

УДК 546.641.73.19

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА НОВОГО ТЕРНАРНОГО АРСЕНІДУ $Y_8Co_{41}As_{25}$

В. Бабіжецький, О. Жак*, С. Стойко

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: olha.zhak@lnu.edu.ua*

Рентгеноструктурним методом монокристала та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії вивчено кристалічну структуру нового тернарного арсеніду ітрію та кобальту $Y_8Co_{41}As_{25}$: просторова група $P6_3/m$, символ Пірсона $hR76$, власний структурний тип, $a = 1,7726(3)$ нм, $c = 0,37945(6)$ нм, $R_F = 0,078$; $wR_F = 0,085$ для 1891 рефлексів з $F(hkl) > 6\sigma F(hkl)$. У структурі нового арсеніду для двох положень атомів арсену та кобальту простежується часткове заселення кристалографічної позиції $2a$ та $6h$ (коефіцієнти заповнення $G = 0,50$ та $G = 0,80$, відповідно), тоді як решта атомів ітрію, кобальту та арсену впорядковано повністю заселяють правильні системи точок $2d$ і $6h$. Атомам арсену у цій структурі притаманна тригонально-призматична координація з атомів металів, атомам кобальту властиві поліедри у вигляді ромбічних та пентагональних призм з додатковими атомами, які центрують бічні грані, а атоми ітрію у цій структурі мають типові для атомів РЗМ координаційні поліедри у вигляді гексагональних призм з атомів Co і As з додатковими атомами навпроти всіх граней. Арсенід $Y_8Co_{41}As_{25}$ перебуває в термодинамічній рівновазі з тернарними арсенідами $Y_2Co_{12}As_7$ (структурний тип $Ba_7Cl_2F_{12}$) та YCo_5As_3 (структурний тип YCo_5P_3), а також з моноарсенідом ітрію YAs (структурний тип $NaCl$).

Ключові слова: кристалічна структура, метод монокристала, ітрії, кобальт, арсенід.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.110>

1. Вступ

Тернарні пніктиди рідкісноземельних і $3d$ -перехідних металів, зокрема, кобальту, феруму та нікелю, незважаючи на велику кількість опублікованих праць та оглядових статей [1–3], сьогодні до кінця не вивчені і є перспективними у плані пошуку нових сполук та вивчення їхніх фізичних властивостей. Так, значне зацікавлення у науковому середовищі викликало чимало повідомлень про виявлення і дослідження високотемпературної надпровідності при 37–38 К для допованих тернарних арсенідів феруму, зокрема складів $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$ [4, 5], $(A_{1-x}Sr_x)Fe_2As_2$ ($A = K$ і Cs) [6].

Порівняно з детально вивченими потрійними системами, що містять фосфор, рідкісноземельний метал (РЗМ) та один з металів тріади феруму, для більшості з яких побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану і вивчено кристалічну структуру виявлених тернарних фосфідів, відповідні системи з арсеном досліджено значно меншою мірою, а тернарних арсенідів перехідних та рідкісноземельних металів сьогодні синтезовано значно менше, ніж фосфідів. Сьогодні відомо про результати

дослідження фазових рівноваг для чотирьох тернарних систем $Ln-Co-P$, де Ln – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи, а саме $Y-Co-P$ [7], $Gd-Co-P$ [8], $Tb-Co-P$ [9] та $Yb-Co-P$ [10], для яких побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану та повністю вивчено кристалічну структуру синтезованих тернарних фосфідів. Решту таких систем вивчали з метою пошуку окремих тернарних сполук, що належать до відомих структурних типів, наприклад, відомо від трьох до п'яти тернарних фосфідів у кожній системі $Ln-Co-P$ за участю РЗМ ітрієвої підгрупи [1, 2].

Потрійні системи $Ln-Co-As$ вивчено значно меншою мірою, зокрема, у системі $Y-Co-As$ відомо про існування лише двох тернарних арсенідів сталого складу $Y_2Co_{12}As_7$ [11–13] та YCo_5As_3 [14, 15], які є представниками рядів ізоструктурних сполук $Ln_2Co_{12}As_7$ (структурний тип $Zr_2Fe_{12}P_7$ [16] або похідний від нього тип структури $Ba_7Cl_2F_{12}$ для $Ln = Y, Ce-Lu$) та $LnCo_5As_3$ (структурний тип YCo_5P_3 [17], $Ln = Y, Gd-Er$). У працях [13, 14] виконано повне дослідження кристалічної структури арсенідів, відповідно, $Ln_2Co_{12}As_7$ ($Ln = Y, Ce-Lu$) та YCo_5As_3 рентгеноструктурним методом монокристала і полікристала; у праці [15] методом монокристала визначено координати та параметри теплового зміщення атомів у структурах арсенідів $TbCo_5As_3$ та $ErCo_5As_3$, а методом полікристала повністю вивчено структуру сполук $LnCo_5As_3$, де $Ln = Gd, Dy, Ho$, і підтверджено належність їхньої кристалічної структури до типу YCo_5P_3 .

Під час систематичного дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі $Y-Co-As$ за температури 970 К виявлено нову тернарну сполуку складу $Y_8Co_{41}As_{25}$, результати вивчення кристалічної структури якої є предметом цієї публікації.

2. Матеріали та методика експерименту

Для приготування зразків використовували стружку ітрію, порошок електролітичного кобальту та кристалічний арсен, усі вихідні речовини чистотою не менше 0,999 мас. част. основного компонента. Наважки зразків розраховували на 1 г загальної маси шихти. Монокристали нового фосфиду $Y_8Co_{41}As_{25}$ вилучено зі зразка, синтезованого за таких умов: суміш вихідних компонентів спресовували у брикет у металевій пресформі, тоді запаювали у вакуумовану кварцову ампулу, яку поміщали в муфельну піч і поступово нагрівали до 970 К, витримували за цієї температури 240 год, а далі охолоджували разом з піччю. Потім одержаний попереднім спіканням зразок переплавляли в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Гомогенізувальне відпалювання сплаву виконували у вакуумованій кварцовій ампулі при 970 К протягом 1 500 год; сплав гартували у холодну воду, не розбиваючи ампули. Сріблясті монокристали досліджуваної сполуки, що мали форму голок, відібрали з подрібненого сплаву. Якість кристалів перевіряли Лауе та коливання (камера Бюргера, $CuK\alpha$ -випромінювання).

Експериментальний масив інтенсивностей відбить одержали на монокристальному дифрактометрі STOE IPDS I ($AgK\alpha$ -випромінювання). Умови зйомки та уточнення структури, а також кристалографічні характеристики арсеніду $Y_8Co_{41}As_{25}$ наведено у табл. 1.

Кристалічну структуру нової сполуки визначено прямими методами за допомогою програми SIR97 [18]. Різницею синтези Фур'є, уточнення координат, коефіцієнтів заповнення правильних систем точок і параметрів теплового зміщення атомів виконано за допомогою комплексу програм для фазового і структурного аналізу WinCSD [19].

Для підтвердження атомного співвідношення елементів у використаному для рентгеноструктурного дослідження монокристалі його склад дослідили методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) за допомогою растрового електронного мікроскопа TESCAN 5130 MM, обладнаним детектором Oxford Si-detector. Точність вимірювань ЕДРС аналізу становить 1 ат. % визначуваного елемента.

Умови дослідження кристалічної структури сполуки $Y_8Co_{41}As_{25}$
та її кристалографічні характеристики

Таблиця 1

Crystal data and structure refinement details for the compound $Y_8Co_{41}As_{25}$

Table 1

Структурний тип	власний
Просторова група	$P6_3/m$
Символ Пірсона	$hP76$
Параметри комірки: a , нм	1,7726(3)
c , нм	0,37945(6)
V , нм ³	1,0326
Кількість формульних одиниць, Z	1
Обчислена густина, г/см ³	7,97
Абсорбційний коефіцієнт, мм ⁻¹	25,75
Дифрактометр	STOE IPDS I
Випромінювання	AgK α
Довжина хвилі, нм	0,056086
$\theta_{(макс)}$ (°)	28,1
Кількість вимірних рефлексів	18 149
Кількість незалежних рефлексів	1 891
Умови уточнення	$F(hkl), F(hkl) > 6\sigma F(hkl)$
Кількість незалежних рефлексів, використаних для уточнення	694
Кількість параметрів для уточнення	75
Фактори розбіжності	
R_F, wR_F	0,078, 0,085
$\Delta\rho_{max}$ та $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	-2,23; +3,27

3. Результати досліджень та їх обговорення

Під час розшифрування кристалічної структури нового тернарного арсеніду ітрію і кобальту виявлено, що у межах центросиметричної просторової групи $P6_3/m$ атоми ітрію займають дві правильні системи точок (ПСТ) $6h$ і $2d$, атоми кобальту – сім кристалографічних позицій $6h$, атоми арсену – чотири позиції $6h$ і одну $2a$. Під час уточнення координат атомів, параметрів їхнього теплового зміщення та

коефіцієнтів заселення позицій в ізотропному наближенні виявлено, що як ПСТ 2a зайнята атомами арсену лише наполовину, так і одна позиція 6h атомів кобальту, близька до ПСТ 2a, також заповнена лише на 80 %. Унаслідок чого склад нового арсеніду, з розрахунку одна формульна одиниця на елементарну комірку, описує формула $Y_8Co_{41}As_{25}$, що добре узгоджується із результатами ЕДРС. Остаточні параметри атомів у структурі арсеніду уточнено в анізотропному наближенні. Уточнені та стандартизовані за програмою STRUCTURE TIDY [20] координати атомів, коефіцієнти заповнення правильних систем точок (ПСТ) та параметри теплового зміщення атомів наведено у табл. 2. Міжатомні віддалі (див. табл. 3) у структурі нового арсеніду $Y_8Co_{41}As_{25}$ близькі до сум атомних радіусів чистих компонентів (до уваги брали металеві радіуси металів для координаційного числа (КЧ) 12 та ковалентний радіус арсену: $r_Y = 0,1776$ нм, $r_{Co} = 0,1253$ нм, $r_{As} = 0,121$ нм [21]), а отже, практично немає скорочення віддалей між атомами ітрію та арсену, проте між атомами арсену та кобальту простежується скорочення міжатомних віддалей, наприклад, $\delta(Co1-As1) = 0,225$ нм, $\delta(Co1-As2) = 0,226$ нм, $\delta(Co1-As2) = 0,226$ нм, яке становить майже 9 % від суми атомних радіусів компонентів, а для $\delta(Co3-As5) = 0,217$ нм відповідне скорочення віддалей сягає 12 % від суми атомних радіусів кобальту та арсену, проте варто наголосити, що в останньому випадку атоми Co3 та As5 не повністю заселяють відповідні ПСТ. Таке скорочення віддалей у структурі може свідчити про певний внесок ковалентного типу взаємодії між атомами кобальту й арсену, підтвердження цього потребує вивчення фізичних властивостей сполуки та обчислення її електронної структури, що буде предметом наступних досліджень.

Проекцію кристалічної структури арсеніду $Y_8Co_{41}As_{25}$ на площину XY, координаційні поліедри атомів та спосіб укладання структурних фрагментів наведено на рисунку. Атоми ітрію у цій структурі мають типові для атомів РЗМ координаційні поліедри, а саме гексагональні призми з атомів Co і As з додатковими атомами навпроти всіх граней. Атомам кобальту притаманні поліедри у вигляді ромбічних (атоми Co1, Co2, Co4, Co5 і Co7) та пентагональних (атоми Co3 і Co 6) призм з додатковими атомами, які центрують бічні грані. Усі атоми арсену мають тригонально-призматичну координацію, яка є типовою для тернарних арсенідів та фосфідів перехідних і рідкісноземельних металів за співвідношення $M : X = 2 : 1$ [2]. Цікаво, що координаційний поліедр атома As5 утворений виключно атомами кобальту, тоді як у координаційну сферу решти атомів арсену входять обидва види атомів металів. Зв'язки As-As у структурі арсеніду $Y_8Co_{41}As_{25}$ не утворюються, що також узгоджується із простеженими раніше закономірностями кристалічної будови тернарних ніктидів РЗМ та перехідних металів [2].

У кристалічній структурі нової сполуки тригональні призми складу $[AsY_2Co_4]$ з'єднані основами та мають спільні ребра з атомів Y і утворюють нескінченні пропелероподібні колони. Такі колони поєднуються через спільні ребра з атомів кобальту, проте, на відміну від структури YCo_5As_3 , не утворюють шарів, а замикаються через тригональні призми складу $[AsCo_6]$, як показано на рисунку. Описані фрагменти зміщені один щодо одного на половину короткого періоду уздовж осі Z.

Новий тернарний арсенід $Y_8Co_{41}As_{25}$ є представником гомологічної серії гексагональних плоских двошарових структур зі співвідношенням метал : неметал, що дорівнює 2 : 1. Такі серії сполук детально описано у працях [2, 22–25].

Таблиця 2

Координати та параметри теплового зміщення атомів в анізотропному наближенні ($\times 10^2$ нм²) і коефіцієнти заповнення (G) правильних систем точок у структурі сполуки Y₈Co₄₁As₂₅

Table 2

Coordinates and anisotropic displacement parameters ($\times 10^2$ nm²) of atoms in the structure of the compound Y₈Co₄₁As₂₅

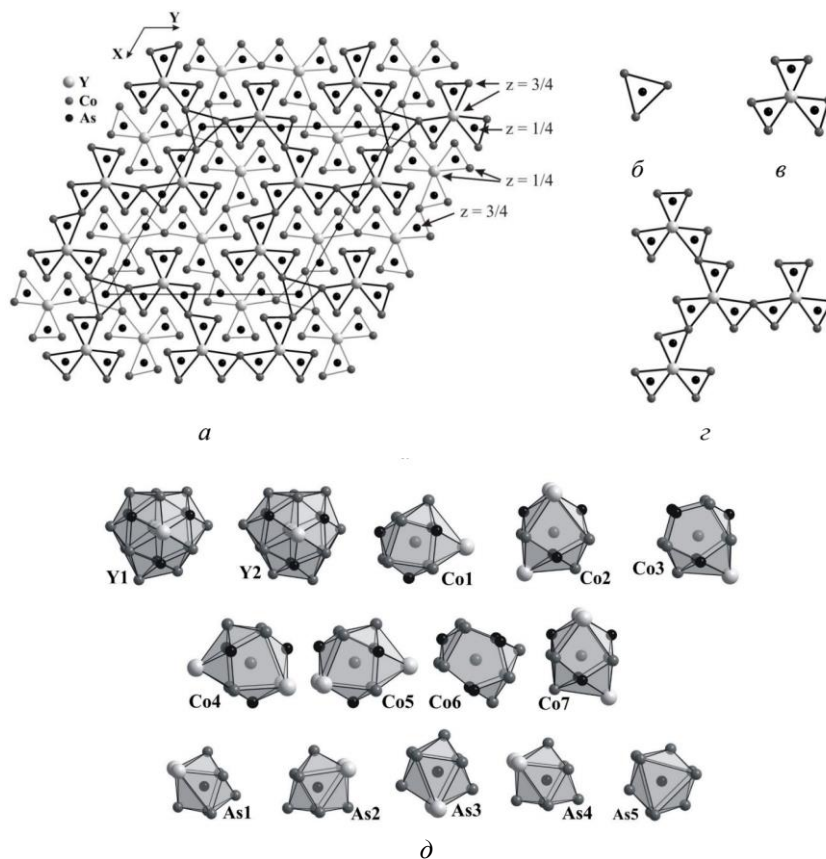
Атом	ПСТ	G	x	y	z	B _{eqv}	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂
Y1	6h	1,0	0,2650(4)	0,3317(4)	1/4	1,5(2)	1,8(2)	1,6(2)	1,1(2)	0,9(2)
Y2	2d	1,0	2/3	1/3	1/4	1,1(2)	1,2(2)	B ₁₁	0,9(5)	1/2B ₁₁
Co1	6h	1,0	0,0460(7)	0,5511(8)	1/4	1,7(3)	1,1(3)	2,7(4)	0,8(4)	0,6(3)
Co2	6h	1,0	0,0980(7)	0,3543(7)	1/4	1,7(3)	1,1(3)	2,0(4)	2,0(6)	0,6(3)
Co3	6h	0,80(3)	0,1007(11)	0,1366(11)	1/4	1,9(3)	2,3(5)	2,4(4)	1,6(5)	2,6(3)
Co4	6h	1,0	0,2463(5)	0,5069(5)	1/4	0,6(2)	1,0(3)	0,6(2)	0,5(4)	0,6(2)
Co5	6h	1,0	0,2505(7)	0,1391(7)	1/4	1,4(3)	2,4(4)	2,1(4)	1,2(5)	2,1(3)
Co6	6h	1,0	0,4873(8)	0,3665(7)	1/4	1,7(3)	2,3(4)	1,4(3)	0,8(4)	0,5(3)
Co7	6h	1,0	0,4928(7)	0,1470(6)	1/4	1,1(3)	2,6(4)	1,2(3)	0,2(4)	1,4(3)
As1	6h	1,0	0,0059(4)	0,4092(5)	1/4	1,1(2)	0,6(2)	1,4(2)	1,1(3)	0,4(2)
As2	6h	1,0	0,0137(5)	0,2019(5)	1/4	1,3(2)	1,9(3)	1,2(2)	1,2(3)	1,1(2)
As3	6h	1,0	0,1913(5)	0,6018(5)	1/4	1,5(2)	1,2(2)	2,3(3)	0,9(4)	0,8(2)
As4	6h	1,0	0,4064(4)	0,2120(4)	1/4	0,8(2)	1,2(2)	0,8(2)	0,9(3)	0,9(2)
As5	2a	0,50(3)	0	0	1/4	0,6(4)	0,2(3)	B ₁₁	1,2(11)	1/2B ₁₁

Примітка. $B_{\text{eqv}} = 1/3(B_{11}a^{*2} + 2B_{23}b^*c^* \cos\alpha)$; $B_{13} = B_{23} = 0$; $T = \exp[-1/4(B_{11}a^{*2}l^2 + \dots + 2B_{23}b^*c^*kl)]$.

Таблиця 3
 Міжатомні відстані (δ) та координаційні числа атомів (КЧ) у структурі сполуки $Y_8Co_{41}As_{25}$
 Table 3
 Interatomic distances (δ) and coordination numbers of atoms (CN) in the structure of compound $Y_8Co_{41}As_{25}$

Атоми	δ , нм		Атоми		δ , нм		Атоми		δ , нм	
	Атоми	δ , нм	Атоми	δ , нм	Атоми	δ , нм	Атоми	δ , нм	Атоми	δ , нм
Y1 (КЧ – 20)	– 2As2	0,2911(9)	Co2	0,2281(15)	– 1As2	0,2359(15)	As1	– 1Co1	0,225(2)	
	– 2As1	0,2915(8)	(КЧ – 12)	0,2344(15)	– 1As4	0,2395(14)	(КЧ – 9)	– 1Co2	0,2281(15)	
	– 2As4	0,2929(8)		0,2407(9)	– 2As2	0,2418(10)		– 1Co7	0,2359(14)	
	– 2Co5	0,3027(11)		0,2668(15)	– 1Co4	0,263(2)		– 2Co1	0,2364(9)	
	– 1Co1	0,3093(15)		0,2735(13)	– 2Co5	0,271(2)		– 2Co6	0,2616(11)	
	– 2Co7	0,3117(11)		0,2893(14)	– 2Co2	0,2735(13)		– 2Y1	0,2915(8)	
	– 2Co2	0,3163(11)		0,3163(11)	– 2Y1	0,3027(11)		– 1Co2	0,2311(15)	
	– 1Co2	0,3180(14)		0,3180(14)	– 1Y1	0,3293(14)		– 1Co3	0,235(2)	
	– 1Co3	0,322(2)		0,217(2)	– 1As4	0,2373(15)		– 1Co5	0,2359(15)	
	– 1Co4	0,3284(11)	Co3	0,235(2)	– 1As2	0,2597(11)		– 2Co5	0,2418(10)	
Y2 (КЧ – 20)	– 1Co5	0,3293(14)	(КЧ – 14)	0,2452(14)	– 2As2	0,2616(11)		– 2Co3	0,2452(14)	
	– 1Co6	0,3671(15)		0,263(2)	– 1Co5	0,268(2)		– 2Y1	0,2911(9)	
	– 2Y1	0,37945(6)		0,271(2)	– 2Co5	0,276(2)		– 1Co1	0,226(2)	
	– 6As3	0,2892(7)		0,289(2)	– 4Co3	0,2810(12)		– 1Co4	0,2328(13)	
	– 6Co4	0,3103(7)		0,2886(15)	– 2As5	0,2852(14)		– 1Co4	0,2335(13)	
	– 3Co7	0,3198(12)		0,322(2)	– 1Y1	0,2893(14)		– 2Co7	0,2410(9)	
	– 3Co6	0,3511(13)	Co4	0,2328(13)	– 1As3	0,2332(14)		– 2Co6	0,2597(11)	
	– 2Y2	0,37945(6)	(КЧ – 12)	0,2335(13)	– 1As1	0,2359(14)		– 2Y2	0,2892(7)	
	– 1As1	0,225(2)		0,2446(7)	– 2As4	0,2410(9)		– 1Co7	0,2332(14)	
	– 1As3	0,226(2)		0,2668(15)	– 1Co2	0,2622(12)		– 1Co6	0,2373(15)	
Co1 (КЧ – 12)	– 2As1	0,2364(9)		0,2686(10)	– 2Co7	0,2686(10)		– 1Co5	0,2395(14)	
	– 2Co1	0,2566(13)		0,2810(12)	– 2Co4	0,276(2)		– 2Co2	0,2407(9)	
	– 2Co7	0,2622(12)		0,3103(7)	– 2Y1	0,3117(11)		– 2Co4	0,2446(7)	
	– 1Co6	0,268(2)		0,3284(11)	– 1Y1	0,3190(12)		– 2Y1	0,2929(8)	
	– 2Co6	0,2852(14)						– 3Co3	0,217(2)	
	– 1Y1	0,3093(15)						– 6Co3	0,2886(15)	

Отож структура нового арсеніду побудована із блоків тригональних призм, утворених атомами металів Ln та M , де Ln – атоми найбільшого розміру, РЗМ; M – атоми середнього розміру (перехідного металу), що центровані атомами арсену (X -атоми). Тригональні призми сполучаються ребрами й утворюють три типи фрагментів у структурі: $[M_3X]$, $[LnM_6X_3]$ та $[Ln_4M_{21}X_{12}]$, які зображено на рисунку.



Проекція елементарної комірки на площину XY (a), структурні фрагменти $[M_3X]$ (b), $[LnM_6X_3]$ (c), $[Ln_4M_{21}X_{12}]$ (d) та і координаційні поліедри атомів у структурі сполуки $Y_8Co_{41}As_{25}$
Projection of the crystal structure onto XY plane (a), structure units $[M_3X]$ (b), $[LnM_6X_3]$ (c), $[Ln_4M_{21}X_{12}]$ (d), and coordination polyhedra of the atoms for the compound $Y_8Co_{41}As_{25}$

Фрагменти складу $[M_3X]$, $[LnM_6X_3]$ відомі і виявлені у структурах сполук, що належать до гомологічного ряду $Ln_{n(n-1)}M_{(n+1)(n+2)}X_{n(n+1)+1}$ з $n = 1, 2$. До цього ряду належать структурні типи Fe_2P ($n = 1$), $Zr_2Fe_{12}P_7$ ($n = 2$), $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ ($n = 3$) та інші, представники яких дуже поширені серед тернарних фосфідів РЗМ та перехідних металів, зокрема, Fe, Co і Ni [2].

Структурний фрагмент складу $[Ln_4M_{21}X_{12}]$ утворюється внаслідок лінійної комбінації чотирьох фрагментів $[LnM_6X_3]$. Такий тип фрагментів ми виявили вперше.

Сполука $Y_8Co_{41}As_{25}$ є членом нового гомологічного ряду гексагональних двошарових структур, склад яких описано загальною формулою $Ln_{2n}M_{2(5n+1)}X_{3n+1}$, де n – ціле число.

Пошук ізоструктурних арсенідів з іншими рідкісноземельними металами та синтез нових представників цієї серії буде предметом наступних досліджень.

Одержана модель структури для сполуки $Y_8Co_{41}As_{25}$ добре узгоджується з даними, одержаними методом полікристала. Крім того, за результатами рентгенофазового аналізу трикомпонентних зразків із вмістом арсену близько 0,33 мол. част., визначено, що за температури гомогенізувального відпалювання 970 К новий арсенід перебуває в термодинамічній рівновазі з тернарними арсенідами $Y_2Co_{12}As_7$ (структурний тип $Ba_7Cl_2F_{12}$, похідний від $Zr_2Fe_{12}P_7$, просторова група $P6_3/m$, $a = 0,93887(1)$ нм, $c = 0,37385(1)$ нм) та YCo_5As_3 (структурний тип YCo_5P_3 , просторова група $Pmna$, $a = 1,22358(8)$ нм, $b = 0,37856(3)$ нм, $c = 1,07250(6)$ нм), а також з моноарсенідом YAs (структурний тип $NaCl$, просторова група $Fm-3m$, $a = 0,5804(2)$ нм).

4. Висновки

Методом спікання шихти з вихідних компонентів з наступним переплавлянням у електродуговій печі та тривалим гомогенізувальним відпалюванням при 970 К уперше синтезовано монокристали нового тернарного арсеніду ітрію та кобальту $Y_8Co_{41}As_{25}$. Проведено повне структурне дослідження монокристала сполуки $Y_8Co_{41}As_{25}$ та підтверджено його склад методом ЕДРС. Цей тернарний арсенід кристалізується у структурі власного типу, яка належить до нового гомологічного ряду гексагональних двошарових структур зі співвідношенням метал : неметал, що дорівнює 2 : 1, склад яких описано загальною формулою $Ln_{2n}M_{2(5n+1)}X_{3n+1}$, де n – ціле число.

5. Подяка

Ця робота частково фінансована Simons Foundation (Award Number: 1037973).

1. Villars P. Pearson's Handbook Desk Edition, Crystallographic Data for Intermetallic Phases. ASM International, Materials Park (OH 44073). 1997. Vol. 1–2. 2886 p.
2. Kuz'ma Yu. B., Chykhrij S. I. Phosphides // in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 1996. Vol. 23. P. 285–434.
3. Sologub O. L., Salamakha P. S. Rare Earth – Antimony Systems // In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 2003. Vol. 33. P. 35–146.
4. Rotter M., Tegel M., Johrendt D. Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$ // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 101. 107006.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.107006>
5. Rotter M., Pangerl M., Tegel M., Johrendt D. Superconductivity and Crystal Structures of $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$ ($x=0-1$) // Angew. Chem. Intern. Ed. 2008. Vol. 47 (41). P. 7949–7952. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200803641>
6. Sasmal K., Bing Lv, Lorenz B., Guloy A. M. et al. Superconducting Fe-Based Compounds $(A_{1-x}Sr_x)Fe_2As_2$ with $A=K$ and Cs with Transition Temperatures up to 37 K // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 101. 107007.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.107007>

7. *Kuz'ma Yu. B., Ovod N. R., Davydov V. M.* X-ray investigation of the Gd–Co–P system // *Inorg. Mater.* 1986. Vol. 22, No. 4. P. 692–693 (in russian).
8. *Chykhrij S. I., Kuz'ma Yu. B.* Phase equilibria in the systems Tb–{Cr, Fe, Co, Ni}–P at 1 070 K // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1990. Vol. 35, No. 12. P. 3203–3207.
9. *Budnyk S. L.* Phase equilibria and crystal structure of the compounds in the systems {Ce, Yb}–{Co, Ni}–P and some relative ones // *Abstr. Cand. Sci. Thesis (Inorg. Chem.)*. Lviv, 2002. 18 p. (in Ukrainian).
10. *Meisen U., Jeitschko W.* Ternary Compounds in Systems Lanthanoid-Cobalt-Pnicogen // *Studies in Inorganic Chemistry. Solid State Chemistry 1982*. Eds. Metselaar R. et al. Amsterdam: Elsevier, 1983. Vol. 3. P. 709–710.
11. *Stoyko S., Oryshchyn S.* The crystal structure of the arsenides $RE_2Co_{12}As_7$ ($RE = Y, Gd-Er$) // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2010. Vol. 51. P. 74–78 (in Ukrainian).
12. *Tan X., Garlea V., Chai P., Geondzhian A. Y.* et al. Synthesis, crystal structure, and magnetism of $A_2Co_{12}As_7$ ($A = Ca, Y, Ce-Yb$) // *J. Solid State Chem.* 2016. Vol. 236. P. 147–158. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.08.038>
13. *Oryshchyn S., Stoyko S., Zhak O.* The crystal structure of the arsenides RCO_5As_3 ($R = Y, Gd-Er$) // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2012. Vol. 53. P. 146–150 (in Ukrainian).
14. *Zhak O., Senkiv I., Babizhetskyy V.* et al. Ternary arsenides $RECO_5As_3$ ($RE = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) // *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 685. P. 78–83. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.224>
15. *Ganglberger E.* Die Kristallstruktur von $Fe_{12}Zr_2P_7$ // *Monatsh. Chem.* 1968. Vol. 99. P. 557–565. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00901204>
16. *Meisen U., Jeitschko W.* Preparation and Crystal Structure of YCo_5P_3 and Isotypic Lanthanoid Cobalt Phosphides // *J. Less-Common Met.* 1984. Vol. 102. P. 127–134. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90396-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90396-5)
17. *Altomare A., Burla M. C., Camalli M.* et al. SIR 97: A New Tool for Structure Determination and Refinement // *J. Appl. Crystallogr.* 1999. Vol. 32. P. 115–119. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889898007717>
18. *Akselrud L., Grin Yu.* WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Cryst.* 2014. Vol. 47. P. 803–805. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
19. *Gelato L. M., Parthé E.* STRUCTURE TIDY – a Computer Program to Standardize Crystal Structure Data // *J. Appl. Crystallogr.* 1987. Vol. 20. P. 139–143. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889887086965>
20. *Wiberg N.* Holleman-Wiberg Lehrbuch der anorganischen Chemie. Berlin–New York: Walter de Gruyter, 1995. P.1838–1841.
21. *Pivan J. Y., Guérin R.* M_2X Intermetallics: Nonmetal Insertion in a h.c.-Like Metallic Distribution // *J. Solid State Chem.* 1998. Vol. 135. P. 218–227. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7625>
22. *Chykhrij S. I.* Peculiarities of the Interaction Between Components in the Systems Containing Rare Earth Metals, Transition Metals and Phosphorus // *Pol. J. Chem.* 1999. Vol. 73. P. 1595–1612.
23. *Le Sénéchal C., Babizhetskyy V. S., Députier S., Pivan J.-Y., Guérin R.* Direct and Reverse Limiting Series of Transition Metal Phosphides with Ordered Defects and Metal/Non Metal Ratio Close to 2 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001. Vol. 627. P. 1325–1333. DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200106\)627:6<1325::AID-ZAAC1325>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200106)627:6<1325::AID-ZAAC1325>3.0.CO;2-F)

24. Pöttgen R., Hönlle W., von Schnering H. G. Phosphides: Solid State Chemistry. In Encyclopedia of Inorganic Chemistry; King R. B. Ed., Wiley. New York, 2005. Vol. VII, 2nd ed. P. 4255–4308.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE NEW TERNARY ARSENIDE $Y_8Co_{41}As_{25}$

V. Babizhetskyy, O. Zhak*, S. Stoyko

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: olha.zhak@lnu.edu.ua

Crystal structure of the new ternary yttrium and cobalt arsenide $Y_8Co_{41}As_{25}$ has been studied using EDX analysis and single crystal X-ray diffraction data: space group $P6_3/m$, Pearson symbol $hR76$, new type structure, lattice parameters $a = 1.7726(3)$ nm, $c = 0.37945(6)$ nm, final residual values are $R_F = 0.078$; $wR_F = 0.085$ for the 1891 independent reflections with $F(hkl) > 6\sigma F(hkl)$.

Single crystals of the new arsenide $Y_8Co_{41}As_{25}$ was extracted from the three-component sample, which was previously pre-sintered in evacuated quartz ampoule at 970 K for 240 h, and then arc-melted under purified argon atmosphere. The as-cast sample was again sealed in a quartz ampoule, and then heat treated at 970 K during 1 500 h. Annealed alloy was quenched in cold water without breaking the ampoule.

The X-ray single crystal diffraction data were collected on a single-crystal diffractometer STOE IPDS I (AgK α -radiation), and the model of the $Y_8Co_{41}As_{25}$ crystal structure was obtained by direct methods with the help of SIR97 software. Further refinement of the atomic positional and displacement parameters in the crystal structure of the new arsenide was carried using the WinCSD program package.

In the crystal structure of the $Y_8Co_{41}As_{25}$ all atoms of Y, part of Co, and part of As-atoms fully occupy the crystallographic sites $2d$ and $6h$, whereas the As5 filled the $2a$ position with occupancy factor (G) of 0.5 and for Co3 atom in $6h$ $G = 0.8$.

Interatomic distances in the $Y_8Co_{41}As_{25}$ structure are in good correlation with the respective sums of the atomic radii of the components taking into account Y and As or Co atoms, but in the case of the Co–As distances one can observed significant decreasing of the distances up to 12 % of the atomic radii sum. Such a reduction in distances in the structure may indicate a certain contribution of the covalent type of interaction between cobalt and arsenic atoms.

The ternary arsenide $Y_8Co_{41}As_{25}$ is representative of the new homological series of the flat hexagonal structures with the metal : nonmetal ratio = 2:1, and composition described by formula $Ln_{2n}M_{2(5n+1)}X_{3n+1}$, where $n = 1, 2, 3$ ect., and Ln are biggest atoms (rare earth metals); M – atoms of the middle size (transition metals); X – the smallest atoms (nonmetals, P or As). Arsenic atoms in the structure of $Y_8Co_{41}As_{25}$ have trigonal prismatic coordination by the metal atoms, and three types of structural units one can observe: $[M_3X]$, $[LnM_6X_3]$, and $[Ln_4M_{21}X_{12}]$, moreover the last one was described for the first time in this crystal structure.

At the temperature of 970 K new arsenide is in thermodynamic equilibrium with the earlier known ternary compounds $Y_2Co_{12}As_7$ (Ba $_7$ Cl $_2$ F $_{12}$ -type, derivative of the Zr $_2$ Fe $_{12}$ P $_7$ -type structure) and YCo_5As_3 (YCo $_5$ P $_3$ -type structure), and also with binary yttrium arsenide YAs with the cubic NaCl-type structure.

Keywords: crystal structure, X-ray single crystal diffraction, yttrium, cobalt, arsenide.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2022

Прийнята до друку 17.05.2023