.Федина, Р.Є.Гладишевський

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК RRe_2 ($R = Gd, Dy, Er$)

Спінанням порошків металів із наступною електродуговою плавкою спечених таблеток синтезовано сполуки $GdRe_2$, $DyRe_2$ та $ErRe_2$. За допомогою рентгенівської дифракції встановлено кристалічну будову цих сполук: структура типу $MgZn_2$, символ Пірсона $hP12$, просторова група $P6_3/mmc$, параметри елементарної комірки: $a = 5.4291(2)$ і $c = 8.8522(5)$ Å для $GdRe_2$, $a = 5.3700(2)$ і $c = 8.7670(4)$ Å для $DyRe_2$, $a = 5.37305(7)$ і $c = 8.77701(19)$ Å для $ErRe_2$. Координаційні многогранники атомів у структурі сполук RRe_2 такі: 16-вершинник Франка–Каспера (лавесівський многогранник) для атома R та ікосаедри для атомів Re . У структурі атоми Re утворюють сітки кагоме, які особливі тим, що в половині трикутників відстані $Re-Re$ скорочені по відношенню до суми атомних радіусів Re на 6.3 (для $GdRe_2$), 5.6 ($DyRe_2$), 5.3 % ($ErRe_2$) і приблизно відповідають сумі ковалентних радіусів.

ВСТУП. Синтез інтерметалічних сполук та дослідження їхніх кристалічних структур є одним з основних завдань неорганічної хімії [1]. Отримана інформація є важливою для створення нових функціональних матеріалів на основі цих сполук. В свою чергу, для передбачення необхідних фізико-хімічних властивостей інтерметалідів необхідно, насамперед, звертати увагу на властивості простих речовин, з яких здійснюють синтез, відомості про їхню будову та точні кристалографічні характеристики. Варто зазначити, що сполуки за участю рідкісноземельних металів (R), як і сполуки з Re часто використовують як катализатори деяких органічних перетворень, а також як ефективні абсорбенти H_2 . Відповідно до бази даних [2], сполуки RRe_2 (структурний тип $MgZn_2$, символ Пірсона $hP12$, просторова група $P6_3/mmc$) вивчали автори праць [3–11] методом Дебая–Шеррера для отримання параметрів елементарних комірок, за виключенням сполуки з Y , для якої було проведено повне рентгеноструктурне дослідження. Тому метою нашої праці було прецизійне визначення параметрів елементарних комірок та координат атомів кристалічних структур сполук RRe_2 .

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Труднощі синтезу сполук RRe_2 зумовлені значними відмінностями в значеннях температур плавлення і питомої густини між R та Re ($T_{пл} = 798–1663$ °C і $\rho = 4.47–9.85$ г·см⁻³ для R ; $T_{пл} = 3180$ °C і $\rho = 21$ г·см⁻³ для Re) [12]. Зважаючи на це, синтез здійснювали в два етапи: спінанням спресованих у таблетки порошків металів високої чисто-

ти у вакуумованих ампулах при температурі 800 (48 год) та 1000 °C (10 год) та електродуговою плавкою спечених таблеток в атмосфері аргону на мідному водоохолоджуваному поді. Для зняття напруг натерті у порошок зразки для рентгенівської дифракції відпалювали у вакуумованих кварцевих ампулах при 200 °C впродовж 4 год.

Масиви рентгенівських дифракційних даних отримували на порошковому дифрактометрі ДРОН-2М (випромінювання FeK_{α} , сцинтиляційний детектор, геометрія Бреґга–Брентано, діапазон кутів $20 \leq 2\theta \leq 130^\circ$, крок — 0.02°). Для ідентифікації фаз використовували комплекс програм STOE WinXPow [13]. Кристалічну структуру диренідів рідкісноземельних металів уточнювали повнопрофільним методом Рітвельда за дифрактограмами зразків, знятих на дифрактометрі HZG-4a (випромінювання CuK_{α} , сцинтиляційний детектор, геометрія Бреґга–Брентано, діапазон кутів $15 \leq 2\theta \leq 130^\circ$, крок — 0.02° , час витримки в точці 18 с) за допомогою комплексу програм FullProf Suite [14]. Умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення структур сполук наведено на рис. 1 та у табл. 1, координати та ізотропні параметри зміщення атомів — у табл. 2.

Кристалічна структура сполук $GdRe_2$, $DyRe_2$ та $ErRe_2$ належить до структурного типу $MgZn_2$ (символ Пірсона $hP12$, просторова група $P6_3/mmc$, параметри елементарної комірки: $a = 5.4291(2)$ і $c = 8.8522(5)$ Å для $GdRe_2$, $a = 5.3700(2)$ і $c = 8.7670(4)$ Å для $DyRe_2$, $a = 5.37305(7)$ і $c = 8.77701(19)$ Å для $ErRe_2$). Зразки RRe_2 ($R = Gd, Dy$ та Er) вия-

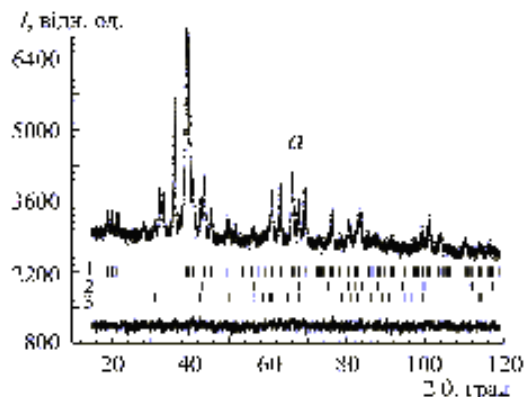
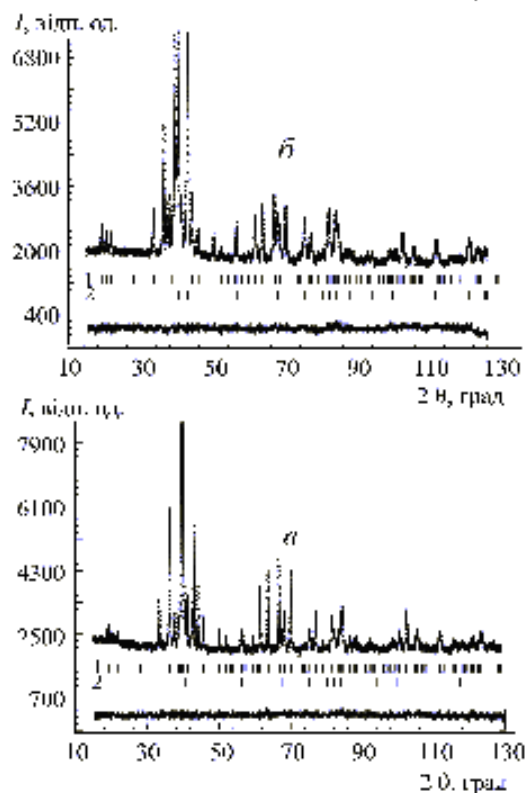


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми зразків складів $Gd_{33.3}Re_{66.7}$, $Dy_{33.3}Re_{66.7}$ та $Er_{33.3}Re_{66.7}$ ($CuK\alpha$ -випромінювання). *a*: 1 — $GdRe_2$; 2 — Re; 3 — Gd; *b*: 1 — $DyRe_2$; 2 — Re; *в*: 1 — $ErRe_2$; 2 — Re. Вертикальні риси вказують на положення відбиття hkl фаз.

вил
тиф
пік:

вані нами дирениди рідкісноземельних металів кристалізуються в структурному типі $MgZn_2$ ($hP12, P6_3/mmc$), який відносять до фаз Лавеса, і який доволі часто зустрічається серед структур інтерметалідів (рис. 2). У роботі [15] описано природу утворення цих фаз. Структура фаз Лавеса AB_2 характеризується співвідношенням атомних радіусів $r_A/r_B \approx 1.225$ ($r_{Gd}/r_{Re} = 1.32$, $r_{Dy}/r_{Re} = 1.29$, $r_{Er}/r_{Re} = 1.28$ [12]), що дозволяє інтерпретувати їх як щільну упаковку атомів різного радіуса. Згідно з [15], щільно упакована структура отримується не зближенням позитивно заряджених жорстких сфер з однорідним електронним газом, розподіленим по міжвузлях, а перекриванням зовнішніх сферичних s -оболонки атомів металів до суміщення максимумів електронної густини. Ці перекривання приводять до утворення металічних зв'язків—перекривань вздовж напрямків $A-A$, $B-B$ чи $A-B$. Строго сферична форма s -орбіталей атомів приводить до реалізації кубічної структури типу $MgCu_2$, а сфероїдальність s -орбіталей — до гексагональної структури типу $MgZn_2$. Меншій деформації сфероїдів відповідає гексагональний структурний тип $MgNi_2$. Крім того, у атомів B компонента може відбуватись збу-



дження, розщеплення чи перекривання зовнішніх (p , d -оболонки), що повинно привести до виникнення ковалентної складової в зв'язках між атомами B .

Кожний великий за розміром атом A (R) оточений 12 малими за розміром атомами B (Re) і чотирма атомами A , розташованими на вершинах тетраедра. Кожний атом B оточений шість-

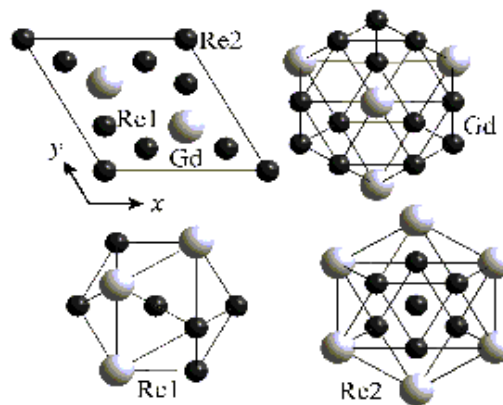


Рис. 2. Проекція кристалічної структури сполуки $GdRe_2$ на площину xy та координаційні многогранники атомів.

Т а б л и ц я 1

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних та результати уточнення структури сполук RRe_2 , $R = Gd, Dy, Er$ ($MgZn_2$, $hP12$, $P6_3/mmc$)

| Параметри | GdRe ₂ | DyRe ₂ | ErRe ₂ |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| Вміст основної фази, % | 87.49(5) | 66.42(9) | 80.00(3) |
| Параметри комірки, Å: <i>a</i> | 5.4291(2) | 5.3700(2) | 5.37305(7) |
| <i>c</i> | 8.8522(5) | 8.7670(4) | 8.77701(19) |
| Об'єм комірки <i>V</i> , Å ³ | 225.96(13) | 218.94(12) | 219.44(10) |
| Густина <i>D_x</i> , г·см ⁻³ | 15.570 | 16.228 | 16.336 |
| Параметр текстури <i>G</i> , [напрям] | 0.985(2), [001] | 0.983(4), [110] | 0.972(5), [111] |
| Інтервал 2θ (крок), град | 15–119 (0.02) | 15–126 (0.02) | 15–130 (0.02) |
| Час витримки в точці, с | 18 | 18 | 18 |
| Параметри ширини піків: <i>U</i> | 0.14(3) | 0.20(2) | 0.300(10) |
| <i>V</i> | -0.14(5) | 0.18(3) | -0.396(12) |
| <i>W</i> | 0.279(14) | 0.112(8) | 0.178(4) |
| Параметр змішування η | 0.756(13) | 0.534(12) | 0.604(10) |
| Параметри асиметрії піків: <i>P</i> ₁ | 0.077(6) | 0.111(6) | 0.145(5) |
| <i>P</i> ₂ | 0.027(2) | 0.057(2) | 0.021(2) |
| Фактори розбіжності: <i>R</i> _B | 0.0563 | 0.0640 | 0.0657 |
| <i>R</i> _F | 0.0810 | 0.0759 | 0.0759 |
| <i>R</i> _p | 0.0154 | 0.0209 | 0.0178 |
| <i>R</i> _{wp} | 0.0195 | 0.0270 | 0.0227 |
| χ ² | 1.13 | 1.52 | 1.20 |
| Кількість уточнених параметрів | 24 | 24 | 24 |

Т а б л и ц я 2

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполук RRe_2 , $R = Gd, Dy, Er$ ($MgZn_2$, $hP12$, $P6_3/mmc$)

| Сполука | Атом | ПСТ | Координати атомів | | | <i>B</i> _{ізо} , Å ² |
|-------------------|------|-----|-------------------|-----------|-----------|--|
| | | | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | |
| GdRe ₂ | Re1 | 6h | 0.1754(4) | 0.3509(8) | 1/4 | 1.63(4) |
| | Gd | 4f | 1/3 | 2/3 | 0.5666(3) | 1.05(5) |
| | Re2 | 2a | 0 | 0 | 0 | 1.61(8) |
| DyRe ₂ | Re1 | 6h | 0.1725(4) | 0.3451(7) | 1/4 | 1.55(3) |
| | Dy | 4f | 1/3 | 2/3 | 0.5628(2) | 0.97(4) |
| | Re2 | 2a | 0 | 0 | 0 | 1.46(1) |
| ErRe ₂ | Re1 | 6h | 0.1720(3) | 0.3441(6) | 1/4 | 0.82(3) |
| | Er | 4f | 1/3 | 2/3 | 0.5643(2) | 0.23(3) |
| | Re2 | 2a | 0 | 0 | 0 | 0.94(5) |

ма сусідами, які розміщені по вершинах октаедра. Координаційні многогранники атомів у структурі сполук RRe_2 такі: 16-вершинник Франка–Каспера (лавесівський многогранник) для атома *R* та ікосаедри для атомів Re (рис. 2).

У структурі типу $MgZn_2$ частина атомів меншого розміру (положення Re1) утворює плоскі сітки кагоме (при $z = 1/4$ та $3/4$), які складаються з шестикутників, що сполучені вершинами. Між шестикутниками утворюються проміжки у вигляді рівносторонніх трикутників з двома протилежними орієнтаціями (рис. 3). Особливою

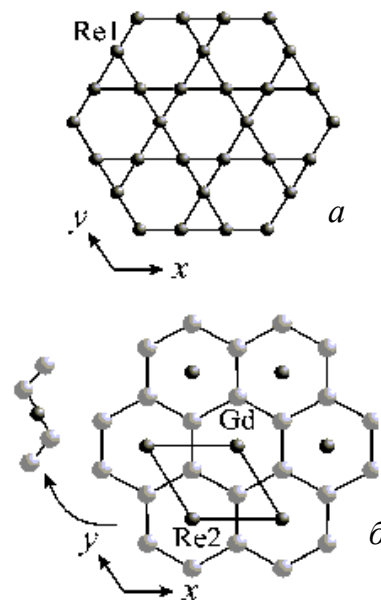


Рис. 3. Сітки кагоме, утворені атомами Re при $z = 1/4$ та $3/4$ (виділено трикутники з коротшими відстанями Re–Re) (а); гексагональні гофровані сітки з атомів *R* і Re при $z \approx 0$ та $1/2$ (б).

ознакою трикутників однієї з орієнтацій є кластерування атомів, адже відстань Re–Re стає коротшою по відношенню до суми атомних радіусів ($\delta_{Re-Re} = 2.745$ Å) і приблизно відповідає сумі ковалентних радіусів ($\delta_{Re-Re} = 2.560$ Å): відповідні міжатомні відстані Re–Re для

GdRe₂ становлять 2.5715(10) Å, для DyRe₂ — 2.590(4) Å і для ErRe₂ — 2.5998(12) Å. Як видно з рис. 3, кожен атом Re утворює не чотири рівноцінні зв'язки, а два з відстанню, яка приблизно відповідає сумі ковалентних радіусів, тоді як два інших — сумі атомних радіусів. Можна припустити, що атом Re утворює частково два ковалентні і два металічні зв'язки. Завдяки цьому в шарах атомів при $z = 1/4$ та $3/4$ формуються трикутні угруповання Re₃, які і є частиною сіток кагоме.

Інший шар атомів існує при $z \approx 0$ та $1/2$ у вигляді гофрованих гексагональних сіток з атомів R, всередині кожного шестикутника знаходиться атом Re (положення Re2).

ВИСНОВКИ. Сполуки GdRe₂, DyRe₂ та ErRe₂ кристалізуються в гексагональному структурному типі MgZn₂ і складаються з двох шарів атомів, які чергуються вздовж кристалографічного напрямку [001]. Один з них — сітки кагоме, де спостерігається кластерування атомів Re з утворенням трикутників Re₃. При збільшенні порядкового номера рідкісноземельного металу відстані Re–Re в межах кластерів незначно зростають.

РЕЗЮМЕ. Спеканием порошков металлов с последующей электродуговой плавкой полученных таблеток синтезированы соединения GdRe₂, DyRe₂ и ErRe₂. С помощью рентгеновской дифракции установлено кристаллическое строение этих соединений: структура типа MgZn₂, символ Пирсона hP12, пространственная группа $P6_3/mmc$, параметры элементарной ячейки: $a = 5.4291(2)$ и $c = 8.8522(5)$ Å (для GdRe₂), $a = 5.3700(2)$ и $c = 8.7670(4)$ Å (DyRe₂), $a = 5.37305(7)$ и $c = 8.77701(19)$ Å (ErRe₂). Координационные полиэдры атомов в структуре соединений RRe₂ следующие: 16-вершинник Франка–Каспера (лавесовский полиэдр) для атома R, а также икосаэдры для атомов Re. В структуре атомы Re формируют сетки кагоме, особенность которых проявляется в том, что в половине треугольников расстояния Re–Re укорочены по отношению к сумме атомных радиусов Re на 6.3 (для GdRe₂), 5.6 (DyRe₂), 5.3 % (ErRe₂) и приблизительно соответствуют сумме ковалентных радиусов.

SUMMARY. The compounds GdRe₂, DyRe₂ and ErRe₂ were synthesized by heating of powdered metals and arc-melting of pellets. The crystal structures of these compounds were established by X-ray powder diffraction: MgZn₂ type of structure, Pearson symbol hP12, space group $P6_3/mmc$, unit-cell parameters $a = 5.4291(2)$ and $c = 8.8522(5)$ Å for GdRe₂, $a = 5.3700(2)$ and $c = 8.7670(4)$ Å for DyRe₂, $a = 5.37305(7)$ and $c = 8.77701(19)$ Å for ErRe₂. The coordination polyhedra of the atoms in the structure of the compounds are as follows: 16-vertex Frank–Kasper polyhedron (Laves polyhedron) for the rare-earth atom and icosahedra for the Re atoms. The Re atoms form kagome nets. The peculiarity of the nets is the distance Re–Re in half of the triangles, which is shorter than the sum of the atomic radii of Re by 6.3 (for GdRe₂), 5.6 (DyRe₂), 5.3 % (ErRe₂) and approximately equal to the sum of the covalent radii of Re.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Intermetallic compounds. Crystal structures of intermetallic compounds* / Eds. J.H. Westbrock, Fleischer. -London: John Wiley & Sons, 2000.
2. *Villars P., Calvert L.D.* // Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. -Metals Park (Ohio): ASM, 1985. -1–3. -P. 3258.
3. *Бадаева Т.А., Дашевская Л.И.* // Изв. АН СССР. Металлы. -1970. -№ 4. -С. 189—193.
4. *Черкашин С.С., Теслюк М.Ю., Франкевич Д.П.* // Кристаллография. -1967. -12, № 4. -С. 712—713.
5. *Савицкий Е.М., Хамидов О.Х.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1965. -1, № 11. -С. 1873—1877.
6. *Elliot R.P.* // Coll. Abs. 4 Conf. Rare Earth Res. -1964. -P. 215—245.
7. *Савицкий Е.М., Хамидов О.Х.* // Изв. АН СССР. Металлы. -1968. -№ 6. -С. 158—162.
8. *Савицкий Е.М., Хамидов О.Х.* // Кристаллография. -1965. -10, № 6. -С. 917—918.
9. *Szklarz E.G., Giorgi A.L.* // J. Less-Common Met. -1981. -81, № 2. -P. 349—351.
10. *Савицкий Е.М., Хамидов О.Х., Тьлкина М.А.* // Кристаллография. -1965. -10, № 6. -С. 917—918.
11. *Compton V.B., Matthias B.T.* // Acta Crystallogr. -1959. -12. -P. 651—654.
12. *Эмсли Дж.* Элементы / Пер. с англ. -М.: Мир, 1993.
13. *STOE WinXPow (2.21).* Hilpertstr. 10, D-64295 Darmstadt, 2007.
14. *Rodriguez-Carvajal J.* // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. -2001. -№ 26. -P. 12—19.
15. *Григорович В.К.* Металлическая связь и структура металлов. -М.: Наука, 1988.