ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2020. Випуск 61. Ч. 1. С. 63–70 Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2020. Issue 61. Pt. 1. P. 63–70

УДК 548.736.4

# КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА АЛЮМОГЕРМАНІДУ Zr5Al2,70Ge0,30

#### Д. Марискевич\*, Я. Токайчук, Р. Гладишевський

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

Рентгенівським дифракційним методом порошку визначено кристалічну структуру нової тернарної сполуки  $Zr_5Al_{2,70(2)}Ge_{0,30(2)}$ : структурний тип Nb<sub>5</sub>SiSn<sub>2</sub>, символ Пірсона *t1*32, просторова група *I4/mcm*, a = 11,0145(7), c = 5,3921(4) Å, V = 654,17(8) Å<sup>3</sup>, Z = 4,  $R_B = 0,0603$ ,  $R_F = 0,0414$ . Структурний тип Nb<sub>5</sub>SiSn<sub>2</sub> є тернарним упорядкованим варіантом бінарного структурного типу W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. У структурі синтезованої сполуки можна виділити ізольовані колони тетрагональних антипризм <u>Al</u>Zr<sub>8</sub> і тетраедрів <u>Zr</u>M<sub>4</sub> (M = 0,851(8)Al + 0,149(8)Ge з уточненням структури), що простягаються вздовж кристалографічного напрямку [001].

*Ключові слова:* цирконій, алюміній, германій, тернарна сполука, рентгенівський дифракційний метод порошку, кристалічна структура.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6101.063

### 1. Вступ

Про дослідження діаграми стану потрійної системи Zr–Al–Ge у літературі відомостей немає. Під час дослідження багатих на Al сплавів ZrAl<sub>3-x</sub>Ge<sub>x</sub> (x = 0-0,8), гомогенізованих при 600 °C, встановлено існування тернарної сполуки ZrAl<sub>2,52</sub>Ge<sub>0,48</sub> зі структурою типу TiAl<sub>3</sub> (символ Пірсона *tI*8, просторова група *I4/mmm, a* = 3,92395, c = 9,0476 Å) [1]. При 600 °C ця тернарна сполука перебуває у рівновазі з бінарною сполукою ZrAl<sub>3</sub> з власним типом структури (символ Пірсона *tI*16, просторова група *I4/mmm, a* = 4,00930, c = 17,2718 Å). Структурні типи TiAl<sub>3</sub> і ZrAl<sub>3</sub> належать до родини кубічних щільно упакованих структур, які, звичайно, реалізуються у системах за участю *d*-металів і *p*-елементів III і IV груп Періодичної системи [2]. Крім того, встановлено існування та рентгенівським дифракційним методом монокристала визначено кристалічну структуру тернарної сполуки Zr<sub>5</sub>AlGe<sub>3</sub> (Hf<sub>5</sub>CuSn<sub>3</sub>, *hP*18, *P*6<sub>3</sub>/*mcm*, *a* = 8,104, c = 5,654 Å) [3].

Мета нашої праці – визначення параметрів кристалічної структури тернарного алюмогерманіду  $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$  (структурний тип Nb<sub>5</sub>SiSn<sub>2</sub>, *t1*32, *I4/mcm* [4]), існування якого встановлено у системі Zr–Al–Ge на ізоконцентраті 62,5 ат. % Zr при 600 °C, що є продовженням систематичного дослідження взаємодії компонентів у цій системі. Структурний тип Nb<sub>5</sub>SiSn<sub>2</sub> є тернарним упорядкованим варіантом бінарного структурного типу W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (*t1*32, *I4/mcm*) [5]. Тернарні сполуки зі структурами цих типів мають представників у системах за участю *d*-елементів IV групи (Ti, Zr, Hf) та *p*-елементів III (Al, Ga), IV (Sn, Pb) та V груп (Sb) Періодичної системи [2]. Про існування тернарних алюгерманідів Ti, Zr, чи Hf зі структурою типу

<sup>©</sup> Марискевич Д., Токайчук Я., Гладишевський Р., 2020

 $W_5Si_3$  чи Nb<sub>5</sub>SiSn<sub>2</sub> досі повідомлено не було. Натомість з літератури відомо про існування бінарного алюмініду Zr<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> зі структурою типу W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, однак він є стабільним за температур, вищих за 1 000 °C [6].

## 2. Матеріали та методика експерименту

Зразки складів  $Zr_{62.5}Al_{37.5-x}Ge_x$  (x = 0, 2,5, 5) синтезували методом електродугового сплавляння чистих металів (Zr – 99,95 мас. %; Al – 99,99 мас. %; Ge мас. %) в атмосфері аргону на водоохолоджуваному мідному поді електродугової печі, оснащеної вольфрамовим електродом (як гетер використовували пористий титан). Гомогенізацію сплаву проводили у вакуумованій кварцовій ампулі при 600 °С впродовж 720 год у муфельній електропечі VULKAN А-550 з подальшим гартуванням у холодний воді. Втрати маси під час синтезу сплаву не перевищили 1%. Сплав, розтертий у порошок, піддали рентгенофазовому та рентгеноструктурному аналізу з використанням масивів дифракційних даних, отриманих на дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміння Fe Kα) та STOE Stadi P (проміння Си Ка). Ідентифікацію фаз провели порівнянням експериментальних дифрактограм синтезованих зразків з розрахованими дифрактограмами відомих фаз системи Zr-Al-Ge за допомогою комплексу програм STOE WinXPow [7]. Уточнення параметрів профілю і структури проводили методом Рітвельда за допомогою комплексу програм FullProf Suite [8].

Локальний рентгеноспектральний аналіз провели на растровому електронному мікроскопі РЕММА-102-02 з енергодисперсійним рентгенівським спектрометром ЕДАР. Сплави для аналізу заплавили у тримачі сплавом Вуда, після чого шліфували та полірували до дзеркальної поверхні. Загальний склад сплавів отримували на ділянці площею 1 мм<sup>2</sup>. Локальний хімічний склад індивідуальних фаз одержали усередненням точкових складів чоритьох–п'яти зерен.

# 3. Результати досліджень та їх обговорення

У результаті рентгенофазового аналізу зразка  $Zr_{62,5}Al_{37,5}$ , що відповідає стехіометрії бінарної сполуки  $Zr_5Al_3$  [6], з'ясовано, що він є двофазним і містить бінарні сполуки  $Zr_2Al$  (структурний тип  $Co_{1,75}Ge$ , символ Пірсона *hP6*, просторова група *P6<sub>3</sub>/mcm*) [9] і  $Zr_3Al$  (структурний тип  $Cu_3Au$ , *cP4*, *Pm-3m*) [10]. Отже, підтверджено, що бінарна сполука  $Zr_5Al_3$  зі структурою типу  $W_5Si_3$  при 600 °C не існує. Заміщення Al на Ge вздовж ізоконцентрати 62,5 ат. % Zr приводить до утворення нової тернарної фази, що засвідчив рентгенофазовий аналіз зразків  $Zr_{62,5}Al_{35}Ge_{2,5}$  і  $Zr_{62,5}Al_{32,5}Ge_5$ : обидва зразки містили нову тернарну фазу, бінарну сполуку  $Zr_2Al$  і фазу зі структурою типу  $Mn_5Si_3$  (*hP16*, *P6*, */mcm*), яку має бінарний германід  $Zr_5Ge_3$  [11]. Зсув кутів відбиттів останньої фази на експериментальній дифрактограмі щодо розрахованої дифрактограми сполуки  $Zr_5Ge_3$  засвідчив утворення твердого розчину на її основі.

У результаті локального енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу сплаву Zr<sub>62,5</sub>Al<sub>35</sub>Ge<sub>2,5</sub> (рис. 1) встановлено склад тернарної сполуки: Zr<sub>62(1)</sub>Al<sub>34(1)</sub>Ge<sub>4(1)</sub> (Zr<sub>4,96(8)</sub>Al<sub>2,72(8)</sub>Ge<sub>0,32(8)</sub>).

Кристалічну структуру тернарної сполуки  $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$  визначено рентгенівським дифракційним методом порошку за дифрактограмою зразка  $Zr_{62,5}Al_{35}Ge_{2,5}$  (дифрактометр STOE Stadi P, проміння Cu  $K\alpha_1$ , інтервал 6°  $\leq 2\theta \leq 110^\circ$ , крок сканування 0,015°). Положення та інтенсивності відбиттів основної фази засвідчили

реалізацію структурного типу  $W_5Si_3$ , чи його похідного. Уточнення кристалографічних параметрів тернарної фази  $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$  провели методом Рітвельда, керуючись координатами атомів високотемпературної модифікації сполуки  $Zr_5Al_3$  [6], які було взято за початкову модель. Крім основної фази, зразок містив 4,3(2) мас. % алюмініду  $Zr_2Al$  та 4,0(2) мас. % алюмогерманіду  $Zr_5Al_{0,8}Ge_{2,2}$ , склад якого відповідає граничному складу твердого розчину заміщення на основі германіду  $Zr_5Ge_3$ . Умови експерименту та результати уточнення структури сполуки  $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$  наведено у табл. 1. Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми зразка складу  $Zr_{62,5}Al_{35}Ge_{2,5}$  зображено на рис. 2.



Рис. 1. Фотографія у вторинних електронах поверхні шліфа сплаву  $Zr_{62.5}Al_{35}Ge_{2.5}$ Fig. 1. Photograph in the secondary electrons of a polished surface of the alloy  $Zr_{62.5}Al_{35}Ge_{2.5}$ 



 Рис. 2. Експериментальна (точки), розрахована (лінія) та різницева (внизу рисунка) дифрактограми зразка Zr<sub>62,5</sub>Al<sub>35</sub>Ge<sub>2,5</sub> (проміння Cu Kα<sub>1</sub>). Вертикальні риски вказують на положення відбиттів сполук Zr<sub>5</sub>Al<sub>2,70</sub>Ge<sub>0,30</sub> (1), Zr<sub>2</sub>Al (2) i Zr<sub>5</sub>Al<sub>0,8</sub>Ge<sub>2,2</sub> (3)
 Fig. 2. Experimental (points), calculated (line) and difference (bottom) X-ray powder diffraction patterns of the sample Zr<sub>62,5</sub>Al<sub>35</sub>Ge<sub>2,5</sub> (Cu Kα<sub>1</sub> radiation).
 Vertical bars indicate the positions of the reflections of the individual phases Zr<sub>5</sub>Al<sub>2,70</sub>Ge<sub>0,30</sub> (1),

Таблиця 1

Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури індивідуальних фаз у зразку Zr<sub>62,5</sub>Al<sub>35</sub>Ge<sub>2,5</sub> (дифрактометр STOE Stadi P, проміння Cu Ka<sub>1</sub>)

Table 1

Experimental conditions and results of the refinement of the crystal structures of the individual phases in the sample  $Zr_{62.5}Al_{35}Ge_{2.5}$  (diffractometer STOE Stadi P, Cu  $K\alpha_1$  radiation)

Фаза	Zr5Al2,70(2)Ge0,30(2)	Zr <sub>2</sub> Al	Zr5Al0,8Ge2,2		
Вміст фази, мас. %	91,7(6)	4,3(2)	4,0(2)		
Структурний тип	Nb5SiSn2	Co <sub>1,75</sub> Ge	Mn5Si3		
Символ Пірсона	tI32	hP6	hP16		
Просторова група	I4/mcm	P6 <sub>3</sub> /mmc	$P6_3/mcm$		
Параметри елементарної					
комірки: а, Å	11,0145(7)	4,8936(5)	8,1561(11)		
<i>c</i> , Å	5,3921(4)	5,9284(9)	5,6841(10)		
Об'єм комірки <i>V</i> , Å <sup>3</sup>	654,17(8)	122,95(3)	327,46(9)		
Кількість формульних	4	2	2		
одиниць Z	4	2	2		
Густина $D_X$ , г·см <sup>-3</sup>	5,591	5,657	6,696		
Параметр текстури G [напрям	] 0,885(2) [001]	—	—		
Параметри профілю U, V, W	0,095	0,095(9), 0,029(9), 0,0075(19)			
Параметр змішування		0,908(9)			
Параметри асиметрії Р1, Р2	(	0,015(6), -0,0048(13)			
Фактори достовірності: <i>R</i> <sub>н</sub>	0,0603	0,0901	0,0986		
R <sub>I</sub>	0,0414	0,0862	0,0833		
Фактори достовірності: $R_{\rm F}$		0,0369			
$R_{v}$	'P	0,0401			
$\chi^2$		1,82			

Кристалічна структура сполуки Zr<sub>5</sub>Al<sub>2,70</sub>Ge<sub>0,30</sub> належить до типу Nb<sub>5</sub>SiSn<sub>2</sub>, що є тернарним упорядкованим варіантом бінарного структурного типу W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Оскільки, згідно з літературними відомостями, бінарний алюмінід Zr<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> з цією структурою стабільний за вищих температур, і, згідно з результатами нашого дослідження, він не існує при 600 °C, фазу Zr<sub>5</sub>Al<sub>2,70</sub>Ge<sub>0,30</sub> можна вважати індивідуальною тернарною сполукою при 600 °C, що, можливо, утворюється шляхом стабілізації атомами Ge твердого розчину заміщення на основі Zr<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> до нижчих температур. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки ZrAl<sub>2,70</sub>Ge<sub>0,30</sub> наведено у табл. 2. Вміст елементарної комірки та координаційні многогранники атомів зображено на рис. 3.

Таблиця 2

## Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки Zr5Al<sub>2,70(2)</sub>Ge<sub>0,30(2)</sub>

Table 2

Coordinates and isotropic displacement parameters of the atoms in the structure of the compound  $Zr_5Al_{2.70(2)}Ge_{0.30(2)}$ 

			-		
Атом	ПСТ	x	у	z	$B_{ m iso},{ m \AA}^2$
Zr1	16k	0,08050(12)	0,21911(13)	0	0,61(3)
Zr2	4b	0	1/2	1/4	0,49(7)
$M^1$	8h	0,1663(3)	0,6663(3)	0	1,28(19)
Al	4a	0	0	1/4	1,01(7)

 $^{1}M = 0,851(8)$ Al + 0,149(8)Ge.



Fig. 3. Content of the unit cell and coordination polyhedra of atoms in the structure of the compound Zr5Al2.70Ge0.30

Кристалічна структура сполуки  $Zr_5Al_{2,70}Ge_{0,30}$  характеризується двома правильними системами точок, зайнятих атомами Zr, та двома правильними системами точок, зайнятих атомами *p*-елементів, причому положення 4*a* зайняте виключно атомами Al, тоді як положення 8*h* – статистичною сумішшю атомів Al і Ge. Саме це часткове впорядкування атомів *p*-елементів зумовлює утворення тернарної надструктури типу Nb<sub>5</sub>SiSn<sub>2</sub>.

Таблиця 3

67

Міжатомні віддалі (<br/>  $\delta$ та координаційні числа атомів (КЧ) у структурі сполук<br/>и Zr5Al2,70Ge0,30 Table 3

Interatomic distances ( $\delta$ ) and coordination numbers (KY) of atoms in the structure of the compound Zr<sub>5</sub>Al<sub>2.70</sub>Ge<sub>0.30</sub>

		-	r	
Атс	ОМИ	$\delta$ , Å	КЧ	
Zrl	$-1 M^{1}$	2,849(5)		
	– 2 Al	2,9031(13)		
	$-1 M^{1}$	2,997(5)		
	- 1 Zr1	3,121(2)		
	$-2 M^{1}$	3,123(2)	15	
	- 2 Zr1	3,2270(11)		
	- 2 Zr1	3,4540(13)		
	- 2 Zr2	3,4893(13)		
	- 2 Zr1	3,636(2)		
Zr2	- 2 Zr2	2,6961(2)		
	$-4 M^{1}$	2,920(4)	14	
	- 8 Zr1	3,4893(13)		
$M^1$	- 2 Zr1	2,849(5)		
	- 2 Zr2	2,920(4)	10	
	- 2 Zr1	2,997(5)	10	
	- 4 Zr1	3,123(2)		
Al	– 2 Al	2,6961(2)	10	
	- 8 Zr1	2,9031(13)	10	

 $^{1}M = 0,851(8)$ Al + 0,149(8)Ge.

У структурі сполуки Zr<sub>5</sub>Al<sub>2,70</sub>Ge<sub>0,30</sub> атоми Zr оточені 15 і 14 атомами, які формують 15- та 14-вершинники Франка-Каспера <u>Zr1</u>Al<sub>2</sub>*M*<sub>4</sub>Zr<sub>9</sub> і <u>Zr2</u>*M*<sub>4</sub>Zr<sub>10</sub>, відповідно. Атоми статистичної суміші *M* оточені десятьма атомами Zr, які утворюють поліедри <u>M</u>Zr<sub>10</sub>, які можна зобразити як дефектний ікосаедр. Навколо атомів Al утворюється двошапкова тетрагональна антипризма. Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі сполуки Zr<sub>5</sub>Al<sub>2,70</sub>Ge<sub>0,30</sub> наведено у табл. 3. Міжатомні віддалі корелюють з сумами атомних радіусів компонентів ( $r_{Zr} = 1,60$ ;  $r_{Al} = 1,431$ ;  $r_{Ge} = 1,225$  Å [12]) і відповідними віддалями у структурах бінарних алюмінідів і германідів цирконію. Особливістю структури є коротка віддаль між атомами Zr ( $\delta_{Zr2-Zr2} = 2,6961(2)$  Å), засвідчуючи сильну взаємодію між ними. Подібні короткі віддалі між атомами Zr простежуються і для ізоструктурних сполук з *p*-елементами III (Al, Ga), IV (Sn, Pb) та V груп (Sb) [2], а також для іншої, багатої на Zr, тернарної сполуки системи Zr–Al–Ge – Zr<sub>5</sub>AlGe<sub>3</sub> [3].

У структурах двох відомих сьогодні тернарних сполук системи Zr–Al–Ge з великим вмістом Zr – Zr<sub>5</sub>Al<sub>2,70</sub>Ge<sub>0,30</sub> і Zr<sub>5</sub>AlGe<sub>3</sub> – можна виділити колони з многогранників. Так, структуру сполуки Zr<sub>5</sub>Al<sub>2,70</sub>Ge<sub>0,30</sub> побудовано з двох типів ізольованих колон, що простягаються нескінченно вздовж кристалографічного напряму [001] (рис. 4). Колони побудовано з центрованих тетрагональних антипризм <u>Al</u>Zr<sub>8</sub> (атоми Zr з правильної системи точок 16k) та тетраедрів <u>Zr</u>M<sub>4</sub> (атоми Zr з ПСТ 4b). Тетрагональні антипризми з'єднані між собою гранями, тоді як тетраедри – ребрами. У структурі сполуки Zr<sub>5</sub>AlGe<sub>3</sub> октаедри <u>Zr</u>Ge<sub>6</sub>, а також октаедри <u>Al</u>Zr<sub>6</sub> з'єднані спільними гранями вздовж кристалографічного напрямку [001] та утворюють тривимірний каркас та одновимірні колони, відповідно.



Рис. 3. Укладка тетрагональних антипризм <u>AI</u>Zr<sub>8</sub> і тетраедрів <u>Zr</u>M<sub>4</sub> у структурі сполуки Zr<sub>5</sub>Al<sub>2.70</sub>Ge<sub>0.30</sub> вздовж кристалографічного напрямку [001] Fig. 3. Stacking of square antiprisms <u>AI</u>Zr<sub>8</sub> and tetrahedra <u>Zr</u>M<sub>4</sub> in the structure of the compound Zr<sub>5</sub>Al<sub>2.70</sub>Ge<sub>0.30</sub> along the crystallographic direction [001]

#### 4. Висновки

Кристалічна структура сполуки Zr<sub>5</sub>Al<sub>2,70</sub>Ge<sub>0,30</sub> належить до типу Nb<sub>5</sub>SiSn<sub>2</sub>, що є тернарним упорядкованим варіантом бінарного структурного типу W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Фаза Zr<sub>5</sub>Al<sub>2,70</sub>Ge<sub>0,30</sub> при 600 °C є індивідуальною тернарною сполукою, що, можливо, утворюється шляхом стабілізації атомами Ge твердого розчину заміщення на основі високотемпературної модифікації Zr<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> до нижчих температур. Структуру сполуки Zr<sub>5</sub>Al<sub>2,70</sub>Ge<sub>0,30</sub> побудовано з ізольованих колон тетрагональних антипризм <u>Al</u>Zr<sub>8</sub> і тетраедрів <u>Zr</u>M<sub>4</sub>, що простягаються нескінченно вздовж кристалографічного напрямку [001].

- Maryskevych D., Tokaychuk Ya., Gladyshevskii R. Structural evolution in the systems TAl<sub>3-x</sub>Ge<sub>x</sub> (T = Zr, Hf) // Solid State Phenom. 2019. Vol. 289. P. 71–76. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.289.71
- 2. *Villars P., Cenzual K.* (Eds.). Pearson's Crystal Data Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Materials Park: ASM International (OH), Release 2018/19.
- Maryskevych D., Tokaychuk Ya., Prots. Yu., Akselrud L., Gladyshevskii R. Crystal structure of Zr<sub>5</sub>AlGe<sub>3</sub> // Chem. Met. Alloys. 2019. Vol. 12. P. 39–43. DOI: https://doi.org/10.30970/cma12.0393
- 4. *Horyn R., Lukaszewicz K.* The crystal structure of Nb<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>Si // Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. 1970. Vol. 18. P. 59–64.
- 5. *Aronsson B.* The crystal structure of Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> // Acta Chem. Scand. 1955. Vol. 9. P. 1107–1110. DOI: https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.09-1107
- 6. *Edshammar L. E., Andersson S.* Studies on the zirconium–aluminium and hafnium– aluminium systems // Acta Chem. Scand. 1960. Vol. 14. P. 223–224.
- 7. STOE *WinXPow* (Version 2.21). Darmstadt : Stoe & Cie, 2005.
- 8. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent developments of the Program *FULLPROF //* Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
- 9. Schubert K., Anantharaman T. R., Ata H. O. K., Meissner H. G., Pötzschke M., Rossteutscher W., Stolz E. Einige strukturelle Ergebnisse an metallischen Phasen (6) // Naturwissenschaften. 1960. Bd. 47. S. 512.
- Pötzschke M., Schubert K. Zum Aufbau einiger zu T<sup>4</sup>-B<sup>3</sup> homologer und quasihomologer Systeme. II. Die Systeme Titan-Aluminium, Zirkonium-Aluminium, Hafnium-Aluminium, Molybdän-Aluminium und einige ternäre Systeme // Z. Metallkd. 1962. Bd. 53. S. 548–560.
- 11. *Carlson O. N., Armstrong P. E., Wilhelm H. A.* Zirconium–germanium alloy system // Trans. Am. Soc. Met. 1956. Vol. 48. P. 843–854.
- 12. Emsley J. The Elements. Oxford Univ. Press, 1997.

## CRYSTAL STRUCTURE OF THE ALUMOGERMANIDE Zr5Al2.70Ge0.30

### D. Maryskevych\*, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii

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

A new ternary compound, Zr5Al2.70Ge0.30, was found in the system Zr-Al-Ge at 600 °C. Its crystal structure was determined by X-ray powder diffraction using experimental data temperature diffractometer STOE collected at room on а Stadi Р (Cu K $\alpha_1$  radiation, angular range  $6^\circ \le 2\theta \le 110^\circ$ , scan step 0.015°). An alloy of nominal composition Zr<sub>62.5</sub>Al<sub>3.</sub>Ge<sub>2.5</sub>, arc-melted and annealed at 600 °C, was used for the diffraction experiment. The chemical composition of the compound was confirmed by X-ray spectral analysis, carried out using an electron microscope REMMA-102-02.

The crystal structure of the ternary compound  $Zr_5Al_{2.70(2)}Ge_{0.30(2)}$  belongs to the structure type Nb<sub>5</sub>SiSn<sub>2</sub> (Pearson symbol *t132*, space group *I4/mcm*, *a* = 11.0145(7), *c* = 5.3921(4) Å, *V* = 654.17(8) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *R*<sub>B</sub> = 0.0603, *R<sub>F</sub>* = 0.0414). The structure type Nb<sub>5</sub>SiSn<sub>2</sub> is a ternary ordered variant of the binary type W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, to which the structure of the high-temperature modification of Zr<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> belongs. At 600°C Zr<sub>5</sub>Al<sub>2.70</sub>Ge<sub>0.30</sub> is a distinct ternary compound, which probably forms *via* stabilization at lower temperatures of the substitutional solid solution based on Zr<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>.

In the structure of the compound  $Zr_5Al_{2.70}Ge_{0.30}$  the Zr atoms are surrounded by 15 and 14 atoms, which form 15- and 14-vertex Frank-Kasper polyhedra  $Zr_1Al_2M_4Zr_9$  and  $Zr_2M_4Zr_{10}$ , respectively. The atoms of the statistical mixture M (0.851(8)Al + 0.149(8)Ge from the refinement) are surrounded by ten Zr atoms, which form defect icosahedra  $MZr_{10}$ . The coordination polyhedra of the Al atoms are bi-capped square antiprisms <u>Al</u>Zr\_8Al\_2. The interatomic distances in the structure of the compound correlate with the sums of the atomic radii of the corresponding elements, except for short distances between Zr atoms ( $\delta_{Zr_2-Zr_2} = 2.6961(2)$  Å), which indicate strong interactions between these atoms.

The structure of the compound  $Zr_5Al_{2.70}Ge_{0.30}$  is built up from infinite columns of Al-centered square antiprisms <u>Al</u>Zr<sub>8</sub> and Zr-centered tetrahedra <u>Zr</u>M<sub>4</sub> along the crystallographic direction [001].

*Keywords:* zirconium, aluminum, germanium, ternary compound, X-ray powder diffraction, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 04.11.2019 Прийнята до друку 19.02.2020