ФИЗИКА

уДК 538.736.6

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО МИНЕРАЛА CuNiSb<sub>2</sub>

© 1994 г. – Ю. К. Кабалов, Е. В. Соколова, Э. М. Спиридонов, Ф. М. Спиридонов

Представлено академиком В.А. Жариковым 18.11.93 г.

Поступило 19.11.93 г.

Новый минерал CuNiSb<sub>2</sub> установлен в рудах месторождения Золотая Гора (Средний Урал) в ассоциации с самородной сурьмой, купростибитом, нисбитом, сейнянокитом, ульманнитом, галенитом, гудмундитом и самородным свинцом. Минерал представлен короткопризматическими и округлыми выделениями размером от долей до 300 мкм. Отсутствие монокристаллов минерала определило выбор метода Ритвельда в качестве основного метода исследований. Минерал серебристо-белого цвета, с ярким металлическим блеском, обладает металлическим типом проводимости. Твердость 4 - 4.5 по шкале Мооса, VHN50 = 290 - 310. Плотность 8.21(4) г · см<sup>-3</sup>. В отраженном свете белый с желтоватым оттенком, со слабым двуотражением, отчетливо анизотропен. Отражение в воздухе (R1, R2): (59.3, 52.4%) 470 нм, (63.0, 56.8%) 546 нм, (65.5, 60.9%) 589 нм, (68.6, 64.9%) 650 нм. Эмпирическая формула минерала (в расчете на 4 атома по результатам 24 микрозондовых анализов)

 $Cu_{0.99}(Ni_{0.99}Fe_{0.01}Co_{0.01})\Sigma_{1.01}(Sb_{1.95}As_{0.04})_{\Sigma 1.99}.$ 

Рентгендифракционный спектр и метрика элементарной ячейки свидетельствовали о структурной близости данного минерала и минерала меренскита PdTe<sub>2</sub> [1]. Однако отношение (Cu + Ni) : : Sb = 1 : 1 в данном минерале позволяет сопоставить его с соединениями типа АВ, а именно арсенида никеля. Структура NiAs (пр. гр. P6<sub>3</sub>/mmc) характерна для многих фаз, где А – переходный металл, а В – один из элементов Б-подгрупп IV - V групп (Sn, As, Sb, Bi, S, Se, Te) [2]. Эта структура представляет собой гексагональную плотнейшую упаковку атомов В, все октаэдрические пустоты которой заполнены атомами А. Октаэдры NiAs<sub>6</sub> соединяются друг с другом по общим граням вдоль оси с элементарной ячейки, что приводит к образованию дополнительных связей Ni-Ni вдоль данного направления. Расстояния Ni-Ni = 2.52 Å сопоставимы с расстояниями Ni-As = 2.43 Å. Связи металл-металл вносят вклад в стабилизацию данной структуры. Кристаллы этого структурного типа имеют ряд свойств, характерных для

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова интерметаллических фаз: непрозрачность, металлический блеск и проводимость.

**Рентгендифракционный** спектр минерала CuNiSb<sub>2</sub> получен на дифрактометре АЦП-2  $(\lambda CuK_{\alpha}, Ni-фильтр)$ . Сбор данных проведен в непрерывном режиме с шагом h = 0.02° и экспозицией t = 12 с в интервале углов 10° ≤ 20 ≤ 158°, общее число брэгговских рефлексов 168 ( $\alpha_1 + \alpha_2$ ). Все расчеты проводились по программе DBWS-9006PC REL 8.4.91 [3]. Анализ систематических погасаний в полученном наборе рефлексов показал, что не выполняется закон погасаний, характерный для пр. гр. Р6<sub>3</sub>/ттс (структурный тип NiAs). При выборе исходной модели авторы перешли от голоэдрической пространственной группы к гемиэдрической P3m1, в рамках которой атомы Sb образуют гексагональную плотнейшую упаковку. Близость металлических радиусов Cu и Ni (1.28 и 1.25 Å) позволила предложить в качестве исходных 2 варианта:

(1) атомы Ni и Cu статистически занимают октаэдрические пустоты плотнейшей упаковки, одновременно располагаясь в позициях 1a (000) и 1b (001/2);

(2) атомы Ni и Cu занимают искомые пустоты послойно.

Обе модели уточнялись независимо друг от друга. Уточнение проводилось при последовательном добавлении уточняемых параметров: шкальный фактор, ноль счетчика, коэффициенты фона (полином 5-й степени), параметры элементарной ячейки. Далее, зафиксировав параметр "ноль счетчика" и параметры элементарной ячейки, проводили уточнение профильных с постепенным добавлением структурных параметров. Форма пиков аппроксимировалась функцией Пирсон-psendo-Voight. Область пика ограничивалась 6 значениями ширины Н с каждой стороны от максимума. Совместное уточнение профильных и структурных параметров (с учетом текстуры и асимметрии  $2\theta < 40^{\circ}$ ) привело к  $R_p = 0.056$ ,  $R_{wp} = 0.076, R_B = 0.069, R_F = 0.059$  для модели (1) и  $R_p = 0.055, R_{wp} = 0.075, R_B = 0.055, R_F = 0.045$  для модели (2). Для модели (1) в соответствии с данными микрозондового анализа уточнялись заселенности октаэдрических позиций. При уточнении координата z атома сурьмы изменилась с 0.25 до 0.27,



711

Уточнение структуры нового минерала мето- Таблица 1. Координаты и изотропные температурные пом Ритвельда подтвердило предложенную на основании микрозондового анализа формулу CuNiSb<sub>2</sub>. Минерал кристаллизуется в гексаго-

100

нальной сингонии: пр. гр.  $P\bar{3}ml$ , a = 4.0510(2), c = 5.1382(4) Å, V = 73.02Å<sup>3</sup>, Z = 1,  $\rho_{BMM} = 8.25$  г/см<sup>3</sup>.

Атомы Sb в структуре минерала (рис. 2) расположены по закону искаженной двухслойной гексагональной плотнейшей упаковки: расстояния Sb-Sb в слое 4.051 Å, а между слоями 3.323 (1) Å: для сравнения в структуре сурьмы d(Sb-Sb) == 2.904, 3.364 Å [4]. В октаэдрических пустотах упаковки послойно располагаются атомы Ču и Ni : d(Cu-Sb) = 2.720(1)Å, d(Ni-Sb) = 2.620(1)Å. OKтаэдры CuSb, и NiSb, через общие грани соединяются в колонки вдоль оси с, образуя связи металл-металл, d(Cu-Ni) = 2.5691(2) Å. Анализ межатомных расстояний подтверждает правило, согласно которому в металлических фазах со структурой NiAs атом переходного металла окружает себя 8 соседями на эквивалентных расстояниях.

Полученные данные позволяют отнести CuNiSb, к структурному типу NiAs. Упорядоченное (послойное) расположение атомов меди и никеля в пустотах плотнейшей упаковки обусловило понижение симфакторы (A<sup>2</sup>) базисных атомов

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО МИНЕРАЛА

Атом	x/a	y/b	z/c	·B <sub>j</sub>
Cu	0	0	0	0.5(2)
Ni	0	0	0.5	0.5(2)
Sb	0.33333	0.66667	0.2703(2)	0.3(2)

метрии с гексагональной (пр. гр. P6, /mmc) до тригональной (пр. гр. P3m1).

Данная работа выполнена при финансовой поддержке по научной программе "Геомодель".

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Минералогические таблицы / Под ред. Семенова Е.И. М.: Непра. 1981.
- 2. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1988. Т. 2.
- 3 Sakthivel A., Young R.A. Programs DBWS-9006 and DBWS-9006PC for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns, Atlanta, 1991.
- International Tables for X-ray Crystallography, Birmingham: Kynoch Press, 1968. V. 3.

Рис. 1. Экспериментальный (точки) и рассчитанный (сплошная линия) рентгендифракционные спектры нового минерала CuNiSb<sub>2</sub>.



Рис. 2. Кристаллическая структура CuNiSb<sub>2</sub>

что привело к довольно заметной разнице в межатомных расстояниях Me-Sb (Me = Ni, Cu): для позиции (000) d(Me-Sb) = 2.720(1) Å, для позиции (001/2) d(Me-Sb) = 2.620(1) Å. Анализ полученных межатомных расстояний позволил отказаться от модели (1) и продолжать уточнение модели (2), в пользу которой свидетельствовали и лучшие значения *R*-факторов, приведенные выше. В соответствии с величинами металлических радиусов в позицию (000) был задан атом Cu, а в (001/2) – атом Ni. Ряд уточнений совместно профильных и структурных параметров привел к следующим заключительным *R*-факторам:  $R_n = 0.05$ ,  $R_{wp} = 0.069$ ,  $R_B = 0.050, R_F = 0.035, s = 1.77$ . На рис. 1 показаны экспериментальный и рассчитанный рентгендифракционные спектры минерала, построенные по полученным данным. Координаты и изотропные тепловые поправки атомов приведены в табл. 1.