

Р. О. Демчина – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Національного лісотехнічного університету України;
М. Ф. Федина – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Національного лісотехнічного університету України;
С. В. Орищин – кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка

LnCu₄P₂ (Ln = La, Ce, Pr): нові тернарні фосфіди зі структурою типу SmNi₄P₂

Роботу виконано на кафедрі хімії НЛТУ України та аналітичної хімії ЛНУ ім. І. Франка

При 1070 К знайдено нові тернарні фосфіди LnCu₄P₂ (Ln = La, Ce, Pr). Кристалічну структуру одержаних сполук вивчено методом порошку. Структуру фосфіду LaCu₄P₂ уточнено методом Рітфелда (структурний тип (СТ) SmNi₄P₂, просторова група (ПГ) *Pnmm*, *Z* = 6, *a* = 1,4732 нм, *b* = 1,1078 нм, *c* = 0,39403 нм, *V* = 0,6430 нм³, *R*₁ = 0,088, *R*_p = 0,131). Проаналізовано структурні особливості сполук LnCu₄P₂ (Ln = La, Ce, Pr, Nd).

Ключові слова: рідкісноземельні метали, Купрум, фосфіди, кристалічна структура.

Демчина Р. О., Федина М. Ф., Орищин С. В. LnCu₄P₂ (Ln = La, Ce, Pr): новые тернарные фосфиды со структурой типа SmNi₄P₂. При 1070 К найдены новые тернарные фосфиды LnCu₄P₂ (Ln = La, Ce, Pr). Кристаллическая структура полученных соединений изучена методом порошка. Структура фосфида LaCu₄P₂ уточнена методом Ритфелда (структурный тип (СТ) SmNi₄P₂, пространственная группа (ПГ) *Pnmm*, *Z* = 6, *a* = 1,4732 нм, *b* = 1,1078 нм, *c* = 0,39403 нм, *V* = 0,6430 нм³, *R*₁ = 0,088, *R*_p = 0,131). Проанализированы структурные особенности соединений LnCu₄P₂ (Ln = La, Ce, Pr, Nd).

Ключевые слова: редкоземельные металлы, медь, фосфиды, кристаллическая структура.

Demchyna R. O., Fedyna M. F., Oryshchyn S. V. The LnCu₄P₂ (Ln = La, Ce, Pr): New Ternary Phosphides with SmNi₄P₂ Type Structure. The LnCu₄P₂ (Ln = La, Ce, Pr) new ternary phosphides have been obtained at 1070 K. The titled ternaries adopt the SmNi₄P₂ structure type. The crystal structure of the new phosphides has been studied from X-ray powder diffraction data. The LaCu₄P₂ (SmNi₄P₂ structure type, *Pnmm*, *Z* = 6, *a* = 1,4732 nm, *b* = 1,1078 nm, *c* = 0,39403 nm, *V* = 0,6430 nm³, *R*₁ = 0,088, *R*_p = 0,131) crystal structure is determined by Rietveld refinement. The crystal structure peculiarities of LnCu₄P₂ (Ln = La, Ce, Pr, Nd) are analyzed.

Key words: rare-earth, copper, phosphides, crystal structure.

Постановка наукової проблеми та її значення. Одним із важливих завдань сучасної неорганічної хімії є синтез нових сполук, дослідження фазових рівноваг у системах, в яких вони утворюються. Перспективним джерелом нових матеріалів є фосфіди та арсеніди рідкісноземельних та перехідних металів. Передбачається можливість їх застосування в напівпровідниковій техніці. Вони також мають такі цінні властивості: корозійну стійкість та високу твердість. У багатьох роботах пропонують застосовувати арсеніди в приладах, що працюють при високих температурах. Проте існують проблеми з одержанням чистих, бездомішкових та бездефектних зразків стехіометричного складу. Дослідження нами фазових рівноваг у системах Ln – Cu – P, кристалічної структури тернарних фосфідів дає можливість вивчити хімічну взаємодію компонентів у системах такого типу, умови утворення та існування тернарних сполук, що буде цінною інформацією для неорганічної хімії та матеріалознавства.

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Потрійні системи Ln – Cu – P вивчалися систематично лише з Y [1], Ce [2], Nd [3], Tb [4] та Ho [5]. Особливістю досліджених систем є різна кількість тернарних фосфідів, що утворюються при температурі дослідження 1070 К, та суперечливі дані про їх кристалічну структуру. Так у системі Ce – Cu – P при 1070 К на ізотермічному перерізі відображено два тернарні фосфіди CeCu_{1,09}P_{1,87} та Ce₅Cu₁₉P₁₂ [2]. Крім того, автори [6] повідомили про існування сполуки CeCu_{3,7}P₂ (СТ CaCu₄P₂). При систематичному вивченні системи Nd – Cu – P [3] при 870 К виявлено чотири тернарних фосфіди: NdCu_{3,7}P₂ (СТ CaCu₄P₂), NdCu₄P₂ (СТ SmNi₄P₂ [7]), Nd₅Cu_{17,8}P₁₂ (власний СТ) та NdCu_{1,16}P₂ (похідна структура від СТ SrZnBi₂). Сполука NdCu₄P₂ є першим представником СТ SmNi₄P₂

Формулювання мети та завдань статті. Метою цього дослідження є перевірка припущення про утворення сполук складу LnCu_4P_2 у системах $\text{R} - \text{Cu} - \text{P}$ та вивчення їхньої кристалічної структури; аналіз особливостей та взаємозв'язків кристалічних структур вивчених та раніше відомих сполук.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Для приготування зразків використовували компактні метали такої чистоти (масові частки основного компонента): Y, Ln – не менше 0,9995, мідь – 0,9999, порошок червоного фосфору – 0,9999. Стружку Y, Ln змішували зі стружкою міді і порошком червоного фосфору в мольному співвідношенні 1 : 4 : 2 і пресували в сталевій пресформі під тиском ~ 5 МПа. Зразки спікали у вакуумованих кварцових ампулах при поступовому підвищенні температури до 1070 К і 100 год витримували при цій температурі. Після спікання зразки розтирали в агатовій ступці, пресували і сплавляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону. Гомогенізуючий відпал зразків проводили у муфельній печі протягом 1000 год при 1070 К і гартували в холодній воді без розбивання ампул. Склад зразків у вигляді металографічних препаратів, закріплених на електропровідній підкладці, визначали методом EDX (растровий електронний мікроскоп Philips XL30, Si(Li)-детектор).

Синтезовані зразки досліджували методом Гіньє (Image Plate Huber G 670 порошковий дифрактометр, $\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання, в інтервалі $8\text{--}100^\circ \theta/2\theta$) або порошковою дифракцією на дифрактометрі ДРОН-3М ($\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання, в інтервалі $15\text{--}140^\circ \theta/2\theta$). Усі кристалографічні розрахунки та повнопрофільне уточнення структури проводили, використовуючи пакет програм WinCSD [8].

Інтенсивність ліній порошкограм та їх розташування для зразків LnCu_4P_2 (Ln = La, Ce, Pr) вказували на можливу ізоструктурність сполук до фосфіду NdCu_4P_2 [3] (СТ SmNi_4P_2 , ПГ $Pnmm$, $a = 1,4185$ нм, $b = 1,0759$ нм, $c = 0,3744$ нм [7]). Параметри ґратки досліджених сполук, уточнені методом найменших квадратів, наведено в табл. 1. Для інших лантаноїдів та Ітрію за вищевказаних умов експерименту сполук зі структурою SmNi_4P_2 у зразках складу $\sim \text{Ln}_{14}\text{Ni}_{57}\text{P}_{28}$ не одержали. Склад вивчених сполук підтверджували методом EDX: відхилення вмісту відповідних компонентів складало не більше 1 ат. %, наявність домішок інших елементів цим методом не виявили.

При вивченні структури сполук LaCu_4P_2 за вихідну модель взяли структуру SmNi_4P_2 . Уточнення кристалічної структури методом Рітфелда показало повну зайнятість усіх позицій. На рис. 1 наведено експериментальну, розраховану та різницева дифрактограми LaCu_4P_2 .

Розрахунком різницевого синтезу Фур'є не виявили максимумів електронної густини, які б свідчили про додатково заповнені кристалографічні позиції у структурах сполук. Уточнення координат та параметрів теплових коливань атомів (табл. 2) із урахуванням коефіцієнту текстури привело до невеликого фактору розбіжності (табл. 1).

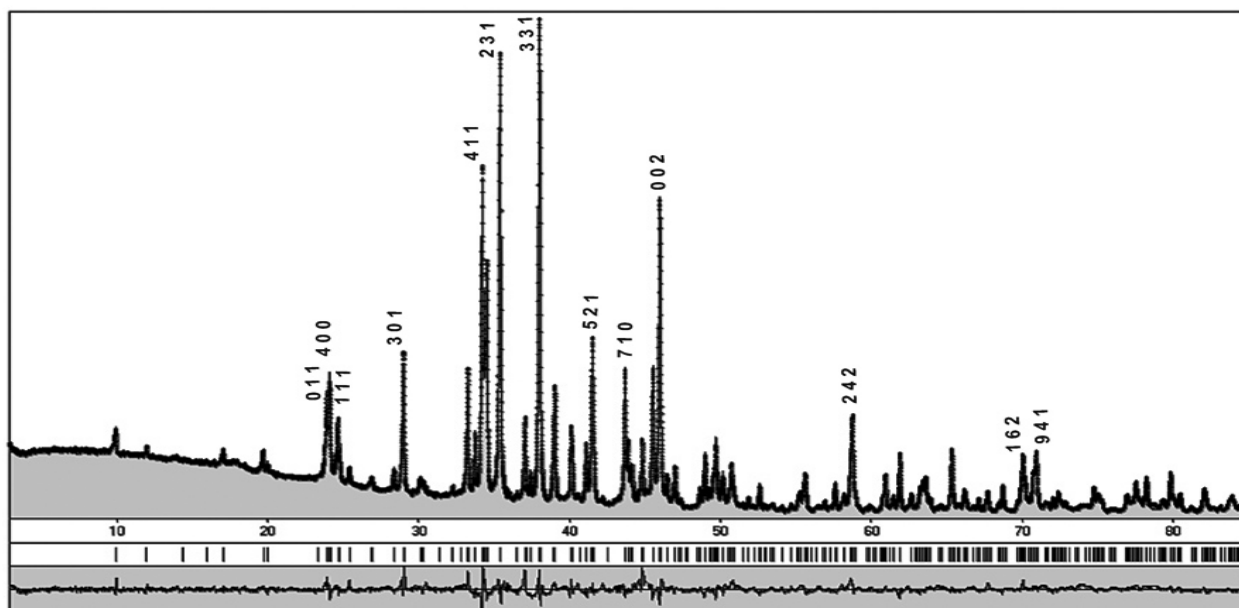


Рис. 1. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми сполуки LaCu_4P_2

Таблиця 1

Параметри комірки сполук LnCu_4P_2 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$)

Сполука	Параметри комірки				R_1	R_p
	a , нм	b , нм	c , нм	$V \cdot 10^3$, нм ³		
LaCu_4P_2	1,47318(2)	1,10783(1)	0,394030(5)	643,07(2)	0,0881	0,1309
CeCu_4P_2	1,472(1)	1,106(1)	0,3931(3)	639(2)	**	**
PrCu_4P_2	1,469(1)	1,1038(1)	0,3908(3)	634(2)	**	**
$\text{NdCu}_4\text{P}_2^*$	1,46762(8)	1,10031(6)	0,39049(2)	630,6(1)	0,0878	0,1281

* Використано дані [3]; ** кристалічну структуру не уточнювали.

Таблиця 2

Координати та параметри теплових коливань атомів у структурі фосфіду LaCu_4P_2

Атоми	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 100$ нм ²
La1	2(a)	0	0	0	1,03(4)
La2	4(g)	0,27275(9)	0,8743(1)	0	0,86(3)
Cu1	4(g)	0,0839(2)	0,7445(3)	0	1,53(7)
Cu2	4(g)	0,4371(2)	0,0714(2)	0	0,92(7)
Cu3	4(g)	0,0510(2)	0,4029(3)	0	1,03(7)
Cu4	4(g)	0,4617(2)	0,7361(2)	0	0,75(7)
Cu5	4(g)	0,3331(2)	0,5797(2)	0	1,02(7)
Cu6	4(g)	0,2827(2)	0,1711(2)	0	0,89(7)
P1	4(g)	0,1640(4)	0,5579(4)	0	0,71(13)
P2	4(g)	0,1274(4)	0,2083(5)	0	0,97(13)
P3	4(g)	0,3841(3)	0,3663(5)	0	0,67(12)

Структуру сполук LnCu_4P_2 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) можна віднести до сімейства двочарових структур із тригонально-призматичною координацією атомів найменшого розміру за класифікацією структурних типів інтерметалічних сполук Крип'якевича [9], що є поширеною серед фосфідів загального складу зі співвідношенням металу до неметалу близьким до 1 : 2.

На рис. 2 показано проекцію структури LaCu_4P_2 на площину XY та координаційні многогранники (КМ) атомів: Cu – чотиригранні призми з додатковими атомами навпроти чотирикутних граней (КЧ = 12(8 + 4)), оточенням атомів P є тригональні призми з центрованими прямокутними гранями, утворені атомами металів (КЧ = 9(6 + 3)). Параметри комірки сполук LnCu_4P_2 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) (табл. 1) лінійно збільшуються зі зростанням протонного числа РЗМ, а їх співвідношення майже не міняється. Міжатомні віддалі в структурах досліджених сполук близькі до сум атомних радіусів вихідних компонентів (табл. 3).

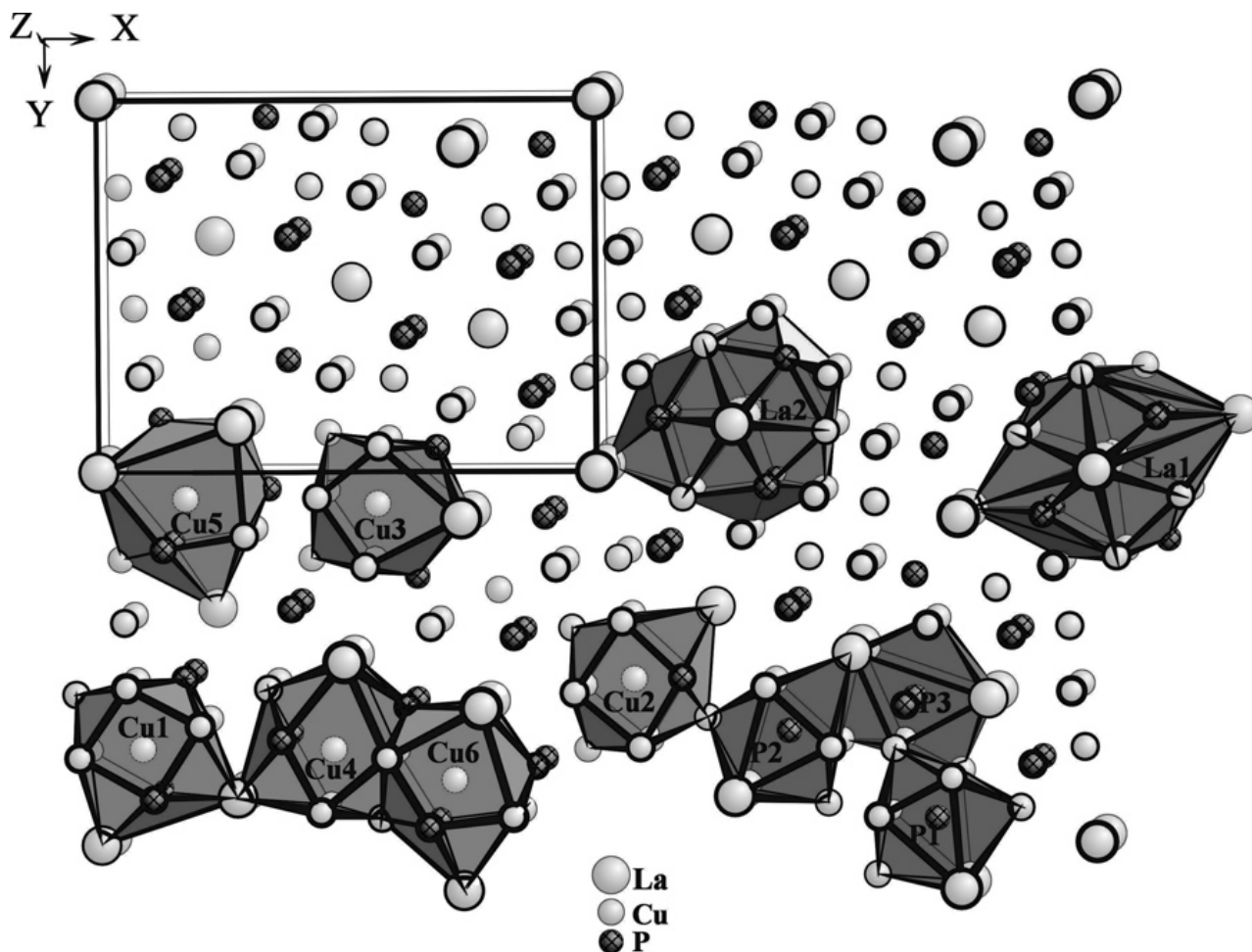


Рис. 2. Проекція структури сполуки LaCu_4P_2 на площину XY та KM атомів

Характерною особливістю структур досліджених сполук, як і більшості двошарових фосфідів загального складу зі співвідношенням металу до неметалу близьким до 1 : 2, є відсутність контактів між атомами Фосфору. Найближче координаційне оточення атомів La у LaCu_4P_2 можна розділити на три сфери: перша з атомів Фосфору (0,297–0,307 нм), наступне оточення сформоване атомами Cu (0,310–0,338 нм), найдалше перебувають атоми РЗМ (0,394–0,425 нм); першим оточенням атомів Cu є атоми P (0,232–0,254 нм), наступними є контакти Cu – Cu (0,244–0,271 нм); оточення атомів P містить лише атоми Cu та La. Структури сполук LnCu_4P_2 (Ln = La, Ce, Pr, Nd) є близькоспорідними зі структурами силіцидів ZrFe_4Si_2 , CeRe_4Si_2 , NdRe_4Si_2 аналогічного стехіометричного складу. Ці структури розглядають як укладку планарних сіток, перпендикулярних одній із координатних осей [10]. Така сіткова структура характерна для багатьох боридів, силіцидів та фосфідів. Взаємозв'язок структури фосфиду NdCu_4P_2 зі структурами сполук ZrFe_4Si_2 , CeRe_4Si_2 та NdRe_4Si_2 описано в [3], де розглянуто особливості та характерні закономірності укладки многогранників атомів найбільшого розміру та октаедричних і тетраедричних пустот, утворених атомами середнього та найменшого розмірів.

Таблиця 3

Міжатомні віддалі ($d \sim 10$, нм) та координаційні числа (КЧ) у структурі фосфиду LaCu_4P_2

La1-	2Cu4	2,677(3)	Cu4-	La2	3,291(3)
2P2	2,974(6)	2Cu2	2,767(3)	КЧ = 12	
4P3	2,998(4)	2Cu6	2,900(3)	P1-	
2Cu1	3,089(3)	La1	3,089(3)	Cu1	2,380(6)
			Cu2	2,603(4)	
			2P2	2,387(4)	
			P3	2,539(6)	

4Cu5	3,271(2)	La2	3,132(3)	Cu5	2,567(4)	2Cu6	2,464(3)
4Cu4	3,322(2)	KЧ = 12		2Cu1	2,677(3)	Cu3	2,390(6)
2La1	3,940(1)	Cu2-		2Cu3	2,708(3)	Cu5	2,500(4)
2La2	4,253(1)	Cu2	2,436(4)	La2	3,177(3)	2Cu2	2,474(4)
KЧ = 20		Cu6	2,529(4)	2La1	3,322(2)	2La2	2,981(4)
La2-		Cu4	2,603(4)	KЧ = 12		KЧ = 9	
2P1	2,981(4)	2P1	2,474(4)	Cu5-		P2-	
2P3	3,038(4)	2Cu3	2,604(2)	P3	2,480(6)	Cu6	2,325(6)
2P2	3,070(4)	2Cu1	2,767(3)	P1	2,504(6)	2Cu4	2,387(4)
2Cu6	3,101(2)	2Cu3	2,719(3)	2P2	2,500(4)	Cu3	2,432(6)
Cu4	3,132(3)	La2	3,261(3)	Cu4	2,567(4)	2Cu5	2,500(4)
Cu1	3,177(3)	KЧ = 12		2Cu6	2,796(3)	La1	2,974(6)
Cu2	3,261(3)	Cu3-		2La1	3,271(2)	2La2	3,070(4)
Cu6	3,291(3)	P1	2,390(6)	3La2	3,390(3)	KЧ = 9	
2Cu3	3,274(2)	Cu1	2,573(4)	KЧ = 12		P3-	
3Cu5	3,383(3)	P2	2,432(6)	Cu6-		2Cu1	2,434(4)
2La2	3,940(1)	Cu3	2,624(4)	P2	2,325(6)	Cu5	2,480(6)
La1	4,253(1)	2Cu2	2,604(2)	2P1	2,464(3)	Cu4	2,539(6)
KЧ = 20		2Cu4	2,708(3)	Cu2	2,529(4)	Cu6	2,629(6)
Cu1-		2Cu2	2,719(3)	P3	2,629(6)	2La1	2,998(4)
P1	2,380(6)	2La2	3,274(2)	2Cu1	2,900(3)	2La2	3,038(4)
2P3	2,434(4)	KЧ = 12		2Cu5	2,796(3)	KЧ = 9	
Cu3	2,573(4)			2La2	3,101(2)		

Якщо в структурах сполук LnCu_4P_2 виділити найближче оточення атомів найбільшого розміру [3], то в структурі ZrFe_4Si_2 це октаедр, для CeRe_4Si_2 – тетрагональна призма, KM Nd у структурі NdRe_4Si_2 є семивершинник (октаедр, одна з вершин якого замінена двома атомами Si). У структурі LnCu_4P_2 (СТ SmNi_4P_2) атом Ln має найближче координаційне оточення у формі октаедра та тригональної призми з додатковими атомами (рис. 3). Такі многогранники, утворені атомами неметалу, зв'язані між собою вершинами та ребрами, а в пустотах, таким чином поданого каркасу атомів найбільшого та найменшого розмірів, розміщені атоми середнього розміру, які утворюють тетраедричні пустоти $\square[\text{Cu}_4]$ як у структурі Cu, та октаедричні пустоти $\square[\text{Cu}_5\text{P}]$ в одержаних фосфідах. Подібною будовою характеризуються і деякі фосфіди з високим вмістом перехідного металу, наприклад $\text{La}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ та $\text{BaCu}_{10}\text{P}_4$. У структурі сполуки $\text{La}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ можна виділити (рис. 3) укладку октаедричних $\square[\text{Ni}_5\text{P}]$ та тетраедричних $\square[\text{Ni}_4]$ пустот та многогранників найменшого розміру для La (I – чотирикутна призма, Г – $\text{La}[\text{Ni}_4\text{P}_4]$, VII – тригональна призма з додатковою вершиною $\text{La}[\text{P}_7]$). Подібно до LaCu_4P_2 та $\text{La}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ можна подати структуру фосфіду $\text{BaNi}_{10}\text{P}_4$ (рис. 3), проте пустот октаедричної форми в його структурі немає.

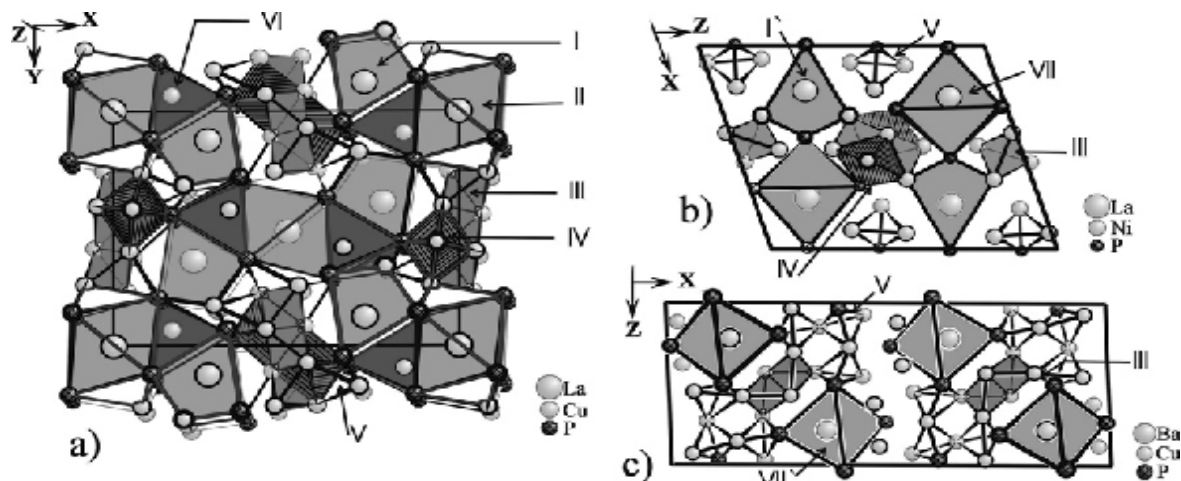


Рис. 3. Укладка многогранників найменшого розміру для атомів La або Ba та пустот октаедричної та тетраедричної форми у структурах сполук LaCu_4P_2 (a), $\text{La}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ (b), $\text{BaCu}_{10}\text{P}_4$ (c): I – чотирикутна призма $\text{La}[\text{P}_6\text{Cu}_2]$, Γ – $\text{La}[\text{Ni}_4\text{P}_4]$; II – октаедр з двома додатковими вершинами $\text{La}[\text{P}_6\text{Cu}_2]$; III – тетраедр $\square[\text{Cu}_4]$ або $\square[\text{Ni}_4]$; IV – октаедр $\square[\text{Cu}_5\text{P}]$ або $\square[\text{Ni}_5\text{P}]$; V – тетраедри $\square[\text{Cu}_3\text{P}]$, $\square[\text{Ni}_3\text{P}]$; VI – тетраедр $\text{Cu}[\text{P}_4]$; VII – тригональна призма з додатковою вершиною $\text{La}[\text{P}_7]$, VII – $\text{Ba}[\text{P}_7]$

Висновки й перспективи подальших досліджень. Синтезовано нові тернарні фосфіди LnCu_4P_2 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$). Кристалічну структуру одержаних сполук вивчено методом порошку. Структуру фосфіду LaCu_4P_2 уточнено методом Рітфелда (структурний тип (СТ) SmNi_4P_2). Проаналізовано структурні особливості сполук LnCu_4P_2 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Встановлено взаємозв'язки зі структурами раніше вивчених тернарних фосфідів з високим вмістом перехідного металу. Розроблений метод синтезу буде використано для одержання чистих, гомогенних зразків цих речовин та деяких споріднених із метою дослідження таких фізичних властивостей: твердість, магнітна сприйнятливість, електропровідність.

Література

- Demchyna R. O. The Y – Cu – P system / R. O. Demchyna, S. I. Chykhrij, Yu. B. Kuz'ma // J. Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 345. – P. 170–174.
- Phase equilibria and crystal structure of compounds in the Ce – Cu – P system / S. I. Chykhrij, G. V. Loukashouk, S. V. Oryshchyn, Yu. B. Kuz'ma // J. All. Comp. – 1997. – Vol. 248. – P. 224–232.
- Demchyna R. O. The Nd – Cu – P system / R. O. Demchyna, S. V. Oryshchyn, Yu. B. Kuz'ma // J. All. Comp. – 2001. – Vol. 322. – P. 176–183.
- Шумінський Є. С. Взаємодія компонентів у системі Tb – Cu – P / Є. С. Шумінський, С. І. Чихрій, Ю. Б. Кузьма // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 1991. – Вип. 30. – С. 29–31.
- Кузьма Ю. Б. Система Ho – Cu – P / Ю. Б. Кузьма, Ю. А. Можаривський, О. Н. Панас // Неорган. матеріали. – 1998. – Т. 34. – № 1. – С. 7–8.
- Dünner J. Darstellung und Kristallstruktur von $\text{LnCu}_{4-x}\text{P}_2$ ($\text{Ln}: \text{Y}, \text{La} - \text{Yb}$) sowie von $\text{LuCu}_{3-x}\text{P}_2$ / J. Dünner und A. Mewis // Z. anorg. allg. Chem. – 1997. – Bd. 623. – № 1. – S. 608–612.
- Новий фосфід SmNi_4P_2 і його кристалічна структура / С. В. Оришин, С. І. Чихрій, Т. Глов'як, Ю. Б. Кузьма // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – № 3. – С. 54–57.
- CSD-Universal program package for single crystal and powder structure data treatment / L. G. Aksel'rud, Yu. N. Grin', P. Yu. Zavalij [at al.] // Collected Abstracts of XIIth European Crystallogr. Meet. (Moscow, USSR, 20–28 August). – M., 1989. – Vol. 3. – P. 155.
- Крипякевич П. И. Структурные типы интерметаллических соединений / П. И. Крипякевич. – М.: Наука, 1977. – 287 с.
- Kuz'ma Yu. B. Phosphides / Yu. B. Kuz'ma, S. I. Chykhrij // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / K. A. Jr. Gschneidner and L. Eyring. Amsterdam: Elsevier, 1996. – Vol. 23. – P. 285–434.

Адреса для листування:

43001, Луцьк, вул. Новочерчицька, 26/4.

Тел. 4-84-27.

Ел. адреси: demtschyna@ua.fm; fmf@ua.fm; ndch@franko.lviv.ua

Статтю подано до редколегії

20.11.2009 р.