

УДК 546.736.681

## НОВІ ІНТЕРМЕТАЛІЧНІ СПОЛУКИ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ ГАЛІЮ В СИСТЕМАХ U–M–Ga

А. Зелінський<sup>1</sup>, А. Федорчук<sup>1</sup>, О. Зелінська<sup>1</sup>, А. Ноель<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Лабораторія хімії твердого тіла і молекулярної неорганіки університету Ренн-1,  
бульв. Ген. Леклерка, 35042 Ренн, Франція

Фазові діаграми систем уран–перехідний метал–галій характеризуються утворенням серій ізоструктурних сполук з високим вмістом галію, серед яких досліджено раніше  $UMGa_5$ ,  $U_2MGa_8$ , та виявлено вперше  $U_4MGa_{12}$ . Структурні дослідження, проведені методом порошкової дифракції, засвідчили, що представники нової серії належать до структурного типу  $Y_4PdGa_{12}$  (просторова група  $Im\bar{3}m$ , символ Пірсона  $cI34$ ). Кристалічна структура сполук є спорідненою зі структурою бінарної фази  $UGa_3$ , яка належить до кубічного типу  $AuCu_3$ , та тернарних сполук  $U_2MGa_8$  і  $UMGa_5$ , що також містять фрагменти цієї бінарної структури.

*Ключові слова:* галіди, кристалічна структура, уран.

Серед інтерметалідів урану та перехідних металів, збагачених галієм, сьогодні найліпше вивченими є сполуки кладу  $UMGa_5$  ( $M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt$ ), які утворюються при вмісті галію приблизно 71 ат. % та кристалізуються в тетрагональній структурі типу  $HoCoGa_5$  (просторова група  $P4/mmm$ , символ Пірсона  $tP7$ ) [1]. Наступну серію сполук з вищим вмістом галію (близько 73 ат. %) утворюють інтерме-галіди складу  $U_2MGa_8$  ( $M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt$ ) з тетрагональною структурою типу  $Ho_2CoGa_8$  (просторова група  $P4/mmm$ , символ Пірсона  $tP11$ ), перші представники яких виявлено під час дослідження систем U–{Fe, Co, Ni}–Ga [2]. Про-довжуючи вивчення цих систем в області з високою концентрацією галію, визначено існування ще однієї серії тернарних сполук  $U_4MGa_{12}$ , результати структурного дослідження яких наведено у цій праці.

Зразки для дослідження масою 1 г виготовляли сплавлянням шихти, яка складалась з наважок чистих металів (вміст основного компонента не нижчий 99,9 мас. %) в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону під тиском  $1,1 \cdot 10^5$  Па. Термічна обробка полягала у гомогенізуючому відпалюванні сплавів, попередньо загорнутих у молібденову фольгу і поміщених у вакуумовані кварцові ампули, в муфельній печі протягом 720 год при 870 К. Зразки гартували у холодній воді без розбивання ампул.

Кристалічну структуру сполук вивчали методом рентгенівського порошкового аналізу на прикладі  $U_4FeGa_{12}$ . Дифрактограму зразка одержали на дифрактометрі INEL CPS 120 з використанням монохроматичного  $CuK_{\alpha 1}$ -випромінювання в інтервалі  $5-120^\circ \theta/2\theta$ . Усі структурні обчислення виконали, використовуючи пакет програм CSD [3]. Автоматичне індексування спостережених рефлексів привело до таких значень параметрів у припущенні кубічної комірки:  $a = 0,85532(2)$  нм,  $V = 0,62573(5)$  нм<sup>3</sup>. За вихідну модель для подальших обчислень взято структурний тип  $Y_4FeGa_{12}$  [4]. Повнопрофільне уточнення координат атомів та ізотропних теплових параметрів спричинило фактори розбіжності  $R_I = 0,060$  та  $R_p = 0,143$  для всіх рефлексів, можливих у вимірюваних межах (рис. 1).

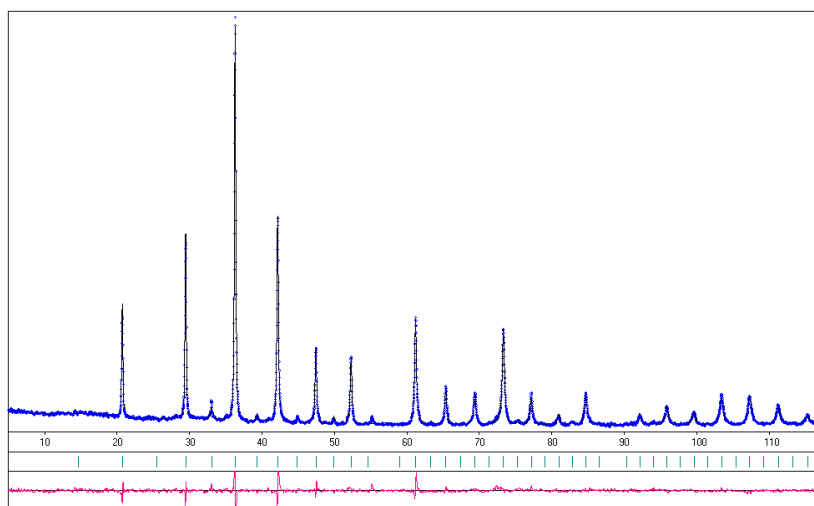


Рис. 1. Дифрактограма сполуки  $U_4FeGa_{12}$  (експериментальні значення – точки, розрахований профіль – суцільна лінія) та різницєва між експериментальним і теоретичним профілями. Вертикальні лінії вказують на розташування рефлексів для структури  $U_4FeGa_{12}$

Уточнення коефіцієнтів заповнення позицій (КЗП) засвідчило, що у досліджуваній структурі атоми U і GaI повністю займають відведені їм положення  $8c$  та  $12e$ , відповідно. Атоми Fe займають положення  $2a$  лише на 75 %, підтвердженням чому є поліпшення значення теплового параметра зі зменшенням заповнення. Методом локального рентгеноспектрального аналізу визначено, що склад цієї фази є  $U_{4,24}Fe_{0,75}Ga_{11,76}$ . Тому в положення  $12d$  поставлено статистичну суміш U з Ga. Найліпші результати обчислень ми отримали при співвідношенні 96 % Ga2 + 4 % U. Значення координат атомів та їхніх теплових параметрів в ізотропному наближенні (у припущенні статистичної суміші атомів U та Ga в положенні  $12d$ ) подано в табл. 1, координаційні числа атомів та міжатомні віддалі в структурі сполуки – в табл. 2.

Ізоструктурні сполуки до  $U_4FeGa_{12}$  знайдено також у системах з кобальтом і нікелем. Параметри елементарної комірки цих сполук визначено внаслідок індексування порошкових рентгенограм зразків і становлять:  $a = 0,8546(2)$  нм для  $U_4CoGa_{12}$  та  $a = 0,8538(4)$  нм для  $U_4NiGa_{12}$ .

Таблиця 1

Координати, теплові параметри та заповнення атомів у структурі сполуки  $U_4FeGa_{12}$ 

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{изо}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$	КЗП
U	8c	1/4	1/4	1/4	0,42(1)	1,0
Fe	2a	0	0	0	1,00(2)	0,75
Ga1	12e	0,2877(7)	0	0	1,0(2)	1,0
Ga2*	12d	1/4	0	1/2	1,2(2)	1,0

\* Ga2 = 0,96(1) Ga + 0,04(1) U.

Таблиця 2

Міжатомні віддалі  $\delta$  та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки  $U_4FeGa_{12}$ 

Атом	$\delta, \text{нм}$	КЧ	Атом	$\delta, \text{нм}$	КЧ
U –	6 Ga2	14	Ga1 –	1 Fe	13
	6 Ga1			4 Ga2	
	2 Fe			4 U	
Fe –	6 Ga1	14	Ga2 –	4 Ga1	12
	8 U			4 U	
				4 Ga2	

Кристалічну структуру тернарних сполук  $U_4MGa_{12}$  можна розглядати як похідну від бінарної сполуки  $UGa_3$  (структурний тип  $AuCu_3$ ), у структурі якої частина октаедрних пустот, утворених атомами Галію, заповнюється атомами перехідного металу (див. рис. 2). Унаслідок такого включення атоми Галію у вершинах октаедрів, що оточують атоми  $M$ , віддаляються від своїх початкових положень (для прикладу,  $\delta_{Ga-Ga} = 0,3004 \text{ нм}$  в  $UGa_3$ ,  $\delta_{Ga1-Ga1} = 0,3480 \text{ нм}$  у  $U_4FeGa_{12}$ ), в той час як решта атомів залишаються у вершинах пустот на віддалі  $\delta_{Ga2-Ga2} = 0,30411 \text{ нм}$  один від одного. Об'єм заповнених октаедрів, який приблизно дорівнює  $0,020 \text{ нм}^3$ , помітно відрізняється від об'єму порожніх, який становить близько  $0,013 \text{ нм}^3$ . Такі процеси включення і деформації, що відбулися при переході від дво- до трикомпонентної системи, призвели до подвоєння параметру елементарної комірки в  $U_4MGa_{12}$  порівняно з  $UGa_3$  ( $a = 0,4248 \text{ нм}$ ) та зміни просторової групи з  $Pm\bar{3}m$  на  $Im\bar{3}m$ .

Досліджені сполуки  $U_4MGa_{12}$  також споріднені з двома іншими типами, збагачених галієм інтерметалідів урану та перехідних металів  $UMGa_5$  [1] й  $U_2MGa_8$  [2]. Кристалічну структуру цих сполук можна подати як укладання шарів кубооктаедрів навколо атомів урану, характерних для структури типу  $AuCu_3$ , вздовж осі  $z$ . Простір між шарами кубооктаедрів, утворений внаслідок розщеплення позицій, зайнятих атомами Ga, які лежать в площинах, перпендикулярних до напрямку  $001$ , заповнюють атоми  $M$ -компонента (див. рис. 3).

Кристаліграфічні характеристики досліджених сполук та споріднених, відомих з літератури у системах  $U-M-Ga$ , наведено в табл. 3. Як видно з табл. 3, мінімальне значення об'єму елементарної комірки простежується в межах періоду для всіх сполук з перехідними металами Co, Rh та Ir. Збереження цієї закономірності для досліджених сполук свідчить про можливість існування статистичної суміші U + Ga та часткове заповнення позиції перехідним металом і в сполуках з Co та Ni.

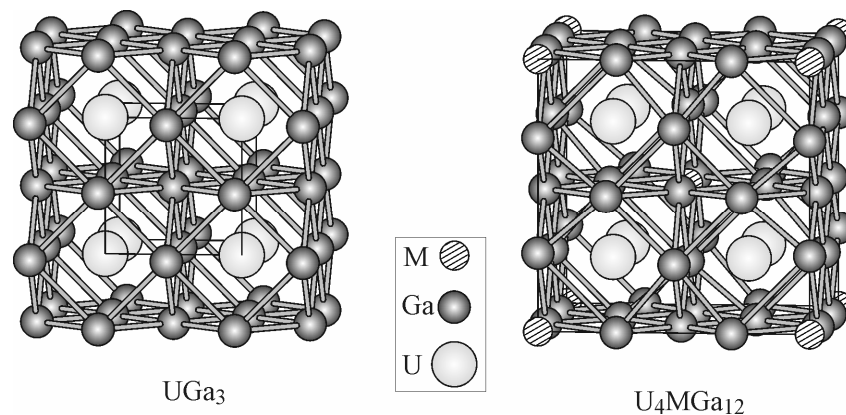


Рис. 2. Структура сполук U<sub>4</sub>MGa<sub>12</sub> (структурний тип Y<sub>4</sub>RuGa<sub>12</sub>) як результат включення атомів M-компонента в структуру сполуки UGa<sub>3</sub> (структурний тип AuCu<sub>3</sub>)

Таблиця 3

Кристалографічні характеристики тернарних сполук з високим вмістом галію в системах U–M–Ga

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Параметри елементарної комірки			Література
			<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм <sup>3</sup>	
UFeGa <sub>5</sub>	HoCoGa <sub>5</sub>	<i>P4/mmm</i>	0,4261	0,6734	0,1222	1
UCoGa <sub>5</sub>	HoCoGa <sub>5</sub>	<i>P4/mmm</i>	0,42357	0,67278	0,1207	1
UNiGa <sub>5</sub>	HoCoGa <sub>5</sub>	<i>P4/mmm</i>	0,4237	0,6785	0,1218	1
URuGa <sub>5</sub>	HoCoGa <sub>5</sub>	<i>P4/mmm</i>	0,4312	0,6800	0,1264	1
URhGa <sub>5</sub>	HoCoGa <sub>5</sub>	<i>P4/mmm</i>	0,4299	0,6800	0,1257	1
UPdGa <sub>5</sub>	HoCoGa <sub>5</sub>	<i>P4/mmm</i>	0,4321	0,6862	0,1281	1
UOsGa <sub>5</sub>	HoCoGa <sub>5</sub>	<i>P4/mmm</i>	0,4318	0,6813	0,1270	1
UIrGa <sub>5</sub>	HoCoGa <sub>5</sub>	<i>P4/mmm</i>	0,4317	0,6745	0,1257	1
UPtGa <sub>5</sub>	HoCoGa <sub>5</sub>	<i>P4/mmm</i>	0,4299	0,6800	0,1257	1
U <sub>4</sub> FeGa <sub>12</sub>	Y <sub>4</sub> PdGa <sub>12</sub>	<i>Im</i> $\bar{3}m$	0,85532	–	0,6257	ця праця
U <sub>4</sub> CoGa <sub>12</sub>	Y <sub>4</sub> PdGa <sub>12</sub>	<i>Im</i> $\bar{3}m$	0,8546	–	0,6242	ця праця
U <sub>4</sub> NiGa <sub>12</sub>	Y <sub>4</sub> PdGa <sub>12</sub>	<i>Im</i> $\bar{3}m$	0,8538	–	0,6224	ця праця
U <sub>2</sub> FeGa <sub>8</sub>	Ho <sub>2</sub> CoGa <sub>8</sub>	<i>P4/mmm</i>	0,42899	1,10549	0,2034	2
U <sub>2</sub> CoGa <sub>8</sub>	Ho <sub>2</sub> CoGa <sub>8</sub>	<i>P4/mmm</i>	0,42800	1,10590	0,2026	2
U <sub>2</sub> NiGa <sub>8</sub>	Ho <sub>2</sub> CoGa <sub>8</sub>	<i>P4/mmm</i>	0,42580	1,10548	0,2004	2
U <sub>2</sub> RuGa <sub>8</sub>	Ho <sub>2</sub> CoGa <sub>8</sub>	<i>P4/mmm</i>	0,42939	1,10590	0,2039	5
U <sub>2</sub> RhGa <sub>8</sub>	Ho <sub>2</sub> CoGa <sub>8</sub>	<i>P4/mmm</i>	0,42900	1,10635	0,2036	2
U <sub>2</sub> PdGa <sub>8</sub>	Ho <sub>2</sub> CoGa <sub>8</sub>	<i>P4/mmm</i>	0,43150	1,10548	0,2058	2
U <sub>2</sub> OsGa <sub>8</sub>	Ho <sub>2</sub> CoGa <sub>8</sub>	<i>P4/mmm</i>	0,43054	1,10963	0,2057	2
U <sub>2</sub> IrGa <sub>8</sub>	Ho <sub>2</sub> CoGa <sub>8</sub>	<i>P4/mmm</i>	0,43132	1,10266	0,2051	2
U <sub>2</sub> PtGa <sub>8</sub>	Ho <sub>2</sub> CoGa <sub>8</sub>	<i>P4/mmm</i>	0,43330	1,10968	0,2058	2

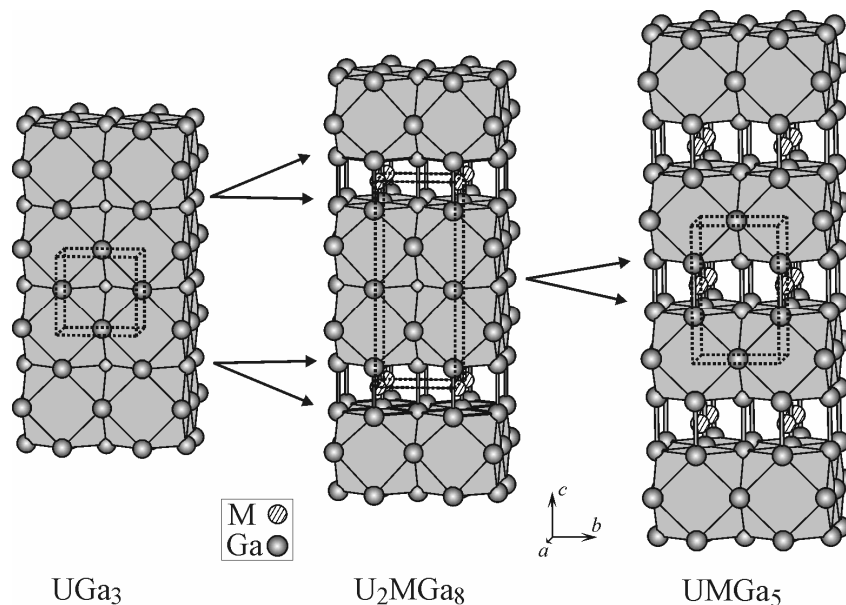


Рис. 3. Структура сполук  $U_2MGa_8$  (структурний тип  $Ho_2CoGa_8$ ) та  $UMGa_5$  (структурний тип  $HoCoGa_5$ ) як результат розщеплення позицій, зайнятих атомами Ga в шарах кубооктаєдрів, перпендикулярних до напрямку  $0\ 0\ 1$  в структурі  $UGa_3$  (структурний тип  $AuCu_3$ ) з наступним включенням у міжшаровий простір атомів  $M$ -компонента

1. Grin Yu. N., Rogl P., Hiebl K. Structural chemistry and magnetic behaviour of ternary uranium gallides  $U(Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)Ga_5$  // J. Less-Common Met. 1986. Vol. 121. P. 497–505.
2. Зелінський А.В. Взаємодія компонентів в системах  $U-\{Fe, Co, Ni\}-Ga$  // Тези доп. XIV Укр. конф. з неорган. хімії. К., 1996. С. 180.
3. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu., Pecharsky V.K., Fundamensky V.S. CSD-universal program package for single crystal or powder structure data treatment // Coll. Abstr. 12<sup>th</sup> Europ. Crystallogr. Meeting. М., 1989. Vol. 3. P. 155.
4. Василечко Л.О., Нога А.С., Гринь Ю.Н., Котерлин М.Д., Ярмолук Я.П. Соединения  $R_4MGa_{12}$  ( $R = Gd-Lu, Y; M = Ni, Pd$ ): кристаллическая структура и некоторые свойства // Изв. АН СССР. Металлы. 1988. № 5. С. 216–220.
5. Гринь Ю.Н., Рогль П., Аксельруд Л.Г. и др. Синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства соединения  $U_2RuGa_8$  // Изв. АН СССР. Металлы. 1988. № 4. С. 202–203.

**NEW GALLIUM RICH INTERMETALLIC COMPOUNDS  
IN THE U–M–Ga SYSTEMS****A. Zelinskiy<sup>1</sup>, A. Fedorchuk<sup>1</sup>, O. Zelinska<sup>1</sup>, H. Noël<sup>2</sup>**<sup>1</sup> *Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*<sup>2</sup> *Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire,  
UMR-6511 CNRS-Université de Rennes, 1,  
Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes, France*

Phase diagrams of the uranium–transition metal–gallium systems are characterized by the formation of the series of isostructural compounds with high concentration of gallium, among which are previously studied  $U_2MGa_8$ ,  $UMGa_5$  and newly determined  $U_4MGa_{12}$ . Structural investigation carried out by X-ray powder diffraction has shown that the representatives of the new series adopt the cubic  $Y_4PdGa_{12}$ -type structure (space group  $Im\bar{3}m$ , Pearson code  $cI34$ ). Crystal structure of the compounds is related to the structure of the binary phase  $UGa_3$ , which adopt the cubic  $AuCu_3$ -type, and to the ternary compounds  $U_2MGa_8$  and  $UMGa_5$ , that also contain fragments of this binary structure.

*Key words:* gallides, crystal structure, Uranium.

Стаття надійшла до редколегії 11.06.2006  
Прийнята до друку 05.10.2006