

УДК 548.736

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК $UMn_{1,43}Ga_{0,57}$ ТА U_2Fe_3Ga

А. Зелінський¹, А. Федорчук², О. Зелінська¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

²Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
імені С.З. Гжицького, вул. Пекарська, 70, 79010 Львів, Україна

Методом рентгенівського порошкового аналізу вперше досліджено кристалічну структуру тернарних сполук $UMn_{1,43}Ga_{0,57}$ та U_2Fe_3Ga . Сполука $UMn_{1,43}Ga_{0,57}$ кристалізується у структурному типі $MgZn_2$ (просторова група $P6_3/mmc$, символ Пірсона $hP12$, $Z = 4$, $a = 0,52745(3)$ нм, $c = 0,81923(6)$ нм). Сполука U_2Fe_3Ga кристалізується у структурному типі Mg_2Cu_3Si (просторова група $P6_3/mmc$, символ Пірсона $hP12$, $Z = 2$, $a = 0,52180(3)$ нм, $c = 0,79797(6)$ нм).

Ключові слова: кристалічна структура, інтерметалічна сполука, галід.

Під час вивчення системи $U-Fe-Ga$ уздовж ізоконцентрації 0,333 ат. частки U ми виявили нову тернарну сполуку $UF_{2-x}Ga_x$, $x = 0,5$ та ізоструктурну до неї сполуку з Манганом $UMn_{2-x}Ga_x$, $x = 0,57$.

Зразки для дослідження синтезували сплавленням шихти, приготованої з металів високої чистоти (уран – 0,9976, залізо, манган – 0,9999, галій – 0,9999 мас. частки основного компонента) в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Склад сплавів контролювали, порівнянням їхньої маси з масою вихідної шихти (втрати під час плавлення не перевищували 2 %). Для гомогенізації сплави, загорнуті у молібденову фольгу, відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах за температури 870 К упродовж 720 год. Термічну обробку проводили в муфельній електропечі СНОЛ з автоматичним регулюванням температури. Після цього сплави гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул. Контроль гомогенності та рівноважності зразків виконували рентгенографічно. Кристалічну структуру сполук визначали й уточнювали методом порошку на основі масивів експериментальних інтенсивностей рефлексів, одержаних за допомогою порошкового дифрактометра ДРОН-4.07 (Cu K_α -випромінювання) в інтервалі кутів $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, з кроком сканування 0,02 використовуючи програму CSD [1].

Кристалічну структуру обох сполук досліджено методом рентгенівського порошкового аналізу. Масиви експериментальних даних отримано зі зразків складу $U_{33}Mn_{50}Ga_{17}$ і $U_{35}Fe_{46}Ga_{19}$. Дифрактограми проіндексовані в гексагональній сингонії. Уточнення параметрів елементарної комірки методом найменших квадратів привело до значень $a = 0,52745(3)$, $c = 0,81923(6)$ нм для $UMn_{1,43}Ga_{0,57}$ ($Z = 4$) та $a = 0,52180(3)$, $c = 0,79797(6)$ нм для U_2Fe_3Ga ($Z = 2$). Оскільки рентгенографічні дані та стехіометрія сполук свідчили про можливу належність їхніх структур до типу $MgZn_2$ (просторова

група (ПГ) $P6_3/mmc$) [2], то за вихідні взято координати атомів у цій структурі. Повнопрофільне уточнення кристалічної структури сполук дало фактори розбіжності $R_I = 0,1148$, $R_p = 0,2055$ у випадку $UMn_{1,43}Ga_{0,57}$ та $R_I = 0,1063$, $R_p = 0,1730$ у випадку U_2Fe_3Ga , для всіх 49 рефлексів, можливих у вимірюваних межах (рис. 1, 2). Кінцеві значення координат та параметрів теплового коливання атомів у структурі сполук наведені в табл. 1, 2.

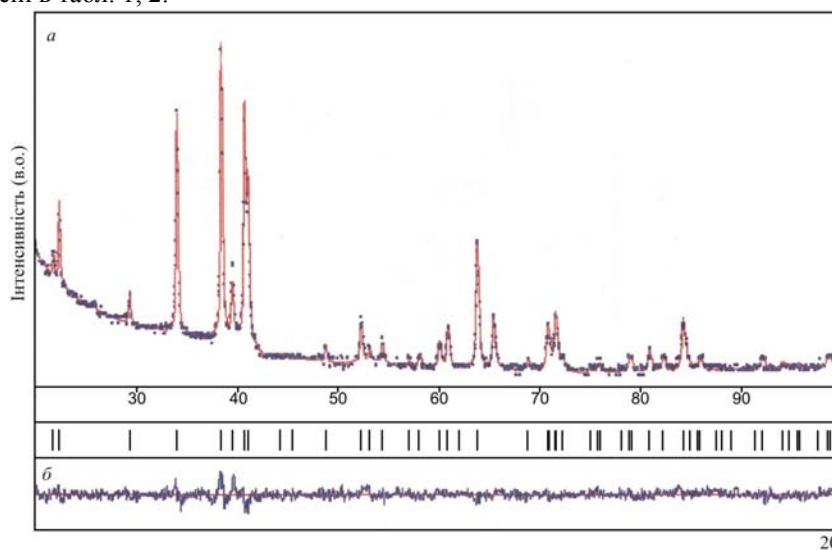


Рис. 1. Дифрактограма сполуки $UMn_{1,43}Ga_{0,57}$ (а) та різницева діаграма між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограми (б)

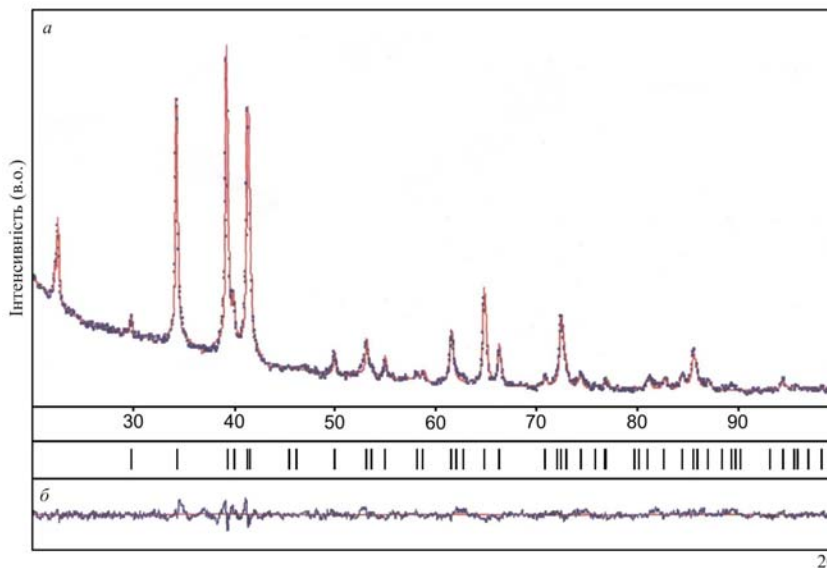


Рис. 2. Дифрактограма сполуки U_2Fe_3Ga (а) та різницева діаграма між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограми (б)

Таблиця 1

Координати та ізотропні теплові параметри атомів у структурі сполуки $UMn_{1,43}Ga_{0,57}$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{130} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
U	4f	1/3	2/3	0,5711(3)	0,66(6)
M1	6h	0,1686(9)	0,3372(5)	1/4	0,45(13)
M2	2a	0	0	0	0,7(2)

Примітка: M1 = 0,74(5) Mn + 0,26(5) Ga; M2 = 0,64(9) Mn + 0,36(9) Ga.

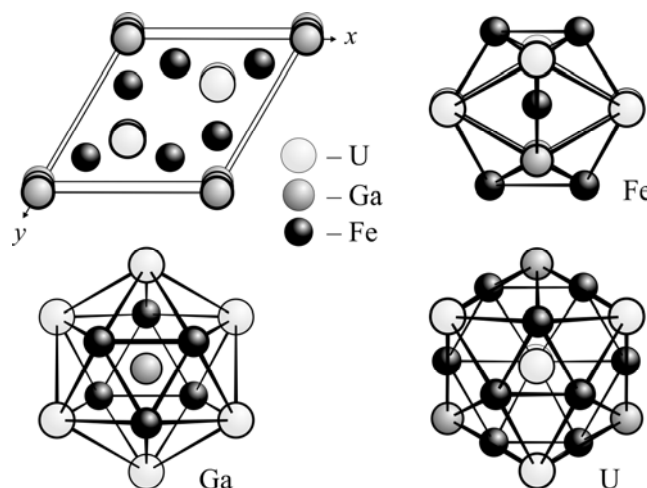
Таблиця 2

Координати та ізотропні теплові параметри атомів у структурі сполуки U_2Fe_3Ga

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{130} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
U	4f	1/3	2/3	0,5757(3)	1,46(4)
Fe	6h	0,1786(7)	0,3572(4)	1/4	0,81(10)
Ga	2a	0	0	0	0,5(2)

У структурі сполуки $UM_{1,43}Ga_{0,57}$ атоми Урану займають положення Магнію 4f, а статистична суміш Мангану і Галію – положення Цинку 6h і 2a. У випадку сполуки з Ферумом настає впорядкування типу Mg_2Cu_3Si [3], як і в ізоструктурному інтерметаліді U_2Co_3Al [4]: атоми перехідного металу займають положення 6h, а атоми р-елемента – положення 2a.

Атоми Урану в цих структурах мають координаційний многогранник у вигляді Франк-Касперівського шістнадцятивершинника (КЧ = 16). Атоми Мангану, Феруму і Галію мають координаційні многогранники у формі ікосаедра (КЧ = 12). За систематикою П. Крип'якевича сполука належить до п'ятого класу (координаційний многогранник ікосаедр, КЧ = 12). Розташування та координаційне оточення атомів у структурі сполук $UM_{2-x}Ga_x$ на прикладі U_2Fe_3Ga зображено на рис. 3. Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів наведені в табл. 3.

Рис. 3. Розташування та координаційне оточення атомів у структурі сполуки U_2Fe_3Ga

Таблиця 3

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі сполук
 $UMn_{1,43}Ga_{0,57}$ та U_2Fe_3Ga

$UMn_{1,43}Ga_{0,57}$				U_2Fe_3Ga			
Атом		δ , нм	КЧ	Атом		δ , нм	КЧ
U–	U	0,2931(4)	16	U–	U	0,2782(3)	16
	6M1	0,3017(4)			3Fe	0,2951(3)	
	3M1	0,3031(3)			6Fe	0,2959(3)	
	3M2	0,3100(1)			3Ga	0,3073(1)	
	3U	0,3260(1)			3U	0,3246(1)	
M1–	2M2	0,2563(3)	12	Fe–	2Fe	0,2422(5)	12
	2M1	0,2607(7)			2Ga	0,2566(2)	
	2M1	0,2668(7)			2Fe	0,2796(5)	
	4U	0,3017(4)			2U	0,2951(3)	
	2U	0,3031(3)			4U	0,2959(3)	
M2–	6M1	0,2563(3)	12	Ga–	6Fe	0,2566(2)	12
	6U	0,3100(1)			6U	0,3073(1)	

Відповідно до [5], ефективний радіус Урану в інтерметалічних сполуках становить 1,53 Å, тоді як в структурі чистого урану віддаль U–U дорівнює 2,75 Å [6], що значно менше від суми атомних радіусів U. У бінарних сполуках складу UM_2 { $M = Fe, Ni$ } зі структурою типу $MgZn_2$ відбувається скорочення віддалей U–U, які становлять у цих сполуках відповідно: 3,06 [7] і 3,01 Å [8]. Ми виявили, що в разі додавання Ga у тернарних сполуках зі структурою $MgZn_2$ тенденція до зменшення віддалей U–U зростає і найкоротша віддаль $\delta = 2,782$ Å зафіксована в сполуці $UFe_{1,7}Ga_{0,3}$ [9]. Аналогічне скорочення простежено і серед силіцидів [10] та алюмінідів [11] Урану з перехідними металами. Найкоротша віддаль серед силіцидів $\delta = 2,978$ Å у випадку сполуки $UCr_{1,38}Si_{0,62}$, а для алюмінідів $\delta = 3,023$ Å у випадку $UFe_{1,26}Al_{0,74}$.

1. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu. et al. CSD – universal program package for single crystal or powder structure data treatment // Coll. Abs 12th Europ. Cryst. Meet., Moscow, August 1989. Vol. 3. P. 155.
2. Lieser K.H., Witte H. Untersuchung in den ternären System Magnesium-Kupfer-Zink, Magnesium-Nickel-Zink und Magnesium-Kupfer-Nickel // Z. Metallkd. 1952. Bd. 43. S. 396–401.
3. Witte H. Untersuchungen im System Magnesium-Kupfer-Silicium mit besonderer Berücksichtigung des Schnittes $MgCu_2$ – $MgSi_2$ // Metallwirtsch. Metallwiss. Metalltech. 1939. Bd. 18. S. 459–463.

4. Steeb S., Petzow G. Zur Struktur der Phasen U_2Co_3Al , U_2OsAl_3 und $UAlMn$ // Z. Metallkd. 1964. Bd. 55. S. 453–456.
5. Бокій Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
6. Barrett C.S., Mueller M.H., Hitterman R.L. Crystal Structure Variations in Alpha Uranium at Low Temperatures // Phys. Rev. 1963 Vol. 129. P. 625–629.
7. Havela L., Sechovsky V., Hrebik J., Andreev A.V. Magnetic Behaviour of $U(Fe,Ti)_2$ Compounds // J. Less-Comm. Met. 1985. Vol. 114. P. 317–322.
8. Baenziger N.C. Compounds of Uranium with the Transition Metals of the First Long Period // Acta Crystallogr. 1950. Vol. 3. P. 34–40.
9. Зелінський А., Федорчук А., Зелінська О. Закорочення віддалей U–U в сполуках з структурою типу $MgZn_2$ // 10-та Наук. конф. “Львівські хімічні читання”. Львів, 2005. С. Н-51.
10. Bihan T.Le, Levet J.C., Noel H. Crystal Structure and Magnetic Behavior of the Laves-Type Phases $U_4Mo_5Si_3$ and $U_4Cr_6Si_2$ // J. Solid State Chem. 1996. Vol. 121. P. 479–482.
11. Steeb S., Petzow G., Tank R. Strukturbeziehungen zwischen uranhaltigen Laves-Phasen unter Einbeziehung einer neuen Phase $U(Fe,Al)_2$ // Acta Crystallogr. 1964. Vol. 17. P. 90–95.

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPOUNDS $UMn_{1.43}Ga_{0.57}$ AND U_2Fe_3Ga

A. Zelinskiy¹, A. Fedorchuk², O. Zelinska¹

¹ Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

²S.Z. Gzhytskyj Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies,
Pekarska St., 50, 79010 Lviv, Ukraine

The crystal structures of the new ternary compounds $UMn_{1.43}Ga_{0.57}$ and U_2Fe_3Ga were determined by powder X-ray diffraction. The compound $UMn_{1.43}Ga_{0.57}$ crystallizes in the $MgZn_2$ structure type (space group $P6_3/mmc$, Pearson code $hP12$, $Z = 4$, $a = 0.52745(3)$ nm, $c = 0.81923(6)$ nm). The compound U_2Fe_3Ga crystallizes in the Mg_2Cu_3Si structure type (space group $P6_3/mmc$, Pearson code $hP12$, $Z = 2$, $a = 0.52180(3)$ nm, $c = 0.79797(6)$ nm), which is a superstructure to the $MgZn_2$ -type.

Key words: crystal structure, intermetallic compound, gallide.

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ
UMn_{1,43}Ga_{0,57} И U₂Fe₃Ga**

А. Зелинский¹, А. Федорчук², О. Зелинская¹

¹*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

²*Львовский национальный университет ветеринарной медицины и биотехнологий
имени С.З. Гжицкого, ул. Пекарская, 70, 79010 Львов, Украина*

Методом рентгеновского порошкового анализа исследовано кристаллическую структуру новых тернарных соединений UMn_{1,43}Ga_{0,57} и U₂Fe₃Ga. Соединение UMn_{1,43}Ga_{0,57} кристаллизуется в структурном типе MgZn₂ (пространственная группа *P6₃/mmc*, символ Пирсона *hP12*, *Z* = 4, *a* = 0,52745(3) нм, *c* = 0,81923(6) нм). Соединение U₂Fe₃Ga кристаллизуется в структурном типе Mg₂Cu₃Si (пространственная группа *P6₃/mmc*, символ Пирсона *hP12*, *Z* = 2, *a* = 0,52180(3) нм, *c* = 0,79797(6) нм), который является надструктурой к типу MgZn₂.

Ключевые слова: кристаллическая структура, интерметаллическое соединение, галлид.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012