



УДК 53.49.03:669.018.1.794'3'831

© 2011

Н. М. Білявина, В. Я. Марків, М. В. Тимошенко, Ю. О. Тітов,
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник

Кристалічна структура фаз серій $Y_{1+x}(Cu, Ga)_{4-x}$ та $Y_{3+x}(Cu, Ga)_{11-x}$

Методами монокристала та порошку визначено кристалічну структуру і уточнено склад шести багатих на галій фаз системи Y–Cu–Ga. Показано, що структури усіх цих фаз можна отримати з ромбічно деформованої підґратки типу $BaAl_4$ кратним збільшенням її періодів (a і b) та частковим заміщенням пар атомів Cu/Ga на один атом Cu/Ga, який розташовується в базових сітках ($Z = 0; 0,5$): $1-Y_{1,02}Cu_{1,35}Ga_{2,63}$ (структура типу $BaAl_4$, кратність 1×1), $2-Y_{1,04}Cu_{1,12}Ga_{2,84}$ та $3-Y_{1,0}Cu_{1,0}Ga_{3,0}$ (власний, 3×3), $4-Y_{1,08}Cu_{0,57}Ga_{3,35}$ (9×9), $5-Y_{3,025}Cu_4Ga_{6,975}$ та $6-Y_{3,23}Cu_{3,07}Ga_{7,70}$ (La_3Al_{11} , 3×1).

Раніше в роботах [1, 2] за результатами рентгенівського дослідження відпалених при 500 °С сплавів у багатій на галій області концентрацій системи Y–Cu–Ga було встановлено існування п'яти фаз, які утворюються на розрізах 20–23% (ат.) Y. Враховуючи характерний вигляд їх дифрактограм, була зазначена близькостпорідненість їх структур [2]. Кристалічну структуру першої з цих фаз ($1-YCu_{1,3-1,2}Ga_{2,7-2,8}$) у роботі [2] без перевірки запропонованої моделі було віднесено до структурного типу $BaAl_4$ ($a = 0,4089-0,4094$ нм, $c = 1,044-1,053$ нм). Щодо фаз $2-YCu_{1,15}Ga_{2,85}$, $3-YCu_{1,0}Ga_{3,0}$ і $4-YCu_{0,8}Ga_{3,2}$, то на підставі результатів індексування присутніх на їх дифрактограмах відбиттів [2] зроблено висновок про те, що всі вони є ромбічно деформованими похідними від типу $BaAl_4$, але з різним ступенем деформації вихідної тетрагональної ґратки. Кристалічну структуру ще однієї фази ($5-Y_3Cu_4Ga_7$), вперше синтезованої в роботі [1], досліджено нами [3] методом монокристала та віднесено до структурного типу La_3Al_{11} ($a = 1,23673$ нм, $b = 0,41867$ нм, $c = 0,93794$ нм). Отже, це єдина фаза із зазначених вище п'яти, кристалічну структуру якої встановлено повністю.

Мета даної роботи – визначення кристалічної структури багатих на галій фаз системи Y–Cu–Ga, які утворюються на розрізах 20–23% (ат.) Y.

Сплави розрізів з 20,0; 20,5; 21,0 і 21,4% (ат.) Y та з атомним вмістом Ga 50–75% (переважно з інтервалом у 1,0–2,5%) 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 запаювали в попередньо вакуумовані та в подальшому заповнені аргоном кварцові ампули і відпалювали у муфельних печах протягом 150 год при 500 °С. Після відпалу сплави гартували в холодній воді без розбивання ампул.

Дифрактограми отриманих сплавів записували в мідному фільтрованому випромінюванні на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 [4] у дискретному режимі: крок сканування 0,05° (для фазового аналізу) або 0,03° (для дослідження кристалічної структури), час експозиції в кожній точці 3–5 с. Первинну обробку дифракційних даних виконували методом повнопрофільного аналізу. При цьому положення центрів ваги піків визначено з похибкою $\pm 0,001 \dots 0,005^\circ$, а інтегральні інтенсивності — з похибкою $\pm 5 \dots 15\%$.

Рентгенівський фазовий аналіз для кожного з досліджених сплавів проводили за спеціальним комплексом програм з використанням банку еталонних дифрактограм [4], які готували шляхом розрахунку (за літературними даними про кристалічну структуру відомих потрійних та подвійних сполук системи Y–Cu–Ga) або за експериментальними дифрактограмами досліджуваних фаз.

Однофазність сплавів в області потрійних сполук контролювали методом мікроструктурного аналізу (мікроскоп МИМ-8). Визначення кількісного вмісту компонентів у фазових складових сплавів виконано на растровому електронному мікроскопі ZEISS EVO 50XVP з використанням фазочутливого детектора відбитих CZ-, BSD- та SE-електронів (похибка визначення масового вмісту елементів до $\pm 0,1 \dots 0,3\%$ при наборі спектра 50 с).

Монокристали досліджуваних сполук відбирали з раковин 10-грамових злиwkів однофазних сплавів, які повільно охолоджували з розплаву. Визначення класу Лауе та орієнтировку отриманих монокристалів проводили методом Квітки–Уманського в камері РК0П-А. Періоди ідентичності ґраток розраховували за рентгенограмами обертання, отриманими на мідному випромінюванні в камері РКВ-86, та уточнювали за дифрактограмами. Дифракційний клас симетрії визначали за результатами індексування повного набору розгортки шарових ліній, які були отримані в камері КФОР-4а на молібденовому випромінюванні.

Перевірку структурних моделей, запропонованих на підставі монокристалічних даних, уточнення методом найменших квадратів координатних й теплових параметрів структури, а також коефіцієнтів заповнення атомами відповідних правильних систем точок, виконували за допомогою комплексу програм [4]. Вміст ітрію в фазах визначено за результатами розрахунку їх структур.

Дифрактограму фази $1-Y_{1,02}Cu_{1,35}Ga_{2,63}$ було проіндексовано в тетрагональній сингонії з $a = 0,40986(4)$ нм, $c = 1,0411(1)$ нм (рис. 1). Аналіз лауеграм, отриманих від монокристала цієї сполуки, показує, що його ґратка дійсно є тетрагональною (клас Лауе $4/mmm$), причому вісь четвертого порядку орієнтована перпендикулярно до його найбільш розвинутої грані. Усі відбиття, що присутні на розгортках 0-, 1-, 2- й 3-шарових ліній (рис. 2), отриманих при обертанні кристала навколо осі c , а також відбиття, що присутні на розгортках 0- й 1-шарових ліній навколо осі a , добре індексуються з визначеними за дифрактограмою періодами ґратки та вказують на дифракційний клас, в який, зокрема, входить і просторова група $I4/mmm$. Отже, з урахуванням отриманих у результаті досліджень монокристала даних за вихідну модель при розрахунку кристалічної структури фази $1-Y_{1,02}Cu_{1,35}Ga_{2,63}$ методом порошку природно було обрати структуру типу $BaAl_4$. Ця модель у цілому дала задовільну відповідність між розрахованими та експериментальними значеннями інтен-

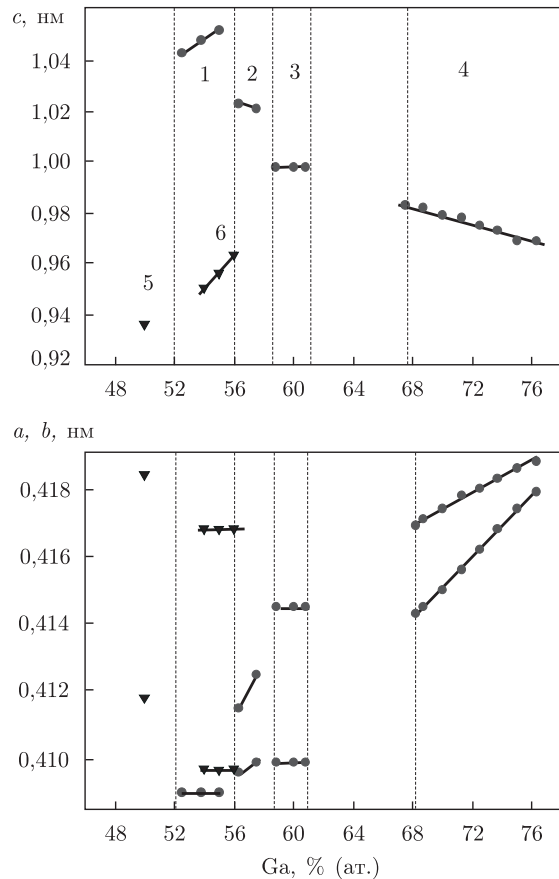


Рис. 1. Залежності періодів (a , b , c) кристалічних підґраток фаз 1 — $Y_{1,02}Cu_{1,38-1,23}Ga_{2,60-2,75}$, 2 — $Y_{1,04}Cu_{1,16-1,12}Ga_{2,80-2,84}$, 3 — $Y_{1,0}Cu_{1,05-0,95}Ga_{2,95-3,05}$, 4 — $Y_{1,08}Cu_{0,57-0,17}Ga_{3,35-3,75}$ (кружечки) та 5 — $Y_{3,025}Cu_4Ga_{6,975}$, 6 — $Y_{3,23}Cu_{3,21-2,93}Ga_{7,56-7,84}$ (трикутники) від вмісту в сплавi Ga

сивностей відбиттів дифрактограми. Але ця відповідність дещо покращилася при введенні в модель структури типу $BaAl_4$ додаткової правильної системи точок (позиція $2b$), частково заповненої атомами Cu/Ga (табл. 1). Ступінь заповнення атомами цієї правильної системи точок дуже мала, а їх введення компенсується вакансіями, наявними в правильних системах точок $2a$ й $4e$, зайнятих атомами Y й Cu/Ga відповідно (див. табл. 1); склад фази при цьому відповідає розрізу 20,4% (ат.) Y. Отже, кристалічну структуру фази 1— $Y_{1,02}Cu_{1,35}Ga_{2,63}$ можна отримати із структури типу $BaAl_4$ шляхом втілення у її базові площини певної кількості атомів компонента з меншим атомним радіусом.

Дифрактограми, що отримані від фаз 2— $Y_{1,04}Cu_{1,12}Ga_{2,84}$, 3— $Y_{1,0}Cu_{1,0}Ga_{3,0}$ й 4— $Y_{1,08}Cu_{0,57}Ga_{3,35}$, в основному зберігають характер розташування піків, який властивий фазі 1— $Y_{1,02}Cu_{1,35}Ga_{2,63}$, але при наявності в них відбиттів типів hhl та $00l$ усі відбиття типів $h00$, $h0l$ та hkl розщеплені на два. Такий характер розщеплення насамперед може свідчити про ромбічну деформацію вихідної тетрагональної решітки (відношення $b/a > 1$). Отже, спочатку для кристалічних структур цих фаз було побудовано спільну модель, яка є результатом зовнішньої та внутрішньої деформації тетрагональної структури фази 1— $Y_{1,02}Cu_{1,35}Ga_{2,63}$. (Дані перевірки цієї моделі та уточнення структур зазначених вище фаз методом порошку наведені в табл. 1.) Результати розрахунку інтенсивностей відбиттів

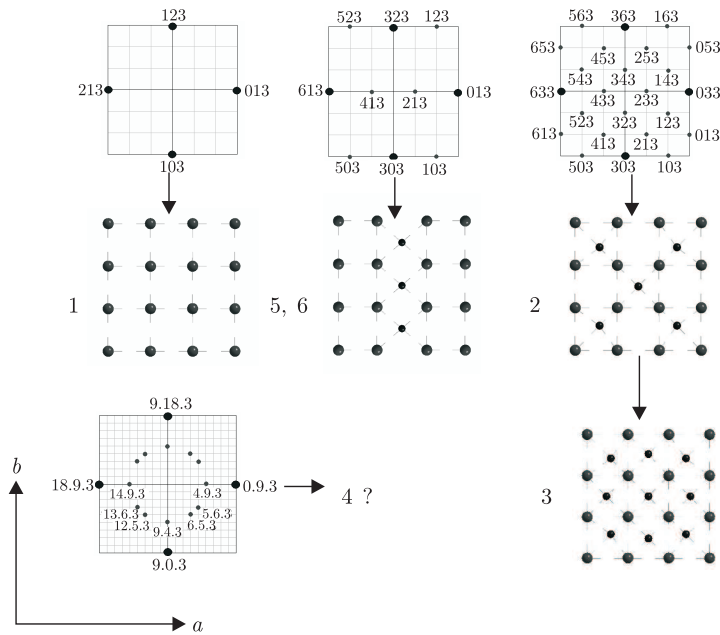


Рис. 2. Фрагменти індексування 3-шарових ліній при обертанні навколо осі c кристалів фаз 1 — $Y_{1,02}Cu_{1,35}Ga_{2,63}$, 2 — $Y_{1,04}Cu_{1,12}Ga_{2,84}$, 3 — $Y_{1,0}Cu_{1,0}Ga_{3,0}$, 4 — $Y_{1,08}Cu_{0,57}Ga_{3,35}$, 5 — $Y_{3,025}Cu_4Ga_{6,975}$, 6 — $Y_{3,23}Cu_{3,07}Ga_{7,70}$ та відповідні їм базові сітки при $z = 0$ (великі кружки — атоми Y , малі кружки — атоми Cu/Ga)

у запропонованій моделі добре узгоджуються з експериментом і показують, що на відміну від структури фази 1— $Y_{1,02}Cu_{1,35}Ga_{2,63}$ у структурах кожної з фаз 2— $Y_{1,04}Cu_{1,12}Ga_{2,84}$, 3— $Y_{1,0}Cu_{1,0}Ga_{3,0}$ й 4— $Y_{1,08}Cu_{0,57}Ga_{3,35}$ правильна система точок $2a$ за атомами Y компактна (див. табл. 1).

Згідно з лауеграмами, отриманими від їх монокристалів, фази 2— $Y_{1,04}Cu_{1,12}Ga_{2,84}$, 3— $Y_{1,0}Cu_{1,0}Ga_{3,0}$ й 4— $Y_{1,08}Cu_{0,57}Ga_{3,35}$ є орторомбічними (клас Лауе mmm). Розгортки 0- й 1-шарових ліній, які отримані при обертанні цих кристалів навколо осі c , ідентичні між собою і без урахування ромбічного спотворення подібні до аналогічних розгортки від кристала фази 1— $Y_{1,02}Cu_{1,35}Ga_{2,63}$. Однак розгортки *третьох* шарових ліній навколо осі c для зазначених кристалів суто індивідуальні (див. рис. 2) і крім сильних відбиттів, властивих відбиттям структури типу $BaAl_4$ (кружки більшого радіуса), містять додаткові відбиття (кружки меншого радіуса). Додаткові відбиття розташовуються у вигляді вставних вузлових рядів, урахування яких для фаз 2— $Y_{1,04}Cu_{1,12}Ga_{2,84}$ й 3— $Y_{1,0}Cu_{1,0}Ga_{3,0}$ веде до необхідності 3-кратного збільшення кожного з періодів a та b їх ромбічно спотворених підграток, а для фази 4— $Y_{1,08}Cu_{0,57}Ga_{3,35}$ 9-кратного збільшення періодів a та b її підгратки (фрагменти результату індексування для зазначених фаз розгортки третіх шарових ліній показано на рис. 2). Слід зазначити також, що при незмінній геометрії розташування на розгортках третіх шарових ліній від кристалів фаз 2— $Y_{1,04}Cu_{1,12}Ga_{2,84}$ й 3— $Y_{1,0}Cu_{1,0}Ga_{3,0}$ додаткових відбиттів (див. рис. 2), значення їх інтенсивностей для кожної з фаз дещо відмінні.

Відбиття з $h+k+l = 2n+1$ на кфорограммах фаз 2— $Y_{1,04}Cu_{1,12}Ga_{2,84}$, 3— $Y_{1,0}Cu_{1,0}Ga_{3,0}$ й 4— $Y_{1,08}Cu_{0,57}Ga_{3,35}$ відсутні (див. рис. 2), що свідчить про об'ємноцентровану елементарну комірку, а наявність на лауеграмах взаємно перпендикулярних площин симетрії (mmm) — про можливу просторову групу $Immm$. Враховуючи результати монокристалічного

дослідження, саме в цій просторовій групі побудовано моделі кристалічних структур фаз із 3-кратним збільшенням періодів їх підґраток (фаз 2–Y_{1,04}Cu_{1,12}Ga_{2,84} та 3–Y_{1,0}Cu_{1,0}Ga_{3,0}) (табл. 2), уточнення яких методом порошку дало добре узгодження розрахованих та експериментальних значень інтенсивностей відбиттів дифрактограм. Слід зазначити, що розраховані за запропонованими моделями надструктурні відбиття надзвичайно слабкі (не перевищують 10 од. за 1000-бальною шкалою).

Кристалічну структуру фази 5–Y_{3,025}Cu₄Ga_{6,975} у результаті монокристалного дослідження [3] раніше було віднесено до структурного типу La₃Al₁₁. Результати уточнення кристалічної структури цієї фази методом порошку наведено в табл. 3, за якими на відміну від отриманих від монокристала даних правильна система точок 2d зайнята атомами Cu/Ga не на 100%, а лише на 90%.

Докладне рентгеновське дослідження сплавів, що містять 21,4–23,0% (ат.) Y, показує, що при атомному вмісті 54–56% Ga існує ще одна фаза 6–Y_{3,23}Cu_{3,07}Ga_{7,70}, дифрактограма якої подібна до дифрактограми фази 5–Y_{3,025}Cu₄Ga_{6,975}. Ці фази суто індивідуальні, оскільки при 500 °C між ними існують дво- і трифазові області, які формують фазу 1–Y_{1,02}Cu_{1,35}Ga_{2,63}, та дві інші потрійні фази системи (фаза YCuGa₂, кристалічна струк-

Таблиця 1. Кристалографічні дані фази 1–Y_{1,02}Cu_{1,35}Ga_{2,63} та фаз 2–Y_{1,04}Cu_{1,12}Ga_{2,84}, 3–Y_{1,0}Cu_{1,0}Ga_{3,0} й 4–Y_{1,08}Cu_{0,57}Ga_{3,35}, уточнених в їх підґратках

| Атом | Позиція | Заповнення | X | Y | Z | | |
|--|--------------------------------|---|--------------------------------|--|--------------------------------|---|-----------|
| 1–Y _{1,02} Cu _{1,35} Ga _{2,63} (модифікована структура типу BaAl ₄) | | | | | | | |
| Y | 2a | 0,975(9) | 0,0 | 0,0 | 0,00 | | |
| Me(1) | 4e | 0,860(1) | 0,0 | 0,0 | 0,3861(6) | | |
| Me(2) | 4d | 1,000(1) | 0,0 | 0,5 | 0,25 | | |
| Me(3) | 2b | 0,080(1) | 0,5 | 0,5 | 0,00 | | |
| Просторова група | I ₄ /mmm, N 139 | | | | | | |
| Періоди ґратки: a, c, нм | 0,40986(4); 1,0411(1) | | | | | | |
| Незалежні відбиття | 36 | | | | | | |
| Температурна поправка, нм ² | B = 3,06(1) · 10 ⁻² | | | | | | |
| Атомний вміст Y, % | 20,4 | | | | | | |
| Me | 0,339 Cu + 0,661 Ga | | | | | | |
| Фактор розбіжності | R _W = 0,043 | | | | | | |
| Атом | Позиція | 2–Y _{1,04} Cu _{1,12} Ga _{2,84} | | 3–Y _{1,0} Cu _{1,00} Ga _{3,00} | | 4–Y _{1,08} Cu _{0,57} Ga _{3,35} | |
| | | Заповнення | Z* | Заповнення | Z* | Заповнення | Z* |
| Ромбічно деформовані підґратки типу BaAl ₄ | | | | | | | |
| Y | 2a | 1,00(1) | 0 | 1,00(1) | 0 | 1,00(1) | 0 |
| Me(1) | 4i | 0,75(1) | 0,3812(6) | 0,78(1) | 0,3725(6) | 0,66(1) | 0,3815(7) |
| Me(2) | 4j | 1,00(1) | 0,2501(2) | 1,00(1) | 0,269(1) | 1,00(1) | 0,249(1) |
| Me(3) | 2c | 0,31(1) | 0 | 0,44(1) | 0 | 0,31(1) | 0 |
| Просторова група | Immm, N 71 | | | | | | |
| Періоди ґратки: | 0,41011(9); 0,41215(9); | | 0,4090(1); 0,4142(1); | | 0,4154(1); 0,41806(5); | | |
| a, b, c, нм | 1,0205(2) | | 0,9961(2) | | 0,9787(1) | | |
| Незалежні відбиття | 58 | | 54 | | 56 | | |
| Температурна поправка, нм ² | B = 4,59(7) · 10 ⁻² | | B = 3,77(1) · 10 ⁻² | | B = 3,91(1) · 10 ⁻² | | |
| Атомний вміст Y, % | 20,8 | | 20,0 | | 21,6 | | |
| Me | 0,283 Cu + 0,717 Ga | | 0,25 Cu + 0,75 Ga | | 0,145 Cu + 0,855 Ga | | |
| Фактор розбіжності | R _W = 0,043 | | R _W = 0,036 | | R _W = 0,046 | | |

* Координати X й Y аналогічні координатам X й Y у структурі 1–Y_{1,02}Cu_{1,35}Ga_{2,63}.

Таблиця 2. Кристаліграфічні дані фаз 2-Y_{1,04}Cu_{1,12}Ga_{2,84} й 3-Y_{1,0}Cu_{1,0}Ga_{3,0} (власний структурний тип)

| Атом | Позиція | 2-Y _{1,04} Cu _{1,12} Ga _{2,84} | | | | 3-Y _{1,0} Cu _{1,0} Ga _{3,0} | | | |
|--|---------------------------------|---|----------|----------|---------------------------------|--|----------|----------|-----------|
| | | Заповнення | X | Y | Z | Заповнення | X | Y | Z |
| Y(1) | 2a | 1,00(1) | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 1,00(1) | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Y(2) | 4e | 1,00(1) | 0,333 | 0,000 | 0,000 | 1,00(1) | 0,333 | 0,000 | 0,000 |
| Y(3) | 4g | 1,00(1) | 0,000 | 0,333 | 0,000 | 1,00(1) | 0,000 | 0,333 | 0,000 |
| Y(4) | 8n | 1,00(1) | 0,332(1) | 0,332(1) | 0,000 | 1,00(1) | 0,336(1) | 0,336(1) | 0,000 |
| Me(1) | 2c | 1,00(1) | 0,000 | 0,000 | 0,500 | 1,00(1) | 0,000 | 0,000 | 0,500 |
| Me(2) | 16o | 1,00(1) | 0,333 | 0,339(1) | 0,3808(3) | 1,00(1) | 0,331(2) | 0,331(1) | 0,3737(3) |
| Me(3) | 8m | 1,00(1) | 0,167(3) | 0,000 | 0,250 | 1,00(1) | 0,167(1) | 0,000 | 0,250 |
| Me(4) | 8l | 1,00(1) | 0,000 | 0,185(1) | 0,250 | 1,00(1) | 0,000 | 0,169(1) | 0,250 |
| Me(5) | 4j | 1,00(1) | 0,500 | 0,000 | 0,250 | 1,00(1) | 0,500 | 0,000 | 0,250 |
| Me(6) | 16o | 1,00(1) | 0,170(2) | 0,333 | 0,250 | 1,00(1) | 0,166(1) | 0,333 | 0,250 |
| Me(7) | 8l | 1,00(1) | 0,000 | 0,333 | 0,3808(3) | 1,00(1) | 0,000 | 0,331(1) | 0,3737(3) |
| Me(8) | 8n | 0,52(1) | 0,190(2) | 0,190(2) | 0,000 | 0,25(2) | 0,157(4) | 0,157(4) | 0,000 |
| Me(9) | 8m | 0,25(1) | 0,330(1) | 0,000 | 0,3808(3) | 0,50(1) | 0,334(3) | 0,000 | 0,3737(3) |
| Me(10) | 4h | 0,12(3) | 0,500 | 0,190(4) | 0,000 | 0,50(3) | 0,500 | 0,157(4) | 0,000 |
| Me(11) | 4f | — | — | — | — | 0,50(21) | 0,158(4) | 0,500 | 0,000 |
| Просторова група | <i>Immm</i> , <i>N</i> 71 | | | | | | | | |
| Періоди ґратки: | 1,2311(6); 1,2366(2); 1,0206(9) | | | | 1,2269(2); 1,2426(2); 0,9961(2) | | | | |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , нм | | | | | | | | | |
| Незалежні відбиття | 249 | | | | | | | | 235 |
| Температурна поправка, нм ² | $B = 4,64(3) \cdot 10^{-2}$ | | | | $B = 3,69(5) \cdot 10^{-2}$ | | | | |
| Атомний вміст Y, % | 20,8 | | | | | | | | 20,0 |
| Me | 0,283 Cu + 0,717 Ga | | | | 0,25 Cu + 0,75 Ga | | | | |
| Фактор розбіжності | $R_W = 0,069$ | | | | $R_W = 0,068$ | | | | |

Таблиця 3. Кристаліграфічні дані фаз 5-Y_{3,025}Cu₄Ga_{6,975} й 6-Y_{3,23}Cu_{3,07}Ga_{7,70} (структура типу La₃Al₁₁)

| Атом | Позиція | 5-Y _{3,025} Cu ₄ Ga _{6,975} | | | | 6-Y _{3,23} Cu _{3,07} Ga _{7,70} | | | |
|--|---------------------------------|--|-----------|-----|---------------------------------|---|-----------|-----|-----------|
| | | Заповнення | X | Y | Z | Заповнення | X | Y | Z |
| Y(1) | 2a | 1,00(1) | 0,0 | 0,0 | 0 | 1,00(1) | 0,0 | 0,0 | 0 |
| Y(2) | 4e | 1,00(1) | 0,3043(4) | 0,0 | 0 | 1,00(1) | 0,3136(6) | 0,0 | 0 |
| Me(1) | 8m | 1,00(1) | 0,3479(5) | 0,0 | 0,3629(6) | 1,00(1) | 0,3564(6) | 0,0 | 0,3680(5) |
| Me(2) | 2c | 0,91(1) | 0,5 | 0,5 | 0 | 0,82(1) | 0,5 | 0,5 | 0 |
| Me(3) | 8m | 1,00(1) | 0,1396(5) | 0,0 | 0,2795(5) | 1,00(1) | 0,1664(8) | 0,0 | 0,2619(5) |
| Me(4) | 4j | 1,00(1) | 0,0 | 0,5 | 0,6924(9) | 0,59(1) | 0,0 | 0,5 | 0,6647(9) |
| Просторова група | <i>Immm</i> , <i>N</i> 71 | | | | | | | | |
| Періоди ґратки: | 1,2354(3); 0,4183(1); 0,9326(3) | | | | 1,2290(6); 0,4168(2); 0,9560(5) | | | | |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , нм | | | | | | | | | |
| Незалежні відбиття | 112 | | | | | | | | 87 |
| Температурна поправка, нм ² | $B = 3,29(6) \cdot 10^{-2}$ | | | | $B = 3,42(6) \cdot 10^{-2}$ | | | | |
| Атомний вміст Y, % | 21,6 | | | | | | | | 23,1 |
| Me | 0,364 Cu + 0,636 Ga | | | | 0,285 Cu + 0,715 Ga | | | | |
| Фактор розбіжності | $R_W = 0,051$ | | | | $R_W = 0,051$ | | | | |

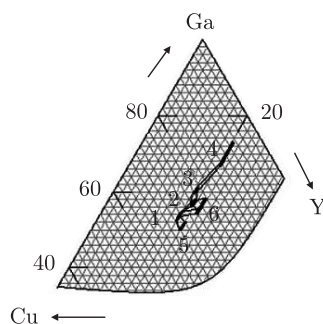


Рис. 3. Розміщення на ізотермічному перерізі (500 °С) діаграми стану системи Y–Cu–Ga фаз зі структурами, похідними від структури типу $BaAl_4$

тура якої невідома, та фаза $YCu_{0,5}Ga_{1,5}$ типу $CaIn_2$ [1]). Уточнення методом порошку кристалічної структури фази $6-Y_{3,23}Cu_{3,07}Ga_{7,70}$ показує, що її кристалічну структуру також можна віднести до структурного типу La_3Al_{11} , але кількість вакансій у ній дещо вища (недоукомплектовані вже дві правильні системи точок 2c та 4j) (див. табл. 3).

Результати дослідження відпалених при 500 °С сплавів підтверджують дані робіт [1, 2] про існування в багатій на галій області концентрацій системи Y–Cu–Ga п'яти відомих раніше фаз, склад яких, враховуючи наявні області гомогенності (див. рис. 1), відповідає формулам: 1– $Y_{1,02}Cu_{1,38-1,23}Ga_{2,60-2,75}$, 2– $Y_{1,04}Cu_{1,16-1,12}Ga_{2,80-2,84}$, 3– $Y_{1,0}Cu_{1,05-0,95}Ga_{2,95-3,05}$, 4– $Y_{1,08}Cu_{0,57-0,17}Ga_{3,35-3,75}$ й 5– $Y_{3,025}Cu_4Ga_{6,975}$, а також указують на існування ще однієї, невідомої раніше, фази 6– $Y_{3,23}Cu_{3,21-2,93}Ga_{7,56-7,84}$. Области існування зазначених фаз (рис. 3) встановлені на підставі концентраційних залежностей періодів їх підґраток (див. рис. 1) і на основі уточнення їх кристалічних структур (див. табл. 1–3).

Результати рентгенівського фазового та рентгеноструктурного досліджень показують, що зі збільшенням вмісту галію в зазначених фазах їх склад поступово зсувається в бік більшого вмісту ітрію. І це збільшення вмісту в фазах Y відбувається в основному за рахунок зростання кількості вакансій в правильних системах точок, що зайняті атомами Cu/Ga. Аналогічний факт зсуву вмісту складу в бік більшого вмісту ітрію було зафіксовано нами раніше [5] для фаз системи Y–Cu–Ga, похідних від структури типу $CaCu_5$.

1. Марків В. Я., Белявіна Н. М., Жунківська Т. Г. Рентгеноструктурне дослідження сплавів системи Y–Cu–Ga та розрізів РЗМ Cu_2 – РЗМ Ga_2 // Доп. АН УРСР. Сер. А. – 1982. – № 2. – С. 80–83.
2. Марків В. Я., Шевченко І. П., Белявіна Н. М., Кузьменко П. П. Фазові рівноваги (500 °С) у системі Ду–Cu–Ga і нові сполуки з структурою типу $BaAl_4$ і його похідних в системах РЗМ–Cu–Ga // Там само. – 1985. – № 7. – С. 76–81.
3. Speka M., Prots Yu., Belyavina N. et al. Crystal structure of Yttrium Copper Gallide, $Y_3Cu_4Ga_7$ // Z. Kristallogr. NCS. – 2004. – **219**, No 3. – P. 211–212.
4. Марків В. Я., Белявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. II міжнар. конф. “КФМ’97”. – Львів, 1997. – С. 260–261.
5. Білявіна Н. М., Марків В. Я., Тимошенко М. В. та ін. Фазові рівноваги в багатій на мідь області концентрацій системи Y–Cu–Ga при 800 °С // Доп. НАН України. – 2010. – № 2. – С. 137–143.

N. M. Belyavina, V. Ya. Markiv, M. V. Tymoshenko, Yu. A. Titov,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine M. S. Slobodyanyk

Crystal structure of the phases of series $Y_{1+x}(\text{Cu}, \text{Ga})_{4-x}$ and $Y_{3+x}(\text{Cu}, \text{Ga})_{11-x}$

By means of the X-ray single crystal and powder methods, the crystal structures and phase compositions of six Ga-rich phases of the Y–Cu–Ga system are investigated. It is shown that the crystal structures of all six phases can be obtained of the orthorhombic deformed sublattice of BaAl₄-type structure by the multiple increase of its a and b lattice constants and by a partial replacement of pair copper/gallium atoms with one copper/gallium atom which is placed in the basic planes ($Z = 0; 0.5$): namely, 1– $Y_{1.02}Cu_{1.35}Ga_{2.63}$ (BaAl₄-type structure, 1×1 multiplicity), 2– $Y_{1.04}Cu_{1.12}Ga_{2.84}$ and 3– $Y_{1.0}Cu_{1.0}Ga_{3.0}$ (own type structure, 3×3), 4– $Y_{1.08}Cu_{0.57}Ga_{3.35}$ (9×9), 5– $Y_{3.025}Cu_4Ga_{6.975}$ and 6– $Y_{3.23}Cu_{3.07}Ga_{7.70}$ (La₃Al₁₁, 3×1).