

УДК 544:(344.3+015.35):546:(663'27'26):548.734

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ZrPdGa

Б. Котур^{1*}, В. Бабіжецький¹, О. М'якуш²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: bohdan.kotur@lnu.edu.ua;

²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Чупринки, 105, 79057 Львів, Україна

За допомогою X-променевого дифракційного дослідження повнопрофільним методом Рітвельда порошка зразка $Zr_{33,3}Pd_{33,3}Ga_{33,4}$ уперше повністю вивчено кристалічну структуру тернарної сполуки ZrPdGa. Галід кристалізується у структурі типу LaNiAl, символ Пірсона $oP24$, просторова група $R\bar{3}m$, періоди елементарної комірки $a = 6,8717(2)$; $b = 3,7936(1)$; $c = 15,7461(6)$ Å. Визначено, що структура типу LaNiAl є надструктурою до прототипу $Mn_5Pd_{11}Ge_8$. Проведено кристалохімічний аналіз ZrPdGa. Характерною рисою структури є суттєва хімічна взаємодія між галієм та атомами *d*-елементів. Методами X-променевого фазового аналізу та енерго-дисперсійної X-променевої спектроскопії сплавів вивчено частину фазових рівноваг за участю тернарної сполуки ZrPdGa у системі Zr–Pd–Ga при 870 К.

Ключові слова: інтерметалічні сполуки, кристалічна структура, потрійна система, фазові рівноваги.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6501.047>

1. Вступ

Останніми роками за допомогою методів X-променевого фазового та структурного аналізів та енергодисперсійної X-променевої спектроскопії ми вивчаємо характер взаємодії компонентів у потрійних системах цирконію з платиноїдами п'ятого періоду та галієм. Зокрема, досліджено ізотермічний переріз при 870 К діаграми стану потрійної системи Zr–Pd–Ga в області 45–75 ат. % галію [1]. Виявлено існування твердого розчину заміщення на основі бінарної сполуки ZrGa і методом монокристала визначено його кристалічну структуру: $ZrPd_xGa_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0,06$) (структурний тип (СТ) MoB, символ Пірсона (СП) $tI16$, просторова група (ПГ) $I4_1/amd$, $a = 3,841\text{--}3,866$; $c = 20,420\text{--}20,466$ Å). У дослідженій області концентрацій підтверджено існування раніше відомого галіду $Zr_6Pd_xGa_{23-x}$ ($6,41 < x < 9,89$) (СТ Th_6Mn_{23} , СП $cF116$, ПГ $Fm\text{-}3m$, $a = 12,4633\text{--}12,5154$ Å) [2, 3] та надструктури до прототипу складу $Zr_6Pd_7Ga_{16}$ (СТ $Mg_6Si_7Cu_{16}$, СП $cF116$, ПГ $Fm\text{-}3m$) [4]. Виявлено також дві нові тернарні сполуки $ZrPd_{0,6}Ga_{2,4}$ та $ZrPd_{0,7}Ga_{1,3}$. Методом порошку вивчено їхню кристалічну структуру: $ZrPd_{0,6}Ga_{2,4}$, СТ $AuCu_3$, СП $cP4$, ПГ $Pm\text{-}3m$, $a = 4,0666$ Å; $ZrPd_{0,7}Ga_{1,3}$, СТ KHg_2 , СП $oI12$, ПГ $Im\bar{3}m$, $a = 4,2456$; $b = 6,5387$; $c = 7,5342$ Å [1].

За подальшого вивчення потрійної системи при вмісті галію < 45 ат. % синтезовано новий тернарний галід $Zr_{12}Pd_{40-x}Ga_{31+y}$ ($x = 0-1,5$; $y = 0-0,5$) з невеликою областю гомогенності при 870 К та досліджено його кристалічну структуру: власний СТ, СП $hP168$, ПГ $P6/mmm$, $a = 18,7670$; $c = 8,6634$ Å [5]. З літературних джерел також відомо про існування тернарних сполук $ZrPd_2Ga$: СТ $MnCu_2Al$, СП $cF16$, ПГ $Fm-3m$, $a = 6,375$ Å [6] та $ZrPdGa$: СТ $LaNiAl$, СП $oP24$, ПГ $Pnma$, $a=6,928$; $b=3,6994$; $c=16,019$ Å [7]. Для обох сполук у [6, 7] наведено лише періоди комірок.

Галід $ZrPdGa$ автори [7] синтезували методом дугової плавки з чистих компонентів та відпалювали в евакуйованій кварцовій ампулі при 600 °С та після термічної обробки гартували сплави у холодній воді. Кристалічну структуру вивчено методом X-променевого дифракційного аналізу монокристала. Однак координати атомів у структурі у праці [7] не наведено. Єдине джерело інформації щодо структури – рисунок з'єднання тригональних призм та твердження, що структура близькоспоріднена до $LaNiAl$ та $Mn_5Pd_{11}Ge_8$. Два роки пізніше, 2006 р., та сама група авторів у короткому повідомленні [8] для $ZrPdGa$ навела інші значення періодів комірки $ZrPdGa$: $a = 6,9182$; $b = 3,7186$; $c = 15,975$ Å та зазначила, що сполука ізоструктурна до $LaNiAl$. Даних координат атомів у [8] також немає.

Мета нашого дослідження – повне вивчення кристалічної структури сполуки $ZrPdGa$ та фазових рівноваг при 870 К за її участю у потрійній системі $Zr-Pd-Ga$.

2. Матеріали та методика експерименту

Зразки еквіатомного складу $Zr_{33,3}Pd_{33,3}Ga_{33,4}$ та в околі від нього готували сплавленням шихти з вихідних компонентів високої чистоти (не менше 99,9 мас. % основного компонента) в електродуговій печі на мідному охолоджуваному водою поді з вольфрамовим електродом у атмосфері очищеного аргону. Для гомогенізації сплавів їх відпалювали у запаяних під вакуумом кварцових ампулах за температури 870 К протягом 1 400 год з подальшим гартуванням ампул у холодній воді.

Фазовий аналіз сплавів проводили за масивом даних дифракції X-випромінювання, одержаних за допомогою порошкових дифрактометрів ДРОН-2,0М (FeK α -випромінювання) та STOE STADI P (CuK α_1 -випромінювання). Кристалічну структуру сполук уточнювали методом порошку з використанням пакетів програм WinCSD [9] та FullProf [10].

Для підтвердження атомного співвідношення елементів у кожній фазі використовували метод енергодисперсійної X-променевої спектроскопії (ЕДХС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом Tescan Vega 3 LMU, обладнаним детектором Oxford Instruments Aztec ONE X-Max^N20. Точність вимірювань ЕДРС аналізу становить 1 ат. % визначуваного елемента.

3. Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 1 подано дифрактограму порошку зразка сплаву $Zr_{33,3}Pd_{33,3}Ga_{33,4}$. Її проіндексовано у ромбічній сингонії, періоди комірки наведено у табл. 1. Значення періодів комірки близькі до літературних [7, 8]. Для підтвердження належності структури до типу $LaNiAl$ і для проведення відповідних структурних розрахунків ми зробили пошук у літературі координат атомів прототипу. Однак, ані у працях [7, 8], ані в [11], де повідомлялось про сполуку $LaNiAl$ і заявлено, що вона кристалізується у власному структурному типі у ПГ $Pnma$ з періодами комірки $a = 7,199$; $b = 4,203$; $c = 16,085$ Å,

координати атомів не наведено. Варто зазначити, що у пізніших працях [7, 8, 12–15], де синтезовано різноманітні тернарні сполуки платиноїдів з ромбічною структурою та подібними періодами комірки LaRhMg [12], CeRuAl та CeRhAl [13], RRhZn ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd}$) [14], $\text{CeRu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ ($0,1 \leq x \leq 0,85$) [15], автори покликаються на працю [11], стверджуючи, що синтезовані сполуки ізоструктурні LaNiAl. У довіднику структурних даних Пірсона (Pearson's Crystal Data) 1997 р. [16] немає згадки про сполуку LaNiAl, хоча робота Cordier et al. [11] датується 1988 р. У пізнішому електронному виданні Pearson's Crystal Data 2021 р. [17] можна знайти координати атомів у структурі LaNiAl, а також у ZrPdGa, ізоструктурній LaNiAl. Браузер банку даних при цьому посилається на роботи Cordier et al. [11] (LaNiAl) та Demchyna et al. [7] (ZrPdGa), у яких даних про координати атомів немає. Редактор [17] зазначає, що запозичив значення координат атомів структури LaNiAl з іншого довідника: [18], а не з оригінальної статті [11]. Літературне джерело значень координат атомів структури LaNiAl, наведених у [18], не вказане. Варто також зазначити, що подані у [17] значення координат атомів для обох структур ідентичні, запозичені для LaNiAl, що викликає сумніви.

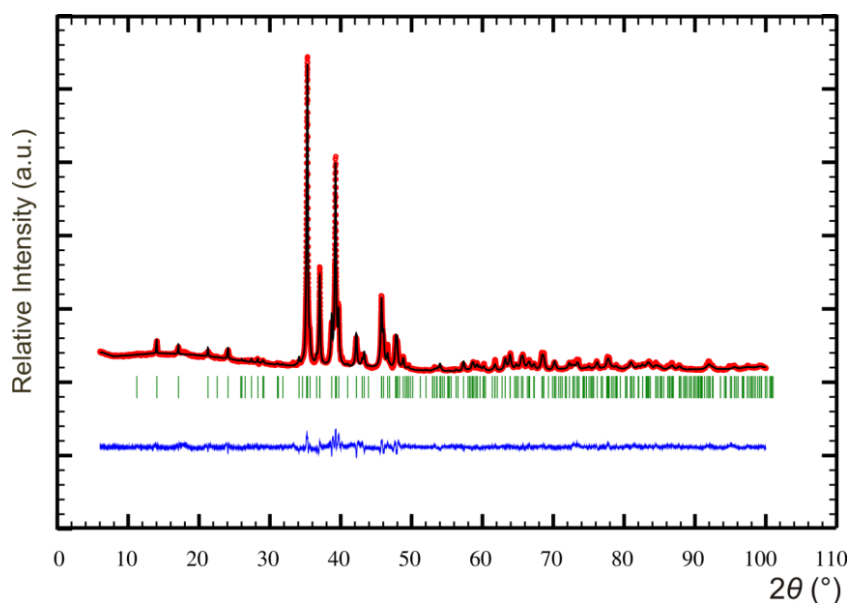


Рис. 1. Експериментальна (кружечки), теоретична (суцільна лінія), та різницєва (внизу) дифрактограми сплаву складу $\text{Zr}_{33.3}\text{Pd}_{33.3}\text{Ga}_{33.4}$. Уточнені положення піків hkl фази ZrPdGa наведено вертикальними лініями

Fig. 1. Experimental (dots), calculated (solid line) and differential (bottom line) XRD profiles for alloy $\text{Zr}_{33.3}\text{Pd}_{33.3}\text{Ga}_{33.4}$. Refined positions of reflexions hkl of ZrPdGa are indicated by vertical lines

Таблиця 1

Характеристики уточнення дифрактограми зразка складу $Zr_{33,3}Pd_{33,3}Ga_{33,4}$

Table 1

Characteristics of refinement of XRD profile of the sample $Zr_{33,3}Pd_{33,3}Ga_{33,4}$

Склад зразка	$Zr_{33,3}Pd_{33,3}Ga_{33,4}$
Формула	ZrPdGa
Вміст фази у зразку	100 %
Символ Пірсона; Z	<i>oP</i> 24, 4
Просторова група	<i>Pnma</i> (№ 62)
Структурний тип	LaNiAl
Параметри елементарної комірки:	
<i>a</i> , Å	6,8717(2)
<i>b</i> , Å	3,7936(1)
<i>c</i> , Å	15,7461(6)
<i>V</i> , Å ³	410,48(4)
Розрахована густина, г/см ³	8,652(2)
Дифрактометр	Stoe Stadi P
Випромінювання і довжина хвилі, Å	Cu <i>K</i> α_1 , 1,54056
$2\theta_{\max}$; $\sin\theta/\lambda_{\max}$	100,0; 0,497
Фактори розбіжності (%): $R_{b(i)}$; R_p ; R_{pw}	5,4; 14,3; 14,7

Пошук структурних типів за символом Пірсона *oP*24 у Pearson's Crystal Data вивів нас на структурний тип $Ge_8Mn_5Pd_{11}$ ($Mn_5Pd_{11}Ge_8$), встановлений 1981 р. [19]. Він уперше згадується у довіднику [20] 1985 року випуску. У табл. 2 подано стандартизовані структурні дані сполук $Mn_5Pd_{11}Ge_8$ та LaNiAl. Як бачимо, значення координат атомів обох структур є близькими незалежно від того, що за своїми розмірами атоми Mn (металічний радіус атома, $r_{Mn} = 1,304$ Å) та La ($r_{La} = 1,877$ Å), Pd ($r_{Pd} = 1,376$ Å) та Al ($r_{Al} = 1,432$ Å), Ge ($r_{Ge} = 1,369$ Å) та Ni ($r_{Ni} = 1,246$ Å), які займають еквівалентні положення у структурах, суттєво відрізняються. Значення радіусів атомів тут і далі подано за даними [21]. Структури відрізняються тим, що одне з шести положень у $Mn_5Pd_{11}Ge_8$ зайняте статистичною сумішшю атомів $M = 0,667Pd + 0,333Mn$, що призводить до зміни стехіометрії сполуки від еквіатомної 1:1:1 до 5:11:8. У структурі LaNiAl усі положення атомів зайняті упорядковано і її можна вважати надструктурою до $Mn_5Pd_{11}Ge_8$, а тернарний германід $Mn_5Pd_{11}Ge_8$ є родоначальником структурного типу – прототипом.

Наведені у табл. 2 координати атомів у структурах LaNiAl та $Mn_5Pd_{11}Ge_8$ ми взяли за основу під час уточнення структури ZrPdGa повнопрофільним методом Рітвельда. В обох випадках кристалічну структуру ZrPdGa було уточнено до тих самих показників. Характеристики уточнення дифрактограми однофазного зразка складу $Zr_{33,3}Pd_{33,3}Ga_{33,4}$ подано у табл. 1. Отримані дані засвідчують ізоструктурність сполук ZrPdGa та LaNiAl. Уточнені координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі ZrPdGa наведено у табл. 2. Як бачимо, атоми Zr, Pd та Ga займають положення атомів La, Al та Ni, відповідно. Натомість у базі структурних даних Pearson's Crystal Data [17] щодо ZrPdGa редактор помилково розмістив атоми Pd та Ga у положеннях Ni та Al, відповідно, структури LaNiAl. Проекція структури на площину *xz* та координаційні поліедри (КП) атомів у структурі ZrPdGa зображено на рис. 2, а міжатомні віддалі подано у табл. 3.

Таблиця 2
 Стандартизовані структурні дані сполук $Mn_5Pd_{11}Ge_8$ [20, 17], $LaNiAl$ [17] та $ZrPdGa^*$.
 ПГ $Pnma$ (№ 62), СП $oP24$, усі атоми у положеннях $4c: x, 1/4, z$

Table 2
 Standardized crystallographic data for compounds $Mn_5Pd_{11}Ge_8$ [20, 17], $LaNiAl$ [17] and $ZrPdGa^*$.
 Space group $Pnma$ (No 62), Pearson's symbol $oP24$, all atoms are in Wyckoff positions $4c: x, 1/4, z$

$Mn_5Pd_{11}Ge_8$			$LaNiAl$			$ZrPdGa$			*** $B_{130}, \text{\AA}^2$
атом	x	z	атом	x	z	атом	x	z	
Mn	0,0128	0,2902	La2	0,0125	0,2774	Zr1	0,0235(4)	0,2795(2)	0,55(1)
Pd1	0,0376	0,5741	Al1	0,0078	0,5598	Pd1	0,0061(3)	0,5725(1)	0,56(2)
M^{**}	0,104	0,064	La1	0,1463	0,0602	Zr2	0,0235(4)	0,0594(2)	0,34(3)
Pd2	0,169	0,8299	Al2	0,1682	0,8545	Pd2	0,1380(3)	0,8406(1)	0,50(2)
Ge1	0,2452	0,4486	Ni2	0,2063	0,4293	Ga1	0,2482(5)	0,4442(3)	0,45(2)
Ge2	0,3002	0,683	Ni1	0,2732	0,6817	Ga2	0,2703(6)	0,6911(2)	0,57(3)

* Дані авторів; authors' data.
 ** $M = 0,667Pd + 0,333Mn$.
 *** Ізотропні параметри зміщення атомів (B_{130}); isotropic displacement parameters of atoms (B_{iso}).

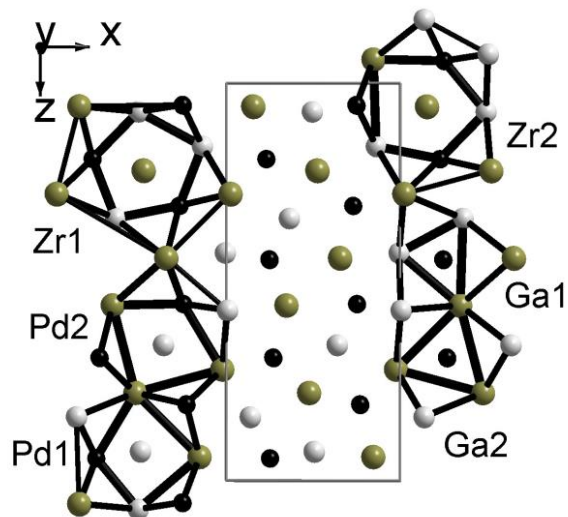


Рис. 2. Проекція структури $ZrPdGa$ на площину xz та координаційні поліедри атомів.
 Виділено елементарну комірку
 Fig. 2. Structure of $ZrPdGa$ and coordination polyhedra of atoms in projection along $[010]$.
 Unit cell is highlighted

Таблиця 3

Міжатомні відстані (δ) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки ZrPdGa

Table 3

Interatomic distances (δ) and coordination numbers (CN) of atoms in the structure of ZrPdGa

Атоми	δ , Å	КЧ	Атоми	δ , Å	КЧ	Атоми	δ , Å	КЧ
Zr1 – 2Ga2	2,747(3)	15	Pd1–2Ga1	2,592(3)	12	Ga1 – 2Pd1	2,592(3)	9
2Ga2	2,809(4)		Ga2	2,605(4)		Pd1	2,618(5)	
2Pd2	2,899(3)		Ga1	2,618(5)		2Pd2	2,621(3)	
2Pd1	3,012(3)		Pd2	2,876(3)		2Zr2	2,709(4)	
Ga1	3,019(5)		2Pd1	2,970(2)		Zr2	2,791(4)	
2Pd2	3,152(3)		2Zr1	3,012(3)		Zr1	3,019(5)	
2Zr1	3,560(4)		2Zr2	3,015(3)				
Zr2	3,581(4)		Zr2	3,188(3)		Ga2 – Pd2	2,524(4)	
Zr2	3,589(4)					Pd2	2,576(5)	
Zr2 – 2Ga1	2,709(4)	15	Pd2 – Ga2	2,524(4)	12	Pd1	2,605(4)	9
Ga1	2,791(4)		Ga2	2,576(5)		2Zr1	2,747(3)	
2Ga2	2,858(3)		2Ga1	2,621(3)		2Zr1	2,809(4)	
2Pd1	3,015(3)		Pd1	2,876(3)		2Zr2	2,858(3)	
2Pd2	3,180(3)		2Zr1	2,899(3)				
Pd1	3,188(3)		2Zr1	3,152(3)				
2Zr2	3,404(3)		2Zr2	3,180(3)				
Pd2	3,448(4)		Zr2	3,448(4)				
Zr1	3,581(4)							
Zr1	3,589(4)							

Координаційні числа (КЧ) атомів Zr ($r_{Zr} = 1,602$ Å), Pd ($r_{Pd} = 1,376$ Å) та Ga ($r_{Ga} = 1,411$ Å) становлять 15, 12 та 9, відповідно. Атоми цирконію знаходяться всередині пентагональних призм, бічні грані яких центровані п'ятьма додатковими атомами, склад обох координаційних полієдрів однаковий: Zr1@Zr₄Pd₆Ga₅, Zr2@Zr₄Pd₆Ga₅ (рис. 2). Атоми паладію оточені дванадцятьма атомами, які утворюють деформовані кубооктаедри з різним складом атомів: Pd1@Zr₅Pd₃Ga₄, Pd2@Zr₇PdGa₄ (рис. 2). Усі віддалі Zr–Zr, Zr–Pd та Pd–Pd, за винятком однієї Zr1–Pd2 у структурі сполуки ZrPdGa, є більшими, ніж сума їхніх металічних атомних радіусів (див. табл. 3). Натомість, як бачимо у табл. 3, усі міжатомні віддалі галію з цирконієм та паладієм суттєво скорочені на 6,8–10,0 % та на 6,0–9,4 %, відповідно, порівняно з сумою металічних радіусів атомів $d(\text{Zr-Ga}) = 3,013$ Å, $d(\text{Pd-Ga}) = 2,787$ Å, що свідчить про суттєву хімічну взаємодію між галієм та атомами *d*-елементів. Результатом є значне скорочення ефективного радіусу атомів галію у структурі порівняно з металічним і, відповідно, зменшення їхнього координаційного числа до дев'яти у структурі. Атоми галію у структурі не контактують між собою. Вони знаходяться всередині тригональних призм, утворених атомами *d*-металів Ga1@Zr₇Pd₄ та Ga2@Zr₆. Напроти кожної бічної грані призм є ще три атоми, тому склад КП атомів галію є таким: Ga1@Zr₄Pd₅, Ga2@Zr₆Pd₃.

Загалом структуру тернарного галіду $ZrPdGa$ можна описати як побудовану з тригональних призм $Ga1@Zr_2Pd_4$ та $Ga2@Zr_6$. Призми $Ga2@Zr_6$ утворюють безконечні зигзагоподібні ланцюжки уздовж осі x , кожна з призм має спільне ребро ще й з призмою $Ga1@Zr_2Pd_4$, при цьому утворюються розгалужені ланцюжки тригональних призм (див. рис. 3).

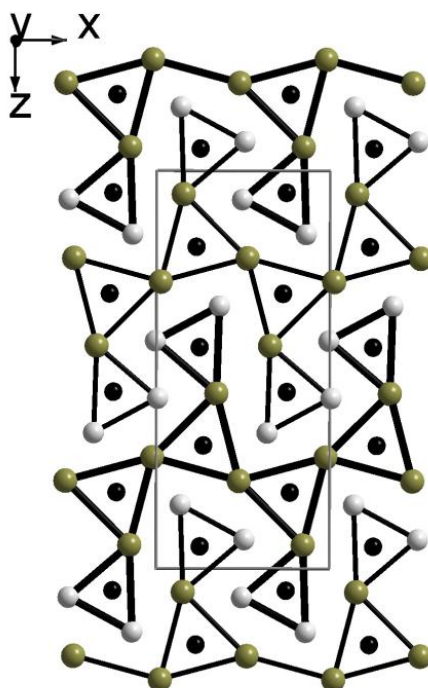


Рис. 3. Зигзагоподібні ланцюжки тригональних призм $Ga1@Zr_2Pd_4$ та $Ga2@Zr_6$ у структурі $ZrPdGa$. Проекція на площину xz . Атоми на $y = 1/4$ та $y = 3/4$ з'єднані тонкими та товстими лініями, відповідно. Виділено елементарну комірку

Fig. 3. Zigzag chains of trigonal prisms $Ga1@Zr_2Pd_4$ and $Ga2@Zr_6$ in the structure of $ZrPdGa$. Projection along 010. Atoms at $y = 1/4$ and at $y = 3/4$ are connected by thin and thick lines, respectively. Unit cell is highlighted

Для вивчення фазових рівноваг за участю тернарної сполуки $ZrPdGa$ у системі $Zr-Pd-Ga$ при 870 К досліджено фазовий склад трьох відпалених зразків методами X-променевого фазового аналізу та ЕДХС. На рис. 4 зображено фото мікроструктур та фазовий склад вивчених зразків за даними ЕДХС аналізу. Ці дані засвідчують, що сполука $ZrPdGa$ є у двофазних ($ZrPdGa + ZrPd_2Ga$), ($ZrPdGa + ZrPd_{0,06}Ga_{0,94}$) та у трифазній ($ZrPdGa + ZrPd_2Ga + Zr_{12}Pd_{40}Ga_{31}$) рівновагах. Крім того, за даними нашого попереднього дослідження [1], сполука $ZrPdGa$ є також у двофазних рівновагах ($ZrPdGa + ZrPd_{0,7}Ga_{1,3}$) та ($ZrPdGa + Zr_6Pd_{6,41-9,89}Ga_{6,59-13,11}$). Відомості про кристалічну структуру фаз, наведених у згаданих фазових рівновагах, подано у вступі.

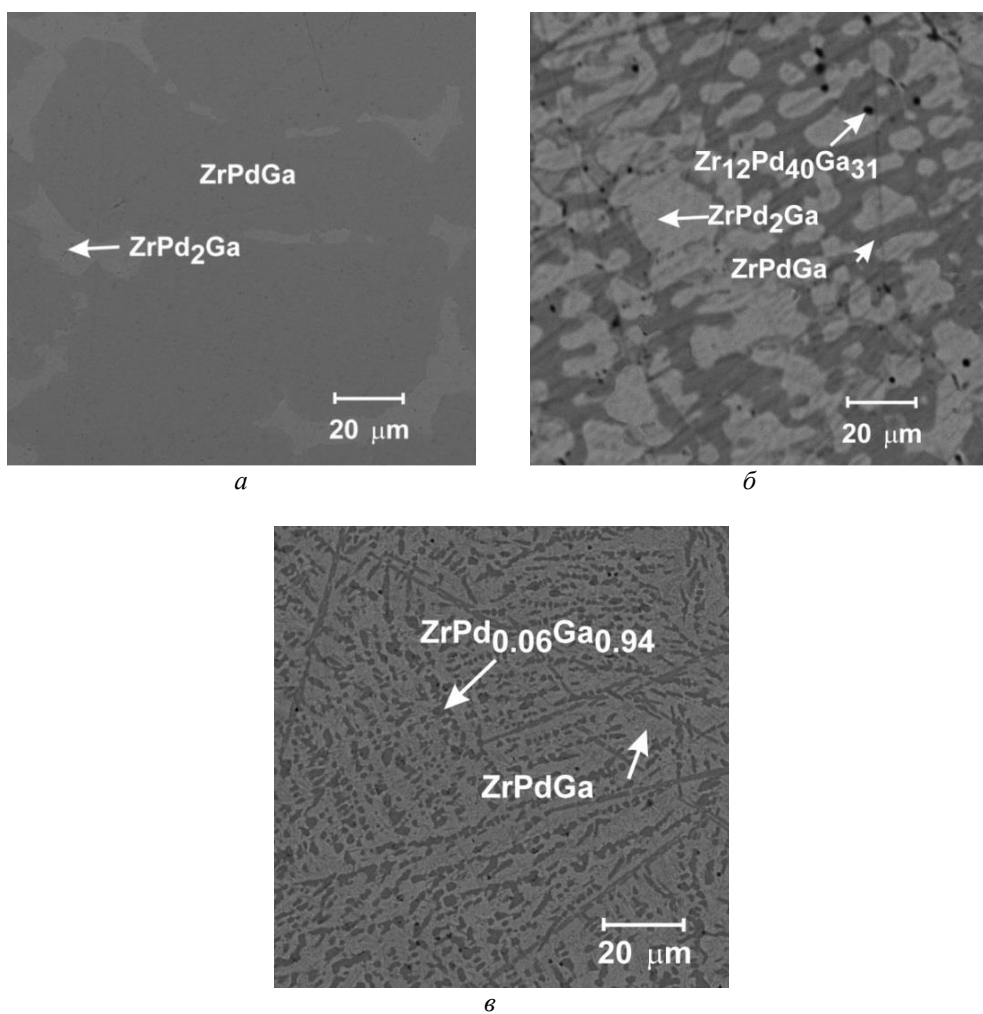


Рис. 4. Мікроструктури сплавів: *a*) $Zr_{30}Pd_{40}Ga_{30}$; *б*) $Zr_{25}Pd_{42}Ga_{33}$; *в*) $Zr_{40}Pd_{15}Ga_{45}$ та результати ЕДХС аналізу їхніх фазових складових

Fig. 4. Microstructures of alloys: *a*) $Zr_{30}Pd_{40}Ga_{30}$; *b*) $Zr_{25}Pd_{42}Ga_{33}$; *c*) $Zr_{40}Pd_{15}Ga_{45}$ and the results of EDXS analysis of the detected phases

4. Висновки

За допомогою X-променевого дифракційного дослідження повнопрофільним методом Рітвельда порошку зразка $Zr_{33,3}Pd_{33,3}Ga_{33,4}$ уперше повністю вивчено кристалічну структуру тернарної сполуки $ZrPdGa$. Галід кристалізується у структурі типу $LaNiAl$, символ Пірсона $oP24$, просторова група $Pnma$, періоди елементарної комірки $a = 6,8717(2)$; $b = 3,7936(1)$; $c = 15,7461(6)$ Å. Уточнено координати атомів у структурі.

Проведено аналіз літературних даних зі структур інтерметалічних сполук із символом Пірсона *oP24*. З'ясовано суперечливі відомості у базі структурних даних Pearson's Crystal Data стосовно кристалічних структур сполук LaNiAl та ZrPdGa. Визначено, що структура типу LaNiAl є надструктурою до прототипу Mn₅Pd₁₁Ge₈.

Проведено кристалохімічний аналіз структури ZrPdGa. Координаційні числа атомів Zr, Pd та Ga становлять 15, 12 та 9. Характерною рисою структури є суттєва хімічна взаємодія між галієм та атомами *d*-елементів. Результатом є значне скорочення ефективного радіуса атомів галію у структурі порівняно з металічним. Загалом структуру ZrPdGa можна описати як побудовану з тригональних призм з атомами галію всередині: Ga1@Zr₂Pd₄ та Ga2@Zr₆. Призми утворюють безконечні зигзагоподібні розгалужені ланцюжки уздовж осі *x*.

Методами X-променевого фазового аналізу та енерго-дисперсійної X-променевої спектроскопії сплавів вивчено частину фазових рівноваг за участю тернарної сполуки ZrPdGa у системі Zr–Pd–Ga при 870 К.

1. Myakush O., Babizhetskyy V., Kotur B., Fedorchuk A. Isothermal section at 870 k of Zr–Pd–Ga phase diagram in the range 45–75 at. % Ga // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2023. Vol. 64. P. 3–13 (in Ukrainian). DOI: <https://dx.doi.org/10.30970/vch.6401.003>
2. Myakush O. Ya., Mokra I., Fedorchuk A., Myakush O. R. Crystal structure of compound Zr₆(M,Ga)₂₃ // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2007. Iss. 48. P. 67–71 (in Ukrainian).
3. Myakush O. R., Babizhetskyy V. S., Kotur B. Ya., Fedorchuk A. O. Phase equilibria in the system Zr–Pd–Ga in the concentration range Zr–PdGa–Ga // Proc. II Internat. Sci. Conf. "Actual Problems of Chemistry, Material Science and Ecology". Lutsk, Ukraine, June 1–3, 2022. P. 85–88 (in Ukrainian).
4. Markiv V. Ya., Storozhenko A. I. New ternary compounds with the Mg₆Cu₁₆Si₇ type structure in some systems of two transition metals with aluminium and gallium // Dopov. AN Ukr. RSR. Ser. A. 1973. No. 10. P. 941–943 (in Ukrainian).
5. Babizhetskyy V., Myakush O., Kotur B., Smetana V., Zheng C., Mudring A.-V. Crystal and electronic structures of the new ternary gallide Zr₁₂Pd_{40-x}Ga_{31+y} (*x* = 0–1.5, *y* = 0–0.5) // J. Solid State Chem. 2023. Vol. 327. 124250 (10 p.). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124250>
6. Ramesh Kumar K., Chunchu V., Thamizhavel A. Van Hove scenario and superconductivity in full Heusler alloy Pd₂ZrGa // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 113. 17E115 (3 p). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4799620>
7. Demchyna R., Prots Yu., Schwarz U., Grin Yu. The crystal structure of the new ternary compounds TiPdGe, TiPdGa and ZrPdGa // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. Vol. 630. P. 1717. DOI: [10.1002/zaac.200470051](https://doi.org/10.1002/zaac.200470051)
8. Demchyna R., Prots Yu., Schwarz U., Grin Yu. Ternary intermetallic palladium compounds with anionic partial structures // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. P. 2152. DOI: [10.1002/zaac.200670151](https://doi.org/10.1002/zaac.200670151)
9. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. 2014. Vol. 47. 803–805. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>

10. *J. Rodriguez-Carvajal*. FULLPROF – a program for Rietveld, profile matching and integrated intensities refinement of X-ray and/or neutron data, Laboratoire Léon Brillouin: CEA-Saclay, France, 2000.
11. *Cordier G., Dörsam G., Kniep R.* New intermediate phases in the ternary systems rare-earth-transition element-aluminium // *J. Magn. Mater.* 1988. Vol. 76–77. P. 653–654. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(88\)90517-3](https://doi.org/10.1016/0304-8853(88)90517-3)
12. *Fickenscher T., Hoffmann R.-D., Kraft R., Pöttgen R.* Syntheses and crystal structures of LaRhMg, CeRhMg, PrRhMg and NdRhMg // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002. Vol. 628. P. 667–672. DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200203\)628:3<667::AID-ZAAC667>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200203)628:3<667::AID-ZAAC667>3.0.CO;2-D)
13. *Gribanov A. V., Tursina A. I., Grytsiv A. V., Murashova E. V.* et al. Crystal structures of isotypic aluminides CeRuAl and CeRhAl // *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 454. P. 164–167. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.087>
14. *Hennes W., Al Alam A. F., Matar Samir F., Pöttgen R.* Structure and properties of RERhZn (RE=La, Ce, Pr, Nd) // *Solid State Sci.* 2008. Vol. 10. P. 1895–1904. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.04.003>
15. *Niehaus O., Rodewald Ute Ch., Abdala Paula M., Touzani Rachid St.,* et al. Synthesis and theoretical investigations of the solid solution CeRu_{1-x}Ni_xAl (x=0.1–0.95) showing cerium valence fluctuations // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53. P. 2471–2480. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic402414f>
16. *Villars P., Calvert L. C.* (eds.) *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. Desk edition. ASM: Materials Park, OH 44073. 1997.
17. *Villars P., Cenzual K.* *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds* (release 2021/22). ASM International: Materials Park, OH (USA). 2021.
18. *TYPIX – Stand. Data Cryst. Chem. Charact. Inorg. Struct. Types.* Springer-Verlag, 1993/94. Vol. 3. P. 1063.
19. *Venturini G., Malaman B., Steinmetz J., Roques B.* Etude d'un nouveau germaniure ternaire: Pd₁₂Mn₄Ge₈, de structure apparentee aux types Fe₂P, Co₂P et Fe₂As // *Mat. Res. Bull.* 1981. Vol. 16. P. 715–722 (in French). DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(81\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(81)90272-5)
20. *Villars P., Calvert L. C.* (eds.) *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. Vol. 1. ASM: Materials Park, OH. 1985. P. 254.
21. *Teatum E., Gschneidner K., Waber J. T.* La-2345. U. S. Department of Commerce: Washington D. C., 1960.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF ZrPdGa**B. Kotur¹, V. Babizhetskyy¹, O. Myakush²**¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*²*National University of Forest and Wood Technology of Ukraine,
Chupryny Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine*

The crystal structure of the ZrPdGa ternary compound was fully studied for the first time by the Rietveld profile method of the X-ray diffraction data of $Zr_{33.3}Pd_{33.3}Ga_{33.4}$ powder sample. The sample was synthesized by arc melting of the initial components under argon with the following homogenation of the alloy in evacuated silica tube at 870 K for 1 400 h. The compound crystallizes in the structure of LaNiAl, Pearson's symbol *oP24*, space group *Pnma*, $a = 6.8717(2)$, $b = 3.7936(1)$, $c = 15.7461(6)$ Å; $R_{w(T)} = 5.4$ %; $R_p = 13.3$ %; $R_{p-w} = 14.7$ %. Atomic coordinates in the structure were refined. An analysis of literature data on the structures of intermetallic compounds with the Pearson's symbol *oP24* was carried out. Controversial information in the Pearson's Crystal Data database regarding the crystal structures of LaNiAl and ZrPdGa compounds has been clarified. It was determined that the LaNiAl type structure is a superstructure to the $Mn_5Pd_{11}Ge_8$ prototype. A crystal chemical analysis of the ZrPdGa structure was carried out. The coordination numbers of Zr, Pd and Ga atoms are 15, 12 and 9, respectively. A characteristic feature of the structure is the essential chemical interaction between gallium and atoms of *d*-elements. The result is a significant reduction of the effective radius of the gallium atoms in the structure compared to the metallic one. In general, the structure of ZrPdGa can be described as built from trigonal prisms with gallium atoms inside: $Ga1@Zr_2Pd_4$ and $Ga2@Zr_6$. Prisms form endless zigzag-shaped branched chains along the *x*-axis. Part of the phase equilibria involving the ternary compound ZrPdGa in the Zr–Pd–Ga system at 870 K was studied using the methods of X-ray phase analysis and energy-dispersive X-ray spectroscopy of alloys.

Keywords: intermetallic compounds, crystal structure, ternary system, phase equilibria.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2023

Прийнята до друку 09.09.2024