

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПСЕВДОБИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $R(\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ ($R=\text{La, Ce, Y, Tb, Ho, Dy, Pr, Nd}$) И ИХ ГИДРИДОВ

Мякуш О.В.¹, Ковальчук И.В.², Вербовицкий Ю.В.¹, Денис Р.В.²,
Завалий И.Ю.², Котур Б.Я.¹

⁽¹⁾ Львовский национальный университет им. И.Франко, 79005 Львов,
ул.Кирилла и Мефодия, 6

⁽²⁾ Физико-механический институт НАН Украины, 79601 Львов, ул. Научная, 5.

Введение

При гидрировании сплавов $R(\text{Cu},\text{Ni})_2$ наблюдалось превращение структуры с CeCu_2 и AlB_2 в Fe_2P тип [1]. Тернарные галлиды CeMgGa ($M = \text{Mn, Co, Cu}$) в зависимости от переходного металла имеют различную кристаллическую структуру и водородсорбционные свойства. Соединения CeMnGa , CeCoGa и CeCuGa кристаллизуются в структурном типе MgCu_2 , CeCoAl и CeCu_2 , соответственно. Эти фазы поглощают водород при комнатной температуре и их водородсорбционная емкость зависит от типа кристаллической структуры. При этом структура гидридов $\text{CeCoGaH}_{3.0}$ и $\text{CeCuGaH}_{0.8}$ превращается в гексагональную типа AlB_2 , а гидрид $\text{CeMnGaH}_{1.6}$ обладает кубической структурой исходной матрицы типа MgCu_2 [2]. В этой работе мы представляем результаты исследования кристаллической структуры гидридов $R(\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ для ряда РЗМ.

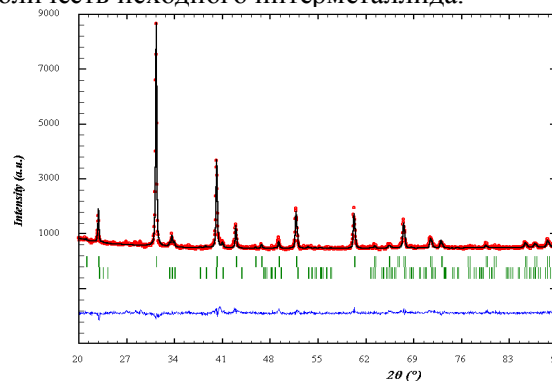
Результаты и их обсуждение

Ряд галлидов $R(\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ ($R = \text{La, Ce, Y, Tb, Ho, Dy, Pr, Nd}$) синтезировали методом электродуговой плавки и отжигали при 600°C на протяжении 700 ч. Рентгеноструктурным методом определили их фазовый состав и кристаллическую структуру основной фазы, которой является соединение со структурой типа CeCu_2 . Эти фазы поглощали водород при комнатной температуре и давлении водорода 0.1-0.12 МПа после активации образцов в вакууме при 500°C на протяжении 15 мин.

Соединение LaCu_2 имеет гексагональную структуру AlB_2 , другие соединения RCu_2 так же как и псевдобинарные соединения $R(\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ кристаллизуются в орторомбической структуре $\text{KFe}_2(\text{Si}_2\text{S}_2)$ (CeCu_2). Наши исследования показали, что бинарные соединения LaCu_2 и TbCu_2 аморфизуются при взаимодействии с водородом. При гидрировании замещенных галием образцов их кристаллическая структура не разрушается под влиянием водорода.

При гидрировании фаз $\text{LaCu}_{1.55}\text{Ga}_{0.45}$ и $\text{LaCu}_{1.4}\text{Ga}_{0.6}$ образуются гидриды состава $\text{LaCu}_{1.55}\text{Ga}_{0.45}\text{H}_{2.55}$ и $\text{LaCu}_{1.4}\text{Ga}_{0.6}\text{H}_{2.45}$ со структурой типа AlB_2 . Для этих гидридов проведено уточнение кристаллической структуры мето-

дом Ритвельда с помощью программы FullProf. На рисунке представлены экспериментальный, рассчитанный и разностный профили для $\text{LaCu}_{1.55}\text{Ga}_{0.45}\text{H}_{2.55}$, указаны также положения пиков основной гидридной фазы и следовых количеств исходного интерметаллида.



Образование гидридов $\text{LaCu}_{1.55}\text{Ga}_{0.45}\text{H}_{2.55}$ и $\text{LaCu}_{1.4}\text{Ga}_{0.6}\text{H}_{2.45}$ сопровождается увеличением объемов элементарных ячеек ($\Delta V/V$) соответственно на 17.2 и 14.6 %. Кристаллографические параметры гидридов представлены в таблице.

Состав	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
$\text{LaCu}_{1.55}\text{Ga}_{0.45}\text{H}_{2.55}$	4.4884(5)	4.2071(4)	73.40(1)
$\text{LaCu}_{1.4}\text{Ga}_{0.6}\text{H}_{2.45}$	4.4549(2)	4.1751(3)	71.76(7)

Выводы

Процесс поглощения водорода фазами $R(\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ ($R=\text{Y, РЗМ}$) при нормальных условиях происходит без аморфизации. Для фаз $\text{La}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ с небольшим содержанием галлия при гидрировании происходит трансформация типа кристаллической структуры из орторомбического CeCu_2 в гексагональный AlB_2 .

Литература

1. R.V.Denys, I.Yu.Zavaliy, R.Cerny, I.V.Koval'chuk. Structural studies of pseudobinary $\text{La}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ compounds and their hydrides. J. Alloys Comp., 2005, *in press*.
2. B.Chevalier, J.-L.Bobet, M.Pasturel, E.Gaudin, J. Etourneau.. Structure and magnetic properties of the ternary gallides CeMgGa ($M=\text{Mn, Co, and Cu}$) and their hydrides. J. Alloys Comp., 2003, 356-357: 147-150.