

УДК 53.49.03:669.24'27

Н.М. Білявина, М.В. Тимошенко, Ю.О. Тітов, В.Я. Марків, М.С. Слободяник

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА БАГАТИХ НА МІДЬ ФАЗ СИСТЕМИ Y—Cu—Ga

Методом порошку визначено кристалічну структуру сполук  $YCu_6$  (структура типу  $TbCu_7$ ),  $YCu_4$  (?),  $Y_{14}Cu_{51}$  ( $Gd_{14}Ag_{51}$ ) та фаз: 1 —  $YCu_{6.0-5.5}Ga_{6.0-6.5}$  ( $ThMn_{12}$ ), 2 —  $YCu_{6.8}Ga_{4.2}$  ( $BaCd_{11}$ ), 3 —  $YCu_{6.4}Ga_{4.6}$  ( $SmCu_{6.2}Ga_{4.8}$ ), 4 —  $Y_2Cu_{13.2-8.5}Ga_{3.8-8.5}$  ( $TmMn_{5.2}Ga_{4.8}$ ), 5 —  $YCu_{4.7-3.5}Ga_{0.3-1.5}$  ( $CaCu_5$ ), 6 —  $YCu_{1.5-2.5}Ga_{3.5-2.5}$  ( $CaCu_5$ ), які існують в багатій на мідь області концентрацій системи Y—Cu—Ga. Показано спорідненість кристалічних структур указаних сполук та фаз. А саме, для фаз  $YCu_6$  (структура типу  $TbCu_7$ ), 5 —  $YCu_{4.4}Ga_{0.6}$ , 6 —  $YCu_{2.9}Ga_{2.1}$  (обидві типу  $CaCu_5$ ), 2 —  $YCu_{6.7}Ga_{4.3}$  ( $TmMn_{5.2}Ga_{4.8}$ ), 1 —  $YCu_{5.5}Ga_{6.5}$  ( $ThMn_{12}$ ) характерне кратне заміщення частини атомів ітрію на пару атомів міді (або міді/галію в потрібних фазах) у ряду  $CaCu_5$  ( $TbCu_7$ ) →  $TmMn_{5.2}Ga_{4.8}$  →  $ThMn_{12}$ . Для фаз зазначених структурних типів, а також структур сполук  $YCu_4$  і  $Y_{14}Cu_{51}$  характерна ікосаедрична координація атомів міді. Координаційні багатогранники міді (галію) у вигляді деформованих ікосаедрів характерні також і для фази 2 —  $YCu_{6.7}Ga_{4.3}$  типу  $BaCd_{11}$  та її монокліннодеформованої похідної 3 —  $YCu_{6.4}Ga_{4.6}$  типу  $SmCu_{6.2}Ga_{4.8}$ . Проте, окрім ікосаедрів, цим двом структурам притаманні багатогранники міді (галію) у вигляді гексагональних антипризм.

Про існування при 700 °С у багатій на мідь області концентрацій системи Y—Cu—Ga низки подвійних ( $YCu_6$ ,  $YCu_4$ ,  $Y_{14}Cu_{51}$ ,  $Cu_9Ga_4$ ) та потрійних (1 —  $YCu_{6.0-5.5}Ga_{6.0-6.5}$ , 2 —  $YCu_{6.8}Ga_{4.2}$ , 3 —  $YCu_{6.4}Ga_{4.6}$ , 4 —  $Y_2Cu_{13.2-8.5}Ga_{3.8-8.5}$ , 5 —  $YCu_{4.7-3.5}Ga_{0.3-1.5}$ , 6 —  $YCu_{1.5-2.5}Ga_{3.5-2.5}$ ) інтерметалічних сполук та фаз повідомлялося раніше [1, 2]. Серед них кристалічна структура повністю визначена лише для подвійної сполуки  $Cu_9Ga_4$  (структура типу  $Cu_9Al_4$ ) [3]. Щодо потрійних фаз, то їхні кристалічні структури в роботах [2, 4] було віднесено до відомих структурних типів  $ThMn_{12}$  (фаза 1 —  $YCu_{6.0-5.5}Ga_{6.0-6.5}$ ),  $BaCd_{11}$  (2 —  $YCu_{6.8}Ga_{4.2}$ ),  $Th_2Zn_{17}$  (4 —  $Y_2Cu_{13.2-8.5}Ga_{3.8-8.5}$ ) та  $CaCu_5$  (5 —  $YCu_{4.7-3.5}Ga_{0.3-1.5}$  і 6 —  $YCu_{1.5-2.5}Ga_{3.5-2.5}$ ), виходячи з результатів індексування та вигляду їх дифрактограм без перевірки та уточнення запропонованих структурних моделей. Дані про кристалічну структуру сполук  $YCu_6$ ,  $YCu_4$ ,  $Y_{14}Cu_{51}$  та фази 3 —  $YCu_{6.4}Ga_{4.6}$  в літературі відсутні.

Мета даної роботи — визначення кристалічної структури багатих на мідь подвійних та потрійних сполук та фаз системи Y—Cu—Ga.

Дев'ять сплавів, склади яких за даними [1, 2] належать до областей існування багатих на мідь фаз, виготовлено методом електродугової плавки в середовищі очищеного аргону з ітрію марки ИТМ (99.8 %), галію марки ГЛ000 (99.999 %) та електролітичної міді (99.99 %). Зливки сплавів, загорнутих в молібденову фольгу, запаювали у ва-

кумовані та заповнені аргонем кварцеві ампули і відпалювали у муфельних печах протягом 150 год при 800 °С. Після відпалу сплави гартували в холодній воді без розбивання ампул.

Дифрактограми сплавів записували в мідному фільтрованому випромінюванні на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 [5] в дискретному режимі: крок сканування 0.03°, час експозиції в кожній точці 5 с, інтервал кутів  $2\theta = (10-130)^\circ$ . Первинну обробку дифракційних даних виконували за методом повнопрофільного аналізу. При цьому положення центрів ваги піків визначено з похибкою  $\pm (0.001-0.005)^\circ$ , а значення інтегральних інтенсивностей — похибкою  $\pm (5-15) \%$ .

Кристалічну структуру синтезованих фаз досліджували методом порошку. Перевірку структурних моделей, уточнення за методом найменших квадратів координатних та теплових параметрів структури, а також коефіцієнтів заповнення атомами відповідних правильних систем точок виконували за допомогою комплексу програм [5]. Коректність проведених розрахунків контролювали за співпаданням експериментального та розрахованого дифракційних спектрів фази в графічному режимі, а також за значенням фактору розбіжності  $R_w$ .

Дифрактограма сплаву складу 14 % ат. Y та 86 % ат. Cu добре індексується в гексагональній сингонії з періодами  $a = 0.49680(6)$  нм,  $c = 0.41333(5)$

нм. Характерне розташування дифракційних піків указує на можливу належність її структури до одного з типів, що є похідним від структури типу  $\text{CaCu}_5$ . Найкраще узгодження між експериментальними та розрахованими значеннями інтенсивностей відбиттів отримано нами при розрахунку кристалічної структури цієї сполуки в моделі структурного типу  $\text{TbCu}_7$ . Уточнені за методом найменших квадратів значення координатних та теплових параметрів структури, а також уточнені значення коефіцієнтів заповнення атомами міді та ітрію відповідних правильних систем точок просторової групи  $P6/mmm$  наведені в табл. 1. З урахуванням наявності вакансій склад цієї сполуки відповідає формулі  $\text{YCu}_6$ .

Характер розташування основних відбиттів дифрактограми (положення центрів піків та значення їх інтенсивностей) подвійного сплаву з 20 % ат. Y та 80 % ат. Cu подібний до того, який притаманний сполуці  $\text{YCu}_6$  типу  $\text{TbCu}_7$ . Проте дифрак-

тограма цього сплаву індексується не в гексагональній, а в примітивній моноклінній сингонії з  $a = 0.8765(9)$  нм,  $b = 0.5000(7)$  нм,  $c = 0.4105(3)$  нм,  $\angle\gamma = 91.09(5)^\circ$  (періоди моноклінної ґратки пов'язані з періодами гексагональної як  $a_M \cong a_H$ ,  $b_M \cong a_H$ ,  $c_M \cong c_H$ ). Структурну модель сполуки  $\text{YCu}_4$  побудовано в просторовій групі  $P2/m$  виходячи із припущення про можливу спорідненість структури цієї сполуки зі структурою сполуки  $\text{YCu}_6$  (похідною від типу  $\text{CaCu}_5$ ). Після прорахунку декількох варіантів розміщення атомів ітрію та міді за правильними системами точок просторової групи  $P2/m$  найкраще узгодження між експериментальними та розрахованими значеннями інтенсивностей відбиттів отримано для структури, уточнені параметри якої наведено в табл. 1. З урахуванням наявності вакансій склад цієї сполуки відповідає складу формули  $\text{YCu}_4$ . Слід зазначити, що серед досліджених поблизу цього складу сплавів однофазним виявився лише литий сплав з 20 % ат.

Т а б л и ц я 1

Кристаліграфічні дані досліджених сполук системи Y—Cu

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z	Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
$\text{YCu}_6$ (структура типу $\text{TbCu}_7$ )						Періоди кристалічної ґратки, нм $a = 0.8765(9)$ , $b = 0.5000(7)$ , $c = 0.4105(5)$ , $\angle\gamma = 91.09(5)^\circ$					
Y	1a	0.82(1)	0	0	0	Незалежні відбиття 136					
Cu (1)	2c	0.90(1)	0.333	0.667	0	Температурна поправка, нм <sup>2</sup> $B = 4.75(4) \cdot 10^{-2}$					
Cu (2)	3g	1.00(1)	0.5	0	0.5	Фактор недостовірності $R_W = 0.107$					
Cu (3)	2e	0.17(1)	0	0	0.311(2)	$\text{Y}_{14}\text{Cu}_{51}$ (структурний тип $\text{Gd}_{14}\text{Ag}_{51}$ )					
Просторова група $P6/mmm$ , N 191						Y1	2e	1.00(1)	0	0	0.209(3)
Періоди кристалічної ґратки, нм $a = 0.49680(6)$ , $c = 0.41333(5)$						Y2	6j	0.88(2)	0.340(2)	0.054(1)	0
Незалежні відбиття 24						Y3	6k	1.00(1)	0.112(1)	0.479(1)	0.5
Температурна поправка, нм <sup>2</sup> $B = 3.62(3) \cdot 10^{-2}$						Cu1	2c	1.00(1)	0.333	0.667	0
Фактор недостовірності $R_W = 0.056$						Cu2	4h	1.00(1)	0.333	0.667	0.337(3)
$\text{YCu}_4$ (структура типу ?)						Cu3	6k	0.68(1)	0.211(3)	0.008(2)	0.5
Y1	1a	0.58(2)	0	0	0	Cu4	6j	0.68(2)	0.087(3)	0.152(3)	0
Y2	1g	1.00(1)	0.5	0.5	0	Cu5	12l	1.00(1)	0.233(1)	0.155(1)	0.262(2)
Y3	2k	0.40(2)	0	0.5	0.375(7)	Cu6	12l	1.00(1)	0.082(1)	0.490(1)	0.156(1)
Y4	2j	0.10(1)	0.5	0	0.370(3)	Cu7	12l	1.00(1)	0.433(6)	0.134(1)	0.330(1)
Cu1	2m	1.00(1)	0.186(2)	0.480(4)	0	Просторова група $P6/m$ , № 175					
Cu2	2m	1.00(1)	0.372(2)	0.951(7)	0	Періоди кристалічної ґратки, нм $a = 1.1569(3)$ , $c = 0.8674(4)$					
Cu3	2n	1.00(1)	0.426(3)	0.266(5)	0.5	Незалежні відбиття 183					
Cu4	2n	1.00(1)	0.158(3)	0.074(7)	0.5	Температурна поправка, нм <sup>2</sup> $B = 4.85(5) \cdot 10^{-2}$					
Cu5	2n	1.00(1)	0.305(3)	0.613(5)	0.5	Фактор недостовірності $R_W = 0.065$					
Просторова група $P2/m$ , N 10											

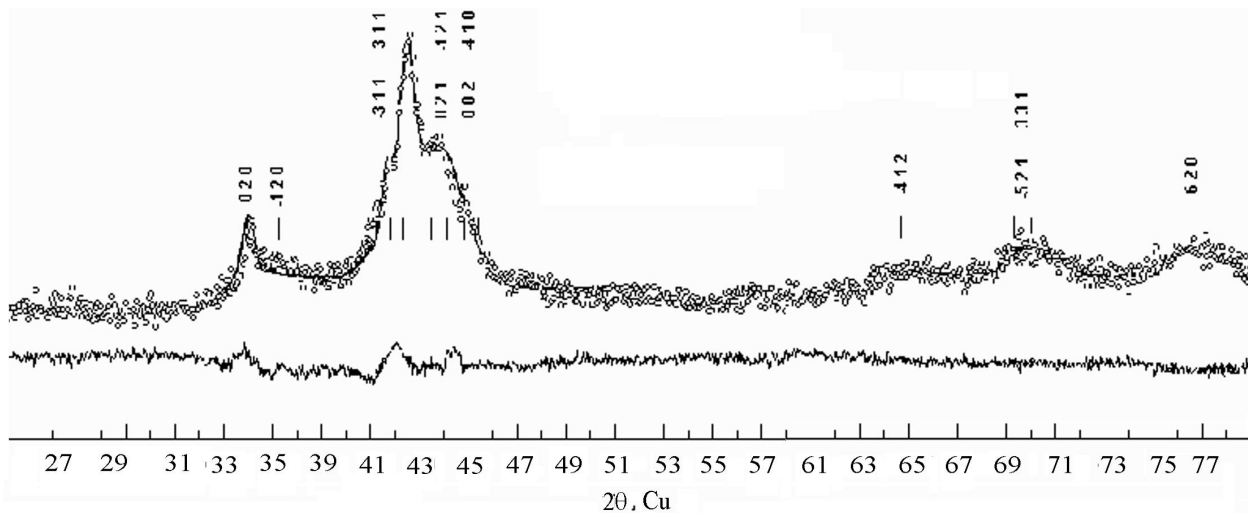


Рис. 1. Фрагмент дифрактограми литого сплаву з 20 % ат. Y та 80 % ат. Cu. Кружечки — експеримент, суцільна лінія — результат розрахунку.

Y, дифракційні піки якого сильно розмиті (рис. 1), що ускладнює як індексування цієї дифрактограми, так і її розрахунок (цим в першу чергу і пояснюється високе значення фактору розбіжності). Після відпалів сплавів з 18—21 % ат. Y (а також порошків цих сплавів) при 900, 800 або 700 °C (з наступним гартуванням) в чистому вигляді сполуку  $YCu_4$  отримати не вдалося: всі відпалені при зазначених температурах сплави, окрім неї, містять також і сполуку  $YCu_6$ . Тому структурні розрахунки сполуки  $YCu_4$  було проведено за дифракційними даними від литого сплаву з 20 % ат. Y (табл. 1, рис. 1).

Дифрактограму сполуки з 22 % ат. Y та 78 % ат. Cu проіндексовано в гексагональній сингонії з  $a = 1.1569(3)$ ,  $c = 0.8674(4)$  нм. Рентгеноструктурні розрахунки показують належність її кристалічної структури до типу  $Gd_{14}Ag_{51}$ . Уточнені за методом найменших квадратів значення координатних та теплових параметрів структури, а також уточнені значення коефіцієнтів заповнення атомами міді та ітрію відповідних правильних систем точок просторової групи  $P6/m$  наведені в табл. 1.

Аналіз розташування атомів у кристалічних структурах сполук  $YCu_6$ ,  $YCu_4$  та  $Y_{14}Cu_{51}$  показує, що атомні сітки при  $z = 0$  (рис. 2, а, б) в структурах  $YCu_6$  та  $YCu_4$  цілком подібні (без урахування моноклінної деформації сіток в структурі  $YCu_4$ ). В той же час шару атомів з  $0.1 < z < 0.9$  структури фази  $YCu_4$  вже притаманні риси шару атомів в структурі  $Y_{14}Cu_{51}$  (рис. 2, в, г) (структура

$Y_{14}Cu_{51}$  при  $0.1 < z < 0.9$  містить два таких шари). Отже, структура сполуки  $YCu_4$  містить фрагменти як структури типу  $CaCu_5$  ( $TbCu_7$ ), так і структури типу  $Gd_{14}Ag_{51}$ , тобто є перехідною між ними. Проте структурна перебудова ще не завершена (структура сполуки  $YCu_4$  містить вакансії у підгратці ітрію), але вже через 2 % ат. Y більш енергетично вигідним стає розміщення атомів за типом  $Gd_{14}Ag_{51}$  з утворенням сполуки  $Y_{14}Cu_{51}$ .

Враховуючи наявні в літературі результати рентгеноструктурного та HRTEM-дослідження монокристалів фаз  $DyCu_x$  ( $x = 4.5, 4, 3.5$ ), яким за даними авторів [6] притаманні великі за розмірами

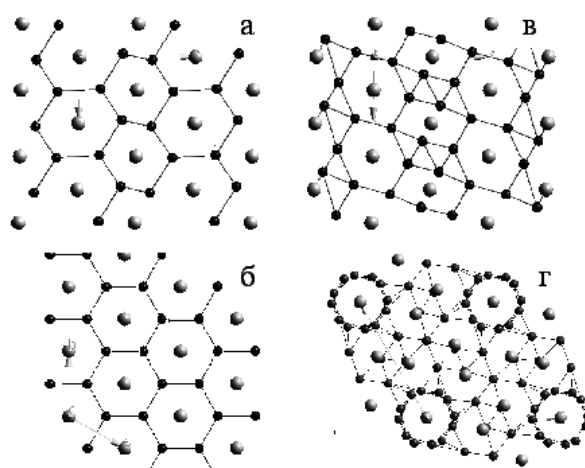


Рис. 2. Атомні сітки в структурах сполук  $YCu_4$  (а) і  $YCu_6$  (б) при  $z = 0$  та проєкції шарів атомів у структурах фаз  $YCu_4$  (в) і  $Y_{14}Cu_{51}$  (г) при  $0.1 < z < 0.9$ .

комірки (від 2 до 5 нм), можна припустити, що і для фаз  $YCu_4$  та  $Y_{14}Cu_{51}$  ( $YCu_{3.5}$ ) також характерні великооб'ємні елементарні комірки. Запропоновані ж нами для них моделі (табл. 1), можливо, описують лише підґратки кристалічних структур цих сполук.

У роботі [1] кристалічну структуру фази 4 —  $Y_2Cu_{13.2-8.5}Ga_{3.8-8.5}$  нами було віднесено до структурного типу  $Th_2Zn_{17}$ . Але в даній роботі показано, що для її структури відповідність між експериментальними та розрахованими значеннями інтенсивностей відбиттів є значно кращою при розрахунку в моделі структури типу  $TmMn_{5.2}Ga_{4.8}$ , ніж при розрахунку в моделі структури типу  $Th_2Zn_{17}$ . За результатами рентгеноструктурного аналізу фаза 4 —  $Y_2Cu_{13.2-8.5}Ga_{3.8-8.5}$  (структура типу  $TmMn_{5.2}Ga_{4.8}$ ) містить вакансії як в правильних системах точок, що зайняті атомами ітрію, так і в правильних системах точок, що зайняті атомами міді (галію) (табл. 2).

Для фаз 1 —  $YCu_{6.0-5.5}Ga_{6.0-6.5}$  2 —  $YCu_{6.8}Ga_{4.2}$ , 5 —  $YCu_{4.7-3.5}Ga_{0.3-1.5}$  та 6 —  $YCu_{1.5-2.5}Ga_{3-2.5}$  підтверджено наявні в літературі дані про належність їх кристалічних структур до структурних типів  $ThMn_{12}$ ,  $BaCd_{11}$ ,  $CaCu_5$ ,  $CaCu_5$  відповідно. Кристалічну структуру фази 3 —  $YCu_{6.4}Ga_{4.6}$  віднесено до структурного типу  $SmCu_{6.2}Ga_{4.8}$  — монокліннодеформованої похідної від структурного типу  $BaCd_{11}$ .

Результати визначення кристалічних структур потрійних фаз у багатій на мідь області концентрацій системи  $Y-Cu-Ga$  подано в табл. 2, де наведено уточнені значення координатних та теплових параметрів їхніх структур, а також уточнені значення коефіцієнтів заповнення атомами відповідних правильних систем точок. Слід зазначити, що майже всі досліджені фази (за винятком 2 —  $YCu_{6.8}Ga_{4.2}$ ) мають вакансії в правильних системах точок, які зайняті атомами ітрію та/або атомами міді (галію) (табл. 1, 2).

Т а б л и ц я 2

Кристаліграфічні дані багатих на мідь фаз системи  $Y-Cu-Ga$

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
1 — $YCu_{5.5}Ga_{6.5}$ (структура типу $ThMn_{12}$ )					
Y	2a	1.00(1)	0	0	0
0.46Cu + 0.54Ga	8f	0.90(1)	0.25	0.25	0.25
Ga	8i	1.00(1)	0.349(1)	0	0
Cu	8j	1.00(1)	0.285(1)	0.5	0
Просторова група			$I4/mmm$ , N 139		
Періоди кристалічної ґратки, нм			$a = 0.86022(4)$ , $c = 0.51607(3)$		
Незалежні відбиття			46		
Температурна поправка, нм <sup>2</sup>			$B = 1.17(5) \cdot 10^{-2}$		
Фактор недостовірності			$R_w = 0.040$		
2 — $YCu_{6.7}Ga_{4.3}$ (структура типу $BaCd_{11}$ )					
Y	4a	1.00(1)	0	0.25	0.875
(0.61Cu + 0.39Ga)1	4b	1.00(1)	0	0.25	0.375
(0.61Cu + 0.39Ga)2	8d	1.00(1)	0	0.5	0.5
(0.61Cu + 0.39Ga)3	32i	1.00(1)	0.1204(3)	0.4547(3)	0.1761(3)
Просторова група			$I4_1/amd$ , N 141		
Періоди кристалічної ґратки, нм			$a = 1.02658(7)$ , $c = 0.65774(6)$		
Незалежні відбиття			74		
Температурна поправка, нм <sup>2</sup>			$B = 1.44(4) \cdot 10^{-2}$		
Фактор недостовірності			$R_w = 0.051$		
3 — $YCu_{6.4}Ga_{4.6}$ (структура типу $SmCu_{6.2}Ga_{4.8}$ )					
Y	4e	1.00(1)	0	0.25	0.875
(0.56Cu + 0.44Ga)1	4e	1.00(1)	0	0.25	0.375
(0.56Cu + 0.44Ga)2	4b	1.00(1)	0	0.5	0.5
(0.56Cu + 0.44Ga)3	4d	0.77(2)	0.25	0.5	0.25
(0.56Cu + 0.44Ga)4	8f	1.00(1)	0.104(1)	0.566(2)	0.174(2)
(0.56Cu + 0.44Ga)5	8f	1.00(1)	0.127(2)	0.681(2)	0.829(2)
(0.56Cu + 0.44Ga)6	8f	0.86(2)	0.203(2)5	0.862(2)	0.426(3)
(0.56Cu + 0.44Ga)7	8f	1.00(1)	0.206(1)	0.596(2)	0.561(3)
Просторова група			$B2/b$ , N 15		
Періоди кристалічної ґратки, нм			$a = 1.4320(3)$ , $b = 1.02740(2)$ $c = 0.65666(1)$ , $\angle\gamma = 134.25(1)^\circ$		
Незалежні відбиття			164		
Температурна поправка, нм <sup>2</sup>			$B = 1.40(1) \cdot 10^{-2}$		
Фактор недостовірності			$R_w = 0.056$		
4 — $Y_2Cu_{11.4}Ga_{5.6}$ (структура типу $TmMn_{5.2}Ga_{4.8}$ )					
Y1	6c	0.90(1)	0	0	0.340(1)
Y2	3a	0.19(1)	0	0	0
(0.67Cu + 0.33Ga)1	9d	1.00(1)	0.5	0	0.5
(0.67Cu + 0.33Ga)2	18h	1.00(1)	0.164(1)	0.836(1)	0.492(1)
(0.67Cu + 0.33Ga)3	18f	1.00(1)	0.307(1)	0	0
(0.67Cu + 0.33Ga)4	6c	0.77(1)	0	0	0.102(2)

Продовження табл. 2

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
4 — $Y_2Cu_{11.4}Ga_{5.6}$ (структура типу $TmMn_{5.2}Ga_{4.8}$ )					
Просторова група		$R\bar{3}m$ , N 166			
Періоди кристалічної ґратки, нм		$a = 0.8678(2)$ , $c = 1.2688(6)$			
Незалежні відбиття		67			
Температурна поправка, нм <sup>2</sup>		$B = 1.75(1) \cdot 10^{-2}$			
Фактор недостовірності		$R_W = 0.068$			
5 — $YCu_{4.4}Ga_{0.6}$ (структура типу $CaCu_5$ )					
Y	1a	0.92(1)	0	0	0
(0.88Cu + 0.12Ga)1	2c	0.92(1)	0.333	0.667	0
(0.88Cu + 0.12Ga)2	3g	1.00(1)	0.5	0	0.5
Просторова група		$R\bar{6}/mmm$ , N 191			
Періоди кристалічної ґратки, нм		$a = 0.50420(8)$ , $c = 0.41203(6)$			
Незалежні відбиття		30			
Температурна поправка, нм <sup>2</sup>		$B = 0.91(1) \cdot 10^{-2}$			
Фактор недостовірності		$R_W = 0.055$			
6 — $YCu_{2.9}Ga_{2.1}$ (структура типу $CaCu_5$ )					
Y	1a	1.00(1)	0	0	0
(0.58Cu + 0.42Ga)1	2c	0.93(1)	0.333	0.667	0
(0.58Cu + 0.42Ga)2	3g	1.00(1)	0.5	0	0.5
Просторова група		$R\bar{6}/mmm$ , N 191			
Періоди кристалічної ґратки, нм		$a = 0.51506(3)$ , $c = 0.41198(3)$			
Незалежні відбиття		30			
Температурна поправка, нм <sup>2</sup>		$B = 1.33(1) \cdot 10^{-2}$			
Фактор недостовірності		$R_W = 0.048$			

Кристалічні структури фаз, які утворюються в досліджуваній області концентрацій системи Y—Cu—Ga, споріднені між собою. А саме, для ряду фаз  $YCu_6$  (структура типу  $TbCu_7$ ),  $YCu_{4.4}Ga_{0.6}$  і  $YCu_{2.9}Ga_{2.1}$  (обидві  $CaCu_5$ ),  $YCu_{6.7}Ga_{4.3}$  ( $TmMn_{5.2}Ga_{4.8}$ ),  $YCu_{5.5}Ga_{6.5}$  ( $ThMn_{12}$ ) (табл. 1, 2) характерне кратне заміщення частини атомів ітрію на пару атомів міді (або міді/галію в потрійних фазах) у ряду  $CaCu_5$  ( $TbCu_7$ )  $\rightarrow$   $TmMn_{5.2}Ga_{4.8}$   $\rightarrow$   $ThMn_{12}$ . Для фаз зазначених структурних типів, а також структур сполук  $YCu_4$  і  $Y_{14}Cu_{51}$  характерна ікосаедрична координація атомів міді. Координаційні багатогранники міді (галію) у вигляді деформованих ікосаедрів характерні також і для фази 2 —  $YCu_{6.7}Ga_{4.3}$  типу  $BaCd_{11}$  та її монокліннодеформованої похідної 3 —  $YCu_{6.4}Ga_{4.6}$  типу  $SmCu_{6.2}Ga_{4.8}$ . Проте, окрім ікосаедрів, цим двом структурам прита-

манні багатогранники міді (галію) у вигляді гексагональних антипризм. Структура фази  $YCu_6$  відноситься до класу впорядкованих  $\gamma$ -латуней (дефектних похідних від структури типу  $\alpha$ -Fe) та ікосаедричних груп атомів не має.

РЕЗЮМЕ. Методом порошка определена кристаллическая структура соединений  $YCu_6$  (структура типа  $TbCu_7$ ),  $YCu_4$  (структурный тип ?),  $Y_{14}Cu_{51}$  ( $Gd_{14}Ag_{51}$ ) и фаз 1 —  $YCu_{6.0-5.5}Ga_{6.0-6.5}$  ( $ThMn_{12}$ ), 2 —  $YCu_{6.8}Ga_{4.2}$  ( $BaCd_{11}$ ), 3 —  $YCu_{6.4}Ga_{4.6}$  ( $SmCu_{6.2}Ga_{4.8}$ ), 4 —  $Y_2Cu_{13.2-8.5}Ga_{3.8-8.5}$  ( $TmMn_{5.2}Ga_{4.8}$ ), 5 —  $YCu_{4.7-3.5}Ga_{0.3-1.5}$  ( $CaCu_5$ ), 6 —  $YCu_{1.5-2.5}Ga_{3.5-2.5}$  ( $CaCu_5$ ), существующих в системе Y—Cu—Ga при большом содержании меди. Показано, что структуры указанных фаз и соединений между собой родственны. Так, для соединений и фаз  $YCu_6$  (структура типа  $TbCu_7$ ),  $YCu_{4.4}Ga_{0.6}$ ,  $YCu_{2.9}Ga_{2.1}$  (обе типа  $CaCu_5$ ),  $YCu_{6.7}Ga_{4.3}$  ( $TmMn_{5.2}Ga_{4.8}$ ),  $YCu_{5.5}Ga_{6.5}$  ( $ThMn_{12}$ ) характерно кратное замещение части атомов иттрия на пару атомов меди (галлия) в ряду  $CaCu_5$  ( $TbCu_7$ )  $\rightarrow$   $TmMn_{5.2}Ga_{4.8}$   $\rightarrow$   $ThMn_{12}$ . Для перечисленных фаз, а также фаз  $YCu_4$ ,  $Y_{14}Cu_{51}$  координация атомов меди икосаедрическая. Координационные многогранники меди (галлия) в виде деформированных икосаедров характерны также и для фазы 2 —  $YCu_{6.7}Ga_{4.3}$  типа  $BaCd_{11}$  и ее моноклиннодеформированной производной 3 —  $YCu_{6.4}Ga_{4.6}$  типа  $SmCu_{6.2}Ga_{4.8}$ .

SUMMARY. The crystal structure of the Cu-rich compounds and phases in the Y—Cu—Ga system were determined by use of the X-ray powder method. Namely,  $YCu_6$  ( $TbCu_7$  — type structure),  $YCu_4$ ,  $Y_{14}Cu_{51}$  ( $Gd_{14}Ag_{51}$ ), 1 —  $YCu_{6.0-5.5}Ga_{6.0-6.5}$  ( $ThMn_{12}$ ), 2 —  $YCu_{6.8}Ga_{4.2}$  ( $BaCd_{11}$ ), 3 —  $YCu_{6.4}Ga_{4.6}$  ( $SmCu_{6.2}Ga_{4.8}$ ), 4 —  $Y_2Cu_{13.2-8.5}Ga_{3.8-8.5}$  ( $TmMn_{5.2}Ga_{4.8}$ ), 5 —  $YCu_{4.7-3.5}Ga_{0.3-1.5}$  ( $CaCu_5$ ), 6 —  $YCu_{1.5-2.5}Ga_{3.5-2.5}$  ( $CaCu_5$ ). It has been shown, that crystal structures of these phases are similar each other's. So, some Y atoms of  $YCu_6$  ( $TbCu_7$ ),  $YCu_{4.4}Ga_{0.6}$ ,  $YCu_{2.9}Ga_{2.1}$  (both types  $CaCu_5$ ),  $YCu_{6.7}Ga_{4.3}$  ( $TmMn_{5.2}Ga_{4.8}$ ) and 1 —  $YCu_{5.5}Ga_{6.5}$  ( $ThMn_{12}$ ) compounds reveal multiple replacement on a pair Cu atoms (Ga atoms). The coordination environments of Cu-atoms for these compounds are icosahedrons.

1. Chakrabarty D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. -1981. -2, № 3. -P. 315—319.

2. Марків В.Я., Белявіна Н.М., Жунківська Т.Г. // Доп. АН УССР. Сер. А. -1982. -№ 2. -С. 80—83.
3. Stokhuyzen R., Brandon J.K., Chieh P.C., Pearson W.B. // Acta Crystallogr. B. -1974. -30. -Р. 2910—2911.
4. Марків В.Я., Белявіна Н.Н., Шевченко И.П. // Вестн. Киев. ун-та. Физика. -1983. -Вып. 24. -С. 8—11.
5. Марків В.Я., Белявіна Н.М. // Тез. доп. II Міжнар. конф. "КФМ 97". -Львів. -1997. -С. 260—261.
6. Cerny R., Guenee L., Wessicken R. // Solid State Chem. -2003. -174. -Р. 125—131.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 07.05.2009

УДК 541.183

Ю.И. Тарасевич, С.В. Бондаренко, А.И. Жукова

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ С ЖЕСТКОЙ СТРУКТУРНОЙ ЯЧЕЙКОЙ

Газохроматографическим методом исследована адсорбция *n*-гексана, циклогексана и бензола на образцах алюмосиликатов с жесткой структурной ячейкой (каолинит и гидрослюда), природных и модифицированных катионным поверхностно-активным веществом (цетилпиридиний бромидом). Выявлена энергетическая и геометрическая неоднородность поверхности природных алюмосиликатов. Показано, что поверхность модифицированных сорбентов также обладает остаточной энергетической неоднородностью: насыщенные углеводороды сорбируются на поверхности практически однородного модифицирующего слоя, а бензол проникает к незанятым участкам исходной неоднородной поверхности модифицированных сорбентов и взаимодействует с ними.

Проблема расширения ассортимента материалов, используемых в современных технологиях, весьма актуальна [1—3]. В связи с появлением новых материалов — наполнителей, адсорбентов, катализаторов — возникает потребность определения их поверхностных свойств, изменений в процессе модифицирования поверхности и старения. Хроматографический метод дает возможность фиксировать изменения свойств поверхности материалов, в том числе ее энергетических характеристик, контролировать процесс модифицирования поверхности твердых тел, судить о структуре модифицирующего слоя и его устойчивости в процессе эксплуатации [4]. С учетом изложенных позиций нами были получены полусинтетические сорбенты [5] путем модифицирования катионным поверхностно-активным веществом природных алюмосиликатов с жесткой структурной ячейкой.

Для более четкой интерпретации механизмов адсорбционных процессов на поверхности указанных сорбентов в настоящей работе хроматографическим методом с помощью органических молекул-зондов (*n*-гексана, циклогексана, бензола) оценены геометрическая и энергетическая неоднородности поверхностей этих образцов.

В качестве неорганической основы при получении модифицированных сорбентов использовали каолинит Глуховского месторождения (Украина) и гидрослуду Черкасского месторождения (Украина). Модифицирование проводили с помощью катионного ПАВ-бромида цетилпиридиния (ЦПБ) марки х.ч. Сорбенты, модифицированные в пределах емкости катионного обмена минералов, получали по методике, изложенной в работе [6]. В табл. 1 представлены основные физико-химические параметры исследуемых сорбентов.

Газохроматографическим методом на природных и модифицированных образцах каолинита и гидрослуды были получены пики элюирования *n*-гексана и циклогексана в интервале температур 117—150 °С, а на модифицированных сорбентах — дополнительно пики бензола при 118—138 °С. Эксперимент выполняли на приборе Хром-5 (Чехия) с использованием стальных колонок (100×0.3 см). Хроматографические колонки заполняли сорбентами с размером зерен 0.20—0.25 мм и предварительно кондиционировали в токе газа-носителя (азот) в течение 5 ч при предельной температуре эксперимента. Объем вводимых в колонку жидких проб адсорбатов составлял 0.8 мкл при исследовании.

© Ю.И. Тарасевич, С.В. Бондаренко, А.И. Жукова, 2009