

УДК 548.736.4

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК $Dy_3Ga_{3,5}Ge_{1,5}$ ТА $Dy_3Ga_{2,8-2,4}Ge_{2,2-2,6}$

Т. Деленко*, Я. Токайчук, Р. Гладішевський

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: tarasdelenko@gmail.com

Синтезовано та методами рентгеноспектрального і рентгеноструктурного аналізу визначено склад і кристалічну структуру двох нових тернарних сполук: $Dy_3Ga_{3,5}Ge_{1,5}$ (структурний тип Tm_3Ga_5 ; символ Пірсона $oP32$; просторова група $Pnma$; $a = 11,6672(11)$, $b = 9,4411(8)$, $c = 6,0267(5)$ Å) і $Dy_3Ga_{2,8-2,4}Ge_{2,2-2,6}$ (Pu_3Pd_5 ; $oS32$; $Cmcm$; $a = 9,3738(11)$ – $9,3599(11)$, $b = 7,4816(8)$ – $7,4788(9)$, $c = 9,4068(11)$ – $9,4148(12)$ Å). Структурні типи Tm_3Ga_5 та Pu_3Pd_5 належать до родини деформованих похідних структури типу Rh_5Ge_3 , що характеризується взаємоз'єднаними колонами заповнених тригональних призм, що утворюють каркас з великими гексагональними каналами. В структурах синтезованих сполук можна також виділити тетрагонально-пірамідальні кластери з атомів Ga і Ge.

Ключові слова: диспрозій, галій, германій, рентгенівський дифракційний метод порошку, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.091>

1. Вступ

Системи $R-Ga-Ge$ (R – рідкісноземельний метал) є багатими на тернарні сполуки: сьогодні відомо про існування 63 тернарних галідо-германідів, кристалічні структури яких належать до 40 структурних типів [1]. У системі з Dy досі повідомлено про існування п'яти тернарних сполук з вмістом 22,2–33,3 ат. % Dy: $Dy_2Ga_{1,8}Ge_{5,2}$ (структурний тип (СТ) $Sm_2(Ga_{0,26}Ge_{0,74})_7$; символ Пірсона (СП) $oS80,64$; просторова група (ПГ) $Cmce$; $a = 8,3284$, $b = 8,0320$, $c = 20,9167$ Å) [2], $DyGa_{2,92-2,52}Ge_{0,08-0,48}$ (СТ Mg_3In ; СП $hR48$; ПГ $R-3m$; $a = 6,1707$ – $6,22374$, $c = 27,7297$ – $28,1185$ Å) [3], $DyGa_{2,32-2,20}Ge_{0,68-0,80}$ (СТ $PuAl_3$; СП $hP24$; ПГ $P6_3/mmc$; $a = 6,0970$ – $6,1091$, $c = 14,3153$ – $14,3528$ Å) [3], $DyGa_{1,4}Ge_{0,6}$ (СТ $\alpha-ThSi_2$; СП $tI12$; ПГ $I4_1/amd$; $a = 4,16411$, $c = 14,4832$ Å) [4] та $DyGa_{0,15}Ge_{1,85}$ (СТ $PrGe_{1,91}$; СП $oS24$; ПГ $Cmmm$; $a = 4,102$, $b = 29,896$, $c = 3,339$ Å) [5]. Однак у системах з деякими іншими рідкісноземельними металами існують тернарні сполуки і з більшим вмістом R . Зокрема, у системі $Er-Ga-Ge$ на ізоконцентраті 37,5 ат. % Er існує дві тернарні фази: $Er_3Ga_{2,7}Ge_{2,3}$ (СТ Tm_3Ga_5 ; СП $oP32$; ПГ $Pnma$; $a = 11,573$, $b = 9,368$, $c = 5,958$ Å) [6] та $Er_3Ga_{2,21-2,15}Ge_{2,79-2,85}$ (СТ Pu_3Pd_5 ; СП $oS32$; ПГ $Cmcm$; $a = 9,2880$ – $9,269$, $b = 7,4180$ – $7,402$, $c = 9,3830$ – $9,375$ Å) [6, 7]. Тернарні сполуки зі структурою типу Pu_3Pd_5 були також знайдені у споріднених системах $\{Sm, Dy\}-Ga-Sn$: $Sm_3Ga_{0,80-2,48}Sn_{4,20-2,52}$ ($a = 9,97522$ – $9,89433$, $b = 8,02642$ – $7,87246$, $c = 10,23304$ – $9,91703$ Å) [8, 9] та $Dy_3Ga_{2,54}Sn_{2,46}$ ($a = 9,7300$, $b = 7,7081$, $c = 9,7925$ Å) [10].

Метою цієї праці є пошук тернарних сполук у системі Dy–Ga–Ge на ізоконцентраті 37,5 ат. % Dy, що є продовженням систематичного дослідження взаємодії компонентів у цій системі при 600°C. Ізоконцентрата 37,5 ат. % Dy системи Dy–Ga–Ge обмежена бінарними сполуками Dy₃Ga₅ (СТ Tm₃Ga₅; СП *oP32*; ПГ *Pnma*; $a = 11,43$, $b = 9,652$, $c = 6,080$ Å) [11] та Dy₃Ge₅ (СТ Y₃Ge₅; СП *oF64*; ПГ *Fdd2*; $a = 5,729$, $b = 17,190$, $c = 13,678$ Å) [12].

2. Матеріали та методика експерименту

Сплави для дослідження синтезували сплавлянням шихти вихідних простих речовин (вміст основного компонента (мас. %): Dy ≥ 99,9; Ga ≥ 99,99; Ge ≥ 99,999) в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з використанням вольфрамового електрода. Синтез проводили в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували пористий титан). Для досягнення однорідності сплави переплавляли двічі. Для гомогенізації сплави були запаєні у вакуумовані кварцові ампули та відпалені при 600°C впродовж 720 год у муфельній електропечі VULKAN A-550 з подальшим гартуванням у холодній воді без розбивання ампул. Втрати маси під час синтезу сплавів не перевищували 1 %. Рентгенофазовий аналіз здійснювали за масивами порошкових дифракційних даних, отриманими за кімнатної температури на дифрактометрі ДРОН-2.0М (проміння Fe K α). Його проводили порівнянням експериментальних дифрактограм синтезованих зразків з розрахованими дифрактограмами простих речовин, бінарних і тернарних сполук системи Dy–Ga–Ge за допомогою комплексу програм STOE WinXPow [13]. Кристалічну структуру сполук визначали рентгенівським дифракційним методом порошку за масивами даних, отриманими на дифрактометрі STOE Stadi P (проміння Cu K α_1). Уточнення параметрів профілю і структури проводили методом Рітвельда за допомогою комплексу програм FullProf Suite [14]. З огляду на близькі значення факторів розсіювання рентгенівського проміння атомами Ga і Ge, склади статистичних сумішей цих атомів не уточнювали, а розраховували відповідно до складу фази, отриманого локальним рентгеноспектральним аналізом.

Локальний рентгеноспектральний аналіз проводили на растровому електронному мікроскопі РЕММА-102-02 з енергодисперсійним рентгенівським спектрометром ЕДАР. Сплави для аналізу заплавляли в тримачі сплавом Вуда, після чого шліфували та полірували до дзеркальної поверхні, застосовуючи наждачний папір з різною величиною зерен, а також дрібнодисперсний порошок Cr₂O₃. Загальний склад сплавів отримували на плоскій ділянці (1×1 мм²). Локальний хімічний склад фази одержували усередненням точкових складів 4–5 зерен.

3. Результати досліджень та їхнє обговорення

У результаті рентгенофазового аналізу зразків з вмістом 35–40 ат. % Dy, 55–20 ат. % Ga та 10–40 ат. % Ge визначено існування двох нових тернарних сполук. Синтезовані зразки із зазначеної області були багатозонними, а їхні дифрактограми, крім відбиттів нових тернарних фаз, містили відбиття інших бінарних і тернарних фаз системи Dy–Ga–Ge, вказуючи на відповідні рівноваги при 600°C. Для визначення складів та кристалічної структури тернарних сполук використано зразки складів Dy_{37,5}Ga₄₄Ge_{18,5}, Dy_{37,5}Ga_{37,5}Ge₂₅ та Dy_{37,5}Ga_{32,5}Ge₃₀, що, згідно з результатами рентгенофазового аналізу, містили найбільшу кількість нових фаз. Склади тернарних сполук, визначені локальним енергодисперсійним рентгенівським спектральним

аналізом сплавів, становлять: $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3,5}\text{Ge}_{1,5}$, $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2,8}\text{Ge}_{2,2}$ і $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2,4}\text{Ge}_{2,6}$ (рис. 1, табл. 1). Стехіометрія $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3,5}\text{Ge}_{1,5}$ відповідає одній тернарній сполуці, тоді як склади $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2,8}\text{Ge}_{2,2}$ і $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2,4}\text{Ge}_{2,6}$ – іншій фазі, яка має область гомогенності вздовж ізоконцентрації 37,5 ат. % Dy при 600°C.

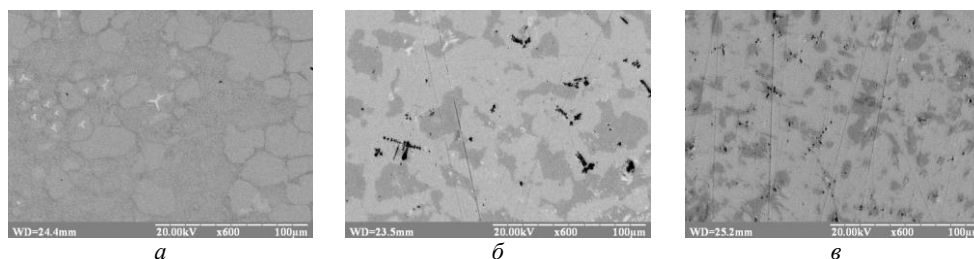


Рис. 1. Фотографії у вторинних електронах поверхонь шліфів зразків:

a – $\text{Dy}_{37,5}\text{Ga}_{44}\text{Ge}_{18,5}$; *б* – $\text{Dy}_{37,5}\text{Ga}_{37,5}\text{Ge}_{25}$; *в* – $\text{Dy}_{37,5}\text{Ga}_{32,5}\text{Ge}_{30}$

Fig. 1. Photographs in the secondary electrons of the polished surfaces of the samples:

a – $\text{Dy}_{37,5}\text{Ga}_{44}\text{Ge}_{18,5}$; *б* – $\text{Dy}_{37,5}\text{Ga}_{37,5}\text{Ge}_{25}$; *в* – $\text{Dy}_{37,5}\text{Ga}_{32,5}\text{Ge}_{30}$

Таблиця 1

Результати локального енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу сплавів

Table 1

Results of the local energy dispersive X-ray spectral analyses of the alloys

Вихідний склад сплаву – $\text{Dy}_{37,5}\text{Ga}_{44}\text{Ge}_{18,5}^*$	
Сіра фаза (основна)	$\text{Dy}_{38(1)}\text{Ga}_{43(1)}\text{Ge}_{19(1)}$ ($\text{Dy}_3\text{Ga}_{3,5}\text{Ge}_{1,5}$)
Темна фаза	$\text{Dy}_{33(1)}\text{Ga}_{54(1)}\text{Ge}_{13(1)}$ ($\text{DyGa}_{1,6}\text{Ge}_{0,4}$)
Вихідний склад сплаву – $\text{Dy}_{37,5}\text{Ga}_{37,5}\text{Ge}_{25}^*$	
Сіра фаза (основна)	$\text{Dy}_{38(1)}\text{Ga}_{35(1)}\text{Ge}_{27(1)}$ ($\text{Dy}_3\text{Ga}_{2,8}\text{Ge}_{2,2}$)
Темна фаза	$\text{Dy}_{33(1)}\text{Ga}_{43(1)}\text{Ge}_{24(1)}$ ($\text{DyGa}_{1,3}\text{Ge}_{0,7}$)
Вихідний склад сплаву – $\text{Dy}_{37,5}\text{Ga}_{32,5}\text{Ge}_{30}^*$	
Сіра фаза (основна)	$\text{Dy}_{38(1)}\text{Ga}_{30(1)}\text{Ge}_{32(1)}$ ($\text{Dy}_3\text{Ga}_{2,4}\text{Ge}_{2,6}$)
Темна фаза	$\text{Dy}_{33(1)}\text{Ga}_{43(1)}\text{Ge}_{24(1)}$ ($\text{DyGa}_{1,3}\text{Ge}_{0,7}$)

* Світлі вкраплення – Dy_2O_3 .

Подібність дифрактограми сполуки $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3,5}\text{Ge}_{1,5}$ до теоретично розрахованих дифрактограм бінарного галіду Dy_3Ga_5 і тернарної сполуки $\text{Er}_3\text{Ga}_{2,7}\text{Ge}_{2,3}$ зі структурою типу Tm_3Ga_5 засвідчили їхню ізоструктурність. Уточнення кристалічних параметрів тернарної фази $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3,5}\text{Ge}_{1,5}$ провели методом Рітвельда, керуючись координатами атомів сполуки $\text{Er}_3\text{Ga}_{2,7}\text{Ge}_{2,3}$ [6], які взято за початкову модель. Крім основної фази, зразок містив 9,5(2) мас. % $\text{DyGa}_{1,6}\text{Ge}_{0,4}$ (СТ A1B₂; *hP*3, *P6/mmm*; *a* = 4,1795(4), *c* = 4,0914(4) Å), що відповідає твердому розчину $\text{DyGa}_{2-1,55}\text{Ge}_{0-0,45}$ [4] та 1,2(11) мас. % Dy_2O_3 (СТ (Mn_{0,5}Fe_{0,5})₂O₃; СП *cI*80; ПГ *Ia*-3; *a* = 10,666(5) Å). Кристалічну структуру сполуки змінного складу $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2,8-2,4}\text{Ge}_{2,2-2,6}$ уточнено методом Рітвельда за дифрактограмами двох зразків. За початкову модель для уточнення взято координати атомів у структурі тернарної сполуки $\text{Er}_3\text{Ga}_{2,21-2,15}\text{Ge}_{2,79-2,85}$ зі структурою типу Pu_3Pd_5 [6, 7], з огляду на подібність їхніх дифрактограм. Крім основної фази, зразки $\text{Dy}_{37,5}\text{Ga}_{37,5}\text{Ge}_{25}$ та $\text{Dy}_{37,5}\text{Ga}_{32,5}\text{Ge}_{30}$ містили 14,7(3) і 11,6(6) мас. % фази складу $\text{DyGa}_{1,3}\text{Ge}_{0,7}$ (СТ α -ThSi₂; СП *tI*12; ПГ *I41/amd*; *a* = 4,1753(7), *c* = 14,4935(18) Å для зразка $\text{Dy}_{37,5}\text{Ga}_{37,5}\text{Ge}_{25}$ та *a* = 4,1748(8), *c* = 14,494(2) Å для зразка $\text{Dy}_{37,5}\text{Ga}_{32,5}\text{Ge}_{30}$) з області гомогенності тернарної сполуки $\text{DyGa}_{1,40-1,25}\text{Ge}_{0,60-0,75}$ [4] та 1,2(5) і 0,9(1) мас. % Dy_2O_3 , відповідно.

Експериментальні, розраховані та різницеві дифрактограми зразків $Dy_{37,5}Ga_{44}Ge_{18,5}$, $Dy_{37,5}Ga_{37,5}Ge_{25}$ та $Dy_{37,5}Ga_{32,5}Ge_{30}$ зображено на рис. 2, умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури фаз $Dy_3Ga_{3,5}Ge_{1,5}$, $Dy_3Ga_{2,8}Ge_{2,2}$ та $Dy_3Ga_{2,4}Ge_{2,6}$ наведено у табл. 2. Незмінність параметрів елементарної комірки тернарної сполуки $Dy_3Ga_{3,5}Ge_{1,5}$ у різних багатофазних зразках свідчить про її постійний склад, тоді як аналіз параметрів елементарної комірки фази зі структурою типу Pu_3Pd_5 у різних зразках засвідчив, що склади $Dy_3Ga_{2,8}Ge_{2,2}$ та $Dy_3Ga_{2,4}Ge_{2,6}$ відповідають крайнім складам її області гомогенності.

Таблиця 2

Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури сполук $Dy_3Ga_{3,5}Ge_{1,5}$ та $Dy_3Ga_{2,8-2,4}Ge_{2,2-2,6}$

Table 2

Experimental conditions and results of the refinement of the crystal structures of the compounds $Dy_3Ga_{3,5}Ge_{1,5}$ та $Dy_3Ga_{2,8-2,4}Ge_{2,2-2,6}$

Склад зразка, ат. %	$Dy_{37,5}Ga_{44}Ge_{18,5}$	$Dy_{37,5}Ga_{37,5}Ge_{25}$	$Dy_{37,5}Ga_{32,5}Ge_{30}$
Фаза	$Dy_3Ga_{3,5}Ge_{1,5}$	$Dy_3Ga_{2,8}Ge_{2,2}$	$Dy_3Ga_{2,4}Ge_{2,6}$
Вміст фази, мас. %	89,3(5)	84,1(9)	87,5(4)
Структурний тип	Tm_3Ga_5	Pu_3Pd_5	Pu_3Pd_5
Символ Пірсона	<i>oP32</i>	<i>oS32</i>	<i>oS32</i>
Просторова група	<i>Pnma</i>	<i>Cmcm</i>	<i>Cmcm</i>
Параметри елементарної комірки:			
<i>a</i> , Å	11,6672(11)	9,3738(11)	9,3599(11)
<i>b</i> , Å	9,4411(8)	7,4816(9)	7,4788(9)
<i>c</i> , Å	6,0267(5)	9,4068(11)	9,4148(12)
Об'єм комірки <i>V</i> , Å ³	663,85(10)	659,71(13)	659,04(14)
Кількість формульних одиниць <i>Z</i>	4	4	4
Густина <i>D_x</i> , г·см ⁻³	8,494	8,226	8,181
Параметр текстури <i>G</i> [напрямок]	0,996(6) [001]	0,949(4) [010]	0,991(4) [010]
Параметри профілю:			
<i>U</i>	0,022(13)	0,028(2)	0,068(2)
<i>V</i>	0,024(12)	0,079(12)	-0,002(18)
<i>W</i>	0,007(2)	-0,0035(4)	0,012(4)
Параметр змішування	0,641(16)	0,605(16)	0,594(18)
Параметри асиметрії:			
<i>P1</i> ,	0,075(13),	0,062(16),	0,101(18),
<i>P2</i>	-0,003(2)	-0,003(2)	0,011(3)
Фактори достовірності:			
<i>R_v</i>	0,0608	0,0611	0,0639
<i>R_F</i>	0,0951	0,0877	0,0930
<i>R_p</i>	0,0307	0,0295	0,0354
<i>R_{wp}</i>	0,0386	0,0371	0,0448
χ^2	0,993	1,07	1,01

Кристалічна структура сполуки $Dy_3Ga_{3,5}Ge_{1,5}$ належить до структурного типу Tm_3Ga_5 (СП *oP32*; ПГ *Pnma*; $a = 11,6672(11)$, $b = 9,4411(8)$, $c = 6,0267(5)$ Å), а кристалічна структура сполуки $Dy_3Ga_{2,8-02,4}Ge_{2,2-2,6}$ належить до структурного типу Pu_3Pd_5 (СП *oS32*; ПГ *Cmcm*; $a = 9,3738(11)$ – $9,3599(11)$, $b = 7,4816(9)$ – $7,4788(9)$, $c = 9,4068(11)$ – $9,4148(12)$ Å). Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурах обох сполук наведено у табл. 3. Заміщення атомів Ga на атоми Ge в межах області гомогенності фази зі структурою типу Pu_3Pd_5 приводить до анізотропної зміни параметрів елементарної комірки: параметри *a* і *b* зменшуються, тоді як параметр *c* – збільшується; водночас об'єм елементарної комірки зменшується.

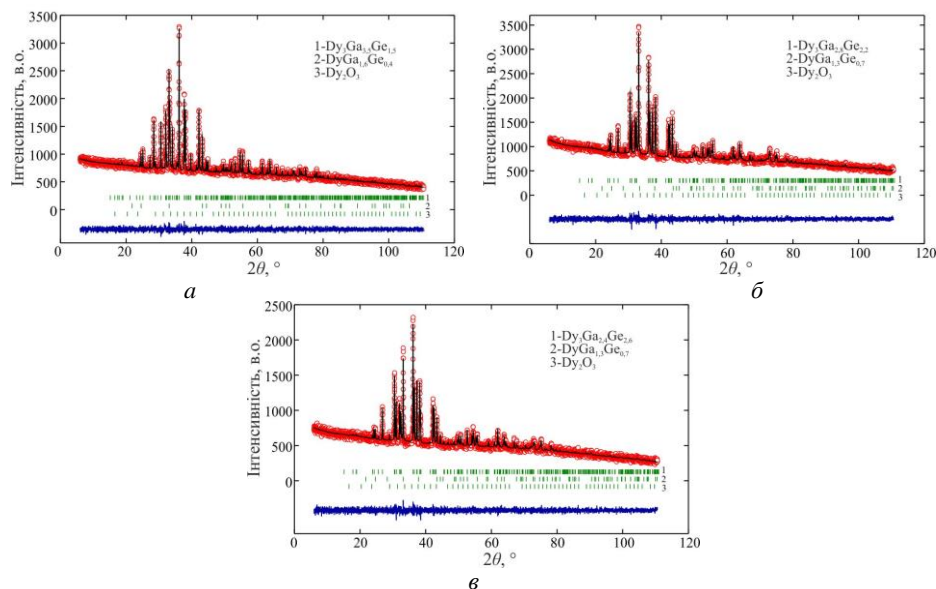


Рис. 2. Експериментальні (кружки), розраховані (лінії) та різниці (знизу) дифрактограми зразків: *a* – $\text{Dy}_{37.5}\text{Ga}_{44}\text{Ge}_{18.5}$; *b* – $\text{Dy}_{37.5}\text{Ga}_{37.5}\text{Ge}_{25}$; *в* – $\text{Dy}_{37.5}\text{Ga}_{32.5}\text{Ge}_{30}$ (проміння $\text{Cu } K\alpha_1$).

Вертикальні риски вказують на положення відбиттів індивідуальних фаз
 Fig. 2. Experimental (circles), calculated (line) and difference (bottom) X-ray powder diffraction patterns of the samples: *a* – $\text{Dy}_{37.5}\text{Ga}_{44}\text{Ge}_{18.5}$; *b* – $\text{Dy}_{37.5}\text{Ga}_{37.5}\text{Ge}_{25}$; *в* – $\text{Dy}_{37.5}\text{Ga}_{32.5}\text{Ge}_{30}$ ($\text{Cu } K\alpha_1$ radiation). Vertical bars indicate the positions of reflections for individual phases

Обидві структури характеризуються двома правильними системами точок атомів Dy та чотирма чи трьома ПСТ, зайнятих статистичними сумішами атомів Ga і Ge. Варто зазначити, що у системі Dy–Ga при 600°C існує бінарна сполука Dy_3Ga_5 зі структурою типу Tm_3Ga_5 [11]. Відмінні параметри елементарної комірки фаз $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{1.5}$ і Dy_3Ga_5 , а також результати рентгенофазового аналізу низки трикомпонентних сплавів (із структурні сполуки не перебувають у рівновазі при 600°C) дають підстави стверджувати, що за температури дослідження фаза $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{1.5}$ є індивідуальною тернарною сполукою, а не частиною твердого розчину на основі бінарного галіду Dy_3Ga_5 . Знайдені тернарні сполуки $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{1.5}$ та $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2.8-2.4}\text{Ge}_{2.2-2.6}$ не перебувають у рівновазі при 600°C .

Міжатомні віддалі, координаційні числа та координаційні многогранники атомів у структурах сполук $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{1.5}$ та $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2.8-2.4}\text{Ge}_{2.2-2.6}$ (для складу $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2.4}\text{Ge}_{2.6}$) наведено у табл. 4 та 5, відповідно.

Координаційними многогранниками атомів Dy в обох структурах є 15- та 17-вершинники псевдо Франка-Каспера. Координаційними многогранниками атомів малого розміру є тригональні призми з чотирма додатковими атомами та дефектні ікосаедри. Найкоротшими віддальми у структурі сполуки $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{1.5}$ є віддалі між положеннями $M1-M3$ та $M1-M2$ статистичної суміші атомів Ga та Ge: $\delta_{M1-M3} = 2,633(19) \text{ \AA}$ і $\delta_{M1-M2} = 2,653(18) \text{ \AA}$, в структурі сполуки $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2.4}\text{Ge}_{2.6}$ найкоротшими віддальми є також віддалі між положеннями $M1-M3$ та $M1-M2$: $\delta_{M1-M3} = 2,664(11) \text{ \AA}$ і $\delta_{M1-M2} = 2,668(8) \text{ \AA}$. Статистичні суміші атомів Ga і Ge в обох

структурах утворюють ізольовані тетрагональні піраміди, які можна інтерпретувати як *arachno*-кластери типу Вейда [15]. У структурі сполуки $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3,5}\text{Ge}_{1,5}$ ці піраміди мають склад $M4M1_2M2M3$ ($\delta_{M1-M3} = 2,633(19) \text{ \AA}$, $\delta_{M1-M2} = 2,653(18)$, $\delta_{M4-M2} = 2,72(2)$, $\delta_{M4-M3} = 2,77(4)$, $\delta_{M4-M1} = 2,872(19) \text{ \AA}$), а в структурі сполуки $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2,4}\text{Ge}_{2,6}$ – $M3M1_2M2_2$ ($\delta_{M1-M3} = 2,664(11) \text{ \AA}$, $\delta_{M1-M2} = 2,668(8)$, $\delta_{M2-M3} = 2,762(12) \text{ \AA}$) (рис. 3).

Таблиця 3

Координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри зміщення атомів у структурах сполук $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3,5}\text{Ge}_{1,5}$ та $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2,8-2,4}\text{Ge}_{2,2-2,6}$

Table 3

Coordinates, occupancies and isotropic displacement parameters of the atoms in the structures of the compounds $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3,5}\text{Ge}_{1,5}$ and $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2,8-2,4}\text{Ge}_{2,2-2,6}$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{ \AA}^2$
$\text{Dy}_3\text{Ga}_{3,5}\text{Ge}_{1,5}$ (Tm_3Ga_5 ; <i>oP32</i> ; <i>Pnma</i> ; $a = 11,6672(11)$, $b = 9,4411(8)$, $c = 6,0267(5) \text{ \AA}$; $M1 = M2 = M3 = M4 = 0,70\text{Ga} + 0,30\text{Ge}$)					
Dy1	8d	0,3519(5)	0,0035(6)	0,3840(10)	0,51(12)
Dy2	4c	0,4238(6)	1/4	0,8604(17)	0,62(18)
M1	8d	0,0875(6)	0,0560(7)	0,3782(2)	
M2	4c	0,0011(14)	1/4	0,1066(4)	1,63(15)
M3	4c	0,2027(12)	1/4	0,5990(5)	
M4	4c	0,2336(13)	1/4	0,1440(5)	
$\text{Dy}_3\text{Ga}_{2,8}\text{Ge}_{2,2}$ (Pu_3Pd_5 ; <i>oS32</i> ; <i>Cmcm</i> ; $a = 9,3738(11)$, $b = 7,4816(8)$, $c = 9,4068(11) \text{ \AA}$; $M1 = M2 = M3 = 0,56\text{Ga} + 0,44\text{Ge}$)					
Dy1	8e	0,2001(5)	0	0	0,47(12)
Dy2	4c	0	0,6480(8)	1/4	0,58(13)
M1	8g	0,2015(10)	0,2971(11)	1/4	
M2	8f	0	0,3145(12)	0,0551(7)	1,58(15)
M3	4c	0	0,0433(17)	1/4	
$\text{Dy}_3\text{Ga}_{2,4}\text{Ge}_{2,6}$ (Pu_3Pd_5 ; <i>oS32</i> ; <i>Cmcm</i> ; $a = 9,3599(11)$, $b = 7,4788(9)$, $c = 9,4148(12) \text{ \AA}$; $M1 = M2 = M3 = 0,48\text{Ga} + 0,52\text{Ge}$)					
Dy1	8e	0,1987(4)	0	0	0,50(13)
Dy2	4c	0	0,6508(8)	1/4	0,52(17)
M1	8g	0,2034(9)	0,2919(10)	1/4	
M2	8f	0	0,3157(12)	0,0524(7)	1,46(14)
M3	4c	0	0,0428(15)	1/4	

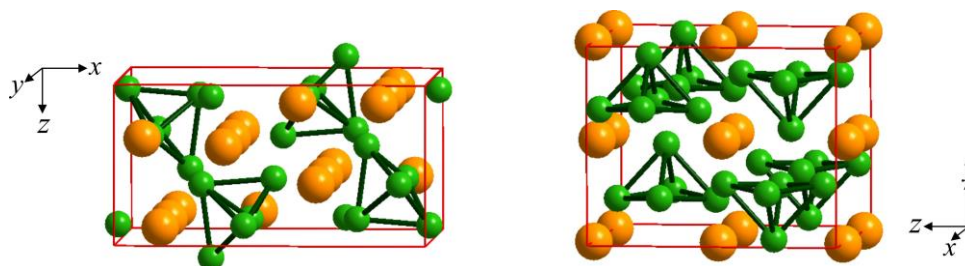


Рис. 3. Вміст елементарних комірок і тетрагонально-пірамідальні кластери у структурах сполук $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3,5}\text{Ge}_{1,5}$ (а) та $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2,4}\text{Ge}_{2,6}$ (б)

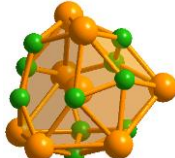
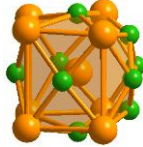
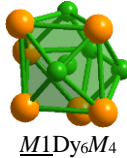
Fig. 3. Content of the unit cells and square pyramidal arachno-type clusters in the structures of $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3,5}\text{Ge}_{1,5}$ (a) and $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2,4}\text{Ge}_{2,6}$ (b)

Таблиця 4

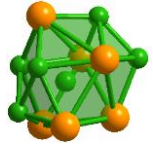
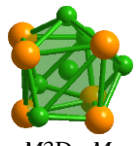
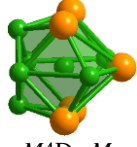
Міжатомні віддалі (δ), координаційні числа (КЧ) та координаційні многогранники (КМ) атомів у структурі сполуки $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{1.5}$ ($M = 0,70\text{Ga} + 0,30\text{Ge}$)

Table 4

Interatomic distances (δ), coordination numbers (КЧ) and coordination polyhedra (КМ) of atoms in the structure of the compound $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{1.5}$ ($M = 0.70\text{Ga} + 0.30\text{Ge}$)

$\text{Dy}_3\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{1.5}$			
Атоми	δ , Å	КЧ	КМ
1	2	3	4
Dy1 – M2 – M3 – M4 – M4 – M1 – M1 – M1 – M3 – M1 – M2 – Dy1 – Dy2 – 2 Dy1 – Dy2 – Dy2 – Dy2	2,907(11) 3,014(18) 3,029(17) 3,068(17) 3,111(13) 3,123(9) 3,181(13) 3,181(16) 3,210(10) 3,237(14) 3,731(8) 3,790(10) 3,838(8) 3,841(8) 4,010(10) 4,011(8)	17	 <u>Dy1M₁₀Dy₇</u>
Dy2 – M4 – 2 M1 – M2 – M3 – 2 M1 – M3 – M2 – 2 Dy1 – 2 Dy1 – 2 Dy1 – 2 Dy1	2,80(2) 2,894(7) 2,96(3) 3,02(2) 3,080(11) 3,263(17) 3,33(3) 3,790(10) 3,841(8) 4,010(10) 4,011(8)	17	 <u>Dy2M₉Dy₈</u>
M1 – M3 – M2 – M1 – M4 – Dy2 – Dy2 – Dy1 – Dy1 – Dy1 – Dy1	2,633(19) 2,653(18) 2,729(12) 2,872(19) 2,894(17) 3,080(11) 3,111(13) 3,123(9) 3,181(13) 3,210(10)	10	 <u>M1Dy₆M₄</u>

Закінчення табл. 4


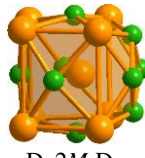
1	2	3	4	
<i>M2</i>	– 2 <i>M1</i> – <i>M4</i> – 2 <i>Dy1</i> – <i>Dy2</i> – 2 <i>Dy1</i> – <i>Dy2</i> – <i>M4</i> – <i>M3</i>	2,653(18) 2,72(2) 2,907(11) 2,96(3) 3,237(14) 3,33(3) 3,46(3) 3,70(2)	11	 <i>M2Dy₆M₅</i>
<i>M3</i>	– 2 <i>M1</i> – <i>M4</i> – 2 <i>Dy1</i> – <i>Dy2</i> – 2 <i>Dy1</i> – <i>Dy2</i> – <i>M4</i> – <i>M2</i>	2,633(19) 2,77(4) 3,014(18) 3,02(2) 3,181(16) 3,263(17) 3,30(4) 3,70(2)	11	 <i>M3Dy₆M₅</i>
<i>M4</i>	– <i>M2</i> – <i>M3</i> – <i>Dy2</i> – 2 <i>M1</i> – 2 <i>Dy1</i> – 2 <i>Dy1</i> – <i>M3</i> – <i>M2</i>	2,72(2) 2,77(4) 2,80(2) 2,872(19) 3,029(17) 3,068(17) 3,30(4) 3,46(3)	11	 <i>M4Dy₃M₈</i>

Таблиця 5

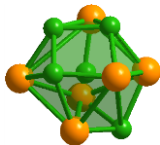

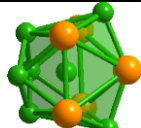
Міжатомні віддалі (δ), координаційні числа (КЧ) та координаційні многогранники (КМ) атомів у структурі $Dy_3Ga_{2.4}Ge_{2.6}$ ($M = 0,48Ga + 0,52Ge$)

Table 5

Interatomic distances (δ), coordination numbers (КЧ) and coordination polyhedra (КМ) of atoms in the structure of $Dy_3Ga_{2.4}Ge_{2.6}$ ($M = 0.48Ga + 0.52Ge$)

$Dy_3Ga_{2.4}Ge_{2.6}$				
Атоми	δ , Å	КЧ	КМ	
1	2	3	4	
<i>Dy1</i>	– 2 <i>M1</i> – 2 <i>M3</i> – 2 <i>M2</i> – 2 <i>M2</i> – 2 <i>M1</i> – <i>Dy1</i> – 2 <i>Dy2</i> – 2 <i>Dy1</i> – 2 <i>Dy2</i>	2,967(5) 3,017(3) 3,046(7) 3,178(5) 3,211(5) 3,720(5) 3,843(3) 3,8607(16) 3,977(4)	17	 <i>Dy1M₁₀Dy₇</i>
<i>Dy2</i>	– 2 <i>M2</i> – <i>M3</i> – 2 <i>M1</i> – 2 <i>M2</i> – 2 <i>M1</i> – 4 <i>Dy1</i> – 4 <i>Dy1</i>	2,858(7) 2,932(13) 2,970(9) 3,121(10) 3,291(9) 3,843(3) 3,977(4)	17	 <i>Dy2M₉Dy₈</i>

Закінчення табл. 5

1	2	3	4	
<i>M1</i>	– <i>M3</i> – 2 <i>M2</i> – 2 Dy1 – Dy2 – 2 Dy1 – Dy2 – <i>M3</i>	2,664(11) 2,668(8) 2,967(5) 2,970(9) 3,211(5) 3,291(9) 3,351(10)	10	 <i>M1Dy₆M₄</i>
<i>M2</i>	– 2 <i>M1</i> – <i>M3</i> – Dy2 – <i>M2</i> – 2 Dy1 – Dy2 – 2 Dy1	2,668(8) 2,762(12) 2,858(7) 2,928(12) 3,046(7) 3,121(10) 3,178(5)	10	 <i>M2Dy₆M₄</i>
<i>M3</i>	– 2 <i>M1</i> – 2 <i>M2</i> – Dy2 – 4 Dy1 – 2 <i>M1</i>	2,664(11) 2,762(12) 2,932(13) 3,017(3) 3,351(10)	11	 <i>M3Dy₈M₈</i>

Структурні типи Tm_3Ga_5 та Pu_3Pd_5 , до яких належать структури сполук $Dy_3Ga_{3,5}Ge_{1,5}$ та $Dy_3Ga_{2,8-2,4}Ge_{2,2-2,6}$, є близькоспорідненими. Вони належать до родини деформованих похідних структури типу Rh_5Ge_3 [16]. Головною особливістю структурних типів Rh_5Ge_3 , Yb_5Sb_3 [17], U_3S_5 [18], Y_5Bi_3 [19], Tm_3Ga_5 [6] та Pu_3Pd_5 [20] є каркаси атомів, утворені з'єднаними колонами з заповнених тригональних призм (рис. 4) [21]. Ці призми у колонах з'єднані трикутними гранями, а колони між собою – ребрами призм сусідніх колон, утворюючи тривимірний каркас з великими деформованими гексагональними призмами, що утворюють канали. У структурах сполук $Dy_3Ga_{3,5}Ge_{1,5}$ та $Dy_3Ga_{2,4}Ge_{2,6}$ всередині кожної гексагональної призми є два атоми малого розміру, а в площині кожної шестикутної основи призми розташований атом Dy. У структурах типів Tm_3Ga_5 та Pu_3Pd_5 гексагональні призми є сильно деформованими порівняно з призмами у структурі Rh_5Ge_3 . У структурах типів Yb_5Sb_3 та Y_5Bi_3 деформація є меншою. Структурний тип U_3S_5 є антитипом до структури Yb_5Sb_3 .

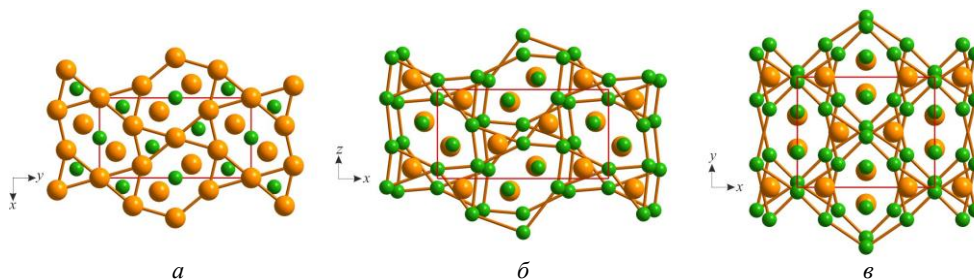


Рис. 4. Проекції структур Rh_5Ge_3 (а), $Dy_3Ga_{3,5}Ge_{1,5}$ (б) та $Dy_3Ga_{2,4}Ge_{2,6}$ (в)
Fig. 4. Projections of the structures of Rh_5Ge_3 (a), $Dy_3Ga_{3,5}Ge_{1,5}$ (b) and $Dy_3Ga_{2,4}Ge_{2,6}$ (v)

4. Висновки

Тернарні сполуки $Dy_3Ga_{3,5}Ge_{1,5}$ (СТ Tm_3Ga_5) і $Dy_3Ga_{2,8-2,4}Ge_{2,2-2,6}$ (СТ Pu_3Pd_5) існують на ізоконцентраті 37,5 ат. % Dy системи Dy–Ga–Ge при 600°C. Під час заміщення атомів Ga на атоми Ge в області гомогенності сполуки зі структурою типу Pu_3Pd_5 параметри елементарної комірки змінюються анізотропно: параметри a і b зменшуються, тоді як параметр c – збільшується; водночас об'єм елементарної комірки зменшується. У кристалічних структурах обох сполук можна виділити ізольовані тетрагонально-пірамідальні кластери, утворені атомами p -елементів, інтерпретовані як *arachno*-кластери типу Вейда. Структурні типи Tm_3Ga_5 та Pu_3Pd_5 належать до родини деформованих похідних структури типу Rh_5Ge_3 , що, на загал, характеризується взаємоз'єднаними колонами заповнених тригональних призм, які утворюють великі гексагональні канали.

1. Villars P., Cenzual K. (Eds.). Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Materials Park: ASM International (OH), Release 2017/18.
2. Tokaychuk Ya., Delenko T., Gladyshevskii R. Crystal structure of $Dy_2Ga_{1,8}Ge_{5,2}$ // Chem. Met. Alloys. 2013. Vol. 6. P. 220–224.
3. Delenko T., Horyn A., Tokaychuk Ya., Gladyshevskii R. Crystal structures and electrical properties of the ternary compounds $DyGa_{3-x}Ge_x$ ($x = 0.08–0.48$ and $x = 0.68–0.80$) // Solid State Phenom. 2019. Vol. 289. P. 53–58.
4. Tokaychuk Ya., Delenko T., Gladyshevskii R. Structure transformations in $DyGa_{2-x}Ge_x$ ($0 \leq x \leq 0.6$) // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2014. Iss. 55(1). P. 47–53 (in Ukrainian).
5. Pukas S., Melnyk A., Kuprysyuk V., Gladyshevskii R. Influence of the Ga(In) additions on the structure of digermanides of Dy, Ho and Er // Coll. Abs. 9 Sci. conf. "Lviv Chemical Readings – 2003". Lviv, May 21–23, 2003. P. H36 (in Ukrainian).
6. Venturini G., Vernière A., Malaman B. Evolution of the non-stoichiometry in the $Er(Ge_{1-x}Ga_x)_2$ compounds: crystal structure of $Er_4(Ge,Ga)_7$, a new hexagonal AlB_2 derivative // J. Alloys Compd. 1999. Vol. 291. P. 201–207. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00276-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00276-5)
7. Welter R., Venturini G. Trierbium digallide trigermanide // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1999. Vol. 55. P. 1969–1970. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108270199010501>
8. Tokaychuk Ya. O., Filinchuk Ya. E., Fedorchuk A. O., Bodak O. I. Partial Sn-atom ordering in $Sm_3Ga_{0,80-2,48}Sn_{4,20-2,52}$ // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2003. Vol. 59. P. i125–i127. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108270103024776>
9. Tokaychuk Ya. The ternary system Sm–Ga–Sn: isothermal section of the phase diagram at 600°C and crystal structures of the compounds // Chem. Met. Alloys. 2015. Vol. 8. P. 112–122.
10. Fedyna V., Tokaychuk Ya., Gladyshevskii R. Crystal structure of the compound $Dy_3Ga_{2,54}Sn_{2,46}$ // Chem. Met. Alloys. 2012. Vol. 5. P. 160–165.
11. Yatsenko S. P., Gladyshevskii, E. I. Tschuntonow K. A., Yarmolyuk Ya. P., Grin Yu. Kristallstruktur von Tm_3Ga_5 und analoger verbindungen // J. Less-Common Met. 1983. Vol. 91. P. 21–32. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90092-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90092-9)

12. *Schobinger Papamantellos P., De Mooij D. B., Buschow K. H. J.* Crystallographic and magnetic structure of Dy₃Ge₅ and DyGe_{1.9} // *J. Less-Common Met.* 1990. Vol. 163. P. 319–330. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90598-E](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90598-E)
13. *STOE WinXPow* (Version 2.21). – Darmstadt : Stoe & Cie, 2005.
14. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent developments of the Program *FULLPROF* // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
15. *Zürcher F., Nesper R., Hoffmann S., Fässler T. F.* Novel arachno-type X₅⁶⁻ Zintl anions in Sr₃Sn₅, Ba₃Sn₅, and Ba₃Pb₅ and charge influence on Zintl clusters // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001. Vol. 627. P. 2211–2219. DOI: <https://doi.org/10.1002/chin.200148013>
16. *Geller S.* The rhodium-germanium system. I. The crystal structures of Rh₂Ge, Rh₅Ge₃ and RhGe // *Acta Crystallogr.* 1955. Vol. 8. P. 15–21. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X55000030>
17. *Brunton G. D., Steinfink H.* The crystal structure of β-ytterbium triantimonide, a low-temperature phase // *Inorg. Chem.* 1971. Vol. 10. P. 2301–2303. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ic50104a042>
18. *Potel M., Brochu R., Padiou J., Grandjean D.* Etude structurale du sulfure U₃S₅ // *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C.* 1972. Vol. 275. P. 1419–1421.
19. *Wang Y., Gabe E. J., Calvert L. D., Taylor J. B.* The crystal structure of Y₅Bi₃ and its relation to the Mn₅Si₃ and the Yb₅Sb₃ type structures // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1976. Vol. 32. P. 1440–1445. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567740876005529>
20. *Cromer D. T.* Plutonium–palladium Pu₃Pd₅ // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1976. Vol. 32. P. 1930–1932. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567740876006778>
21. *Gladyshevskii R. E., Cenizal K., Zhao J. T., Parthé E.* Ce₅RuGe₂ with a Y₂HfS₅ anti-type structure, an ordered substitution variant of orthorhombic β-Yb₅Sb₃ // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1992. Vol. 48. P. 221–225. DOI: <https://doi.org/10.1107/S010827019100971X>

CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPOUNDS

Dy₃Ga_{3.5}Ge_{1.5} AND Dy₃Ga_{2.8-2.4}Ge_{2.2-2.6}

T. Delenko*, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str.. 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: tarasdelenko@gmail.com*

Two new ternary compounds, Dy₃Ga_{3.5}Ge_{1.5} and Dy₃Ga_{2.8-2.4}Ge_{2.2-2.6}, were found in the system Dy–Ga–Ge at 600°C. Their compositions were established by means of energy-dispersive X-ray spectral analysis and the crystal structures were determined by X-ray powder diffraction: Dy₃Ga_{3.5}Ge_{1.5} (structure type Tm₃Ga₅; Pearson symbol *oP32*; space group *Pnma*; *a* = 11.6672(11), *b* = 9.4411(8), *c* = 6.0267(5) Å) and Dy₃Ga_{2.8-2.4}Ge_{2.2-2.6} (Pu₃Pd₅; *oS32*; *Cmcm*; *a* = 9.3738(11)–9.3599(11),

$b = 7.4816(8)–7.4788(9)$, $c = 9.4068(11)–9.4148(12)$ Å). Substitution of Ge atoms for Ga atoms within the homogeneity range of the Pu_3Pd_5 -type phase is accompanied by an anisotropic change of the unit-cell parameters: the parameters a and b decrease, whereas the parameter c increases; the unit-cell volume decreases. The coordination polyhedra of the Dy atoms in both structures are 15- and 17-vertex pseudo Frank-Kasper polyhedra. The coordination environments of the p -element atoms (statistical mixtures of Ga and Ge atoms) are trigonal prisms with four additional atoms and defect icosahedra.

In the structures of the compounds $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{1.5}$ and $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2.8-2.4}\text{Ge}_{2.2-2.6}$ the p -element atoms form empty square pyramids, which can be interpreted as *arachno*-clusters of the Wade type. The interatomic distances within the pyramids ($\delta_{M1-M3} = 2.633(19)$ Å, $\delta_{M1-M2} = 2.653(18)$, $\delta_{M4-M2} = 2.72(2)$ Å, $\delta_{M4-M3} = 2.77(4)$, $\delta_{M4-M1} = 2.872(19)$ Å in $\text{Dy}_3\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{1.5}$; $\delta_{M1-M3} = 2.664(11)$ Å, $\delta_{M1-M2} = 2.668(8)$, $\delta_{M2-M3} = 2.762(12)$ Å in $\text{Dy}_3\text{Ga}_{2.4}\text{Ge}_{2.6}$) are the shortest distances in the structures.

The structure types Tm_3Ga_5 and Pu_3Pd_5 belong to the family of deformation variants of the structure type Rh_5Ge_3 , which is characterized by interconnected infinite columns of filled trigonal prisms forming a three-dimensional network with large deformed hexagonal channels.

Keywords: dysprosium, gallium, germanium, X-ray powder diffraction, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2018
Прийнята до друку 23.01.2019