

УДК 548.736.5

## НОВІ СПОЛУКИ ЗІ СТРУКТУРОЮ ТИПУ $Y_3NiAl_3Ge_2$

Н. Семусь, Ю. Луцишин, С. Пукас, Я. Токайчук, Р. Гладішевський

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

У системах  $R-Ni-Al-Ge$  проведено пошук тетрарних інтерметалідів. Методом електродугового сплавлення синтезовано та за допомогою рентгенівського дифракційного методу порошку визначено кристалічну структуру восьми нових сполук  $R_3NiAl_3Ge_2$  ( $R = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb$  та  $Lu$ ). З'ясовано, що сполуки є ізоструктурними та їхня кристалічна структура належить до типу  $Y_3NiAl_3Ge_2$  (символ Пірсона  $hP9$ , просторова група  $P-62m$ ). Гексагональний структурний тип  $Y_3NiAl_3Ge_2$  ( $Z = 1$ ) є тетрарним варіантом заміщення бінарного типу  $Fe_2P$  ( $Z = 3$ ) та тернарних типів  $\beta_1-K_2UF_6$ ,  $Lu_3CoGa_5$ ,  $Zr_3Cu_4Si_2$  та  $ZrNiAl$ .

*Ключові слова:* тетрарний алюмогерманід, рентгенівський дифракційний метод порошку, кристалічна структура, ряд ізоструктурних сполук.

У літературі [1, 2] є відомості про існування 23 тетрарних сполук зі структурою типу  $Y_3NiAl_3Ge_2$  [3]:  $R_3FeAl_3Ge_2$  ( $R = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ),  $Er_3TAl_3Ge_2$  ( $T = Co, Ni$ ),  $Yb_3AuIn_3Ge_2$ ,  $R_3SiMn_3Ga_2$  ( $R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) та  $U_3NiAl_3Ru_2$ . У структурах цих сполук усі атоми розміщені впорядковано. Як бачимо з табл. 1, у випадку сполук  $R_3FeAl_3Ge_2$ ,  $Er_3TAl_3Ge_2$  та  $Yb_3AuIn_3Ge_2$  простежується аналогічний до прототипу розподіл атомів за правильними системами точок просторової групи  $P-62m$ : положення  $3f$  зайнято атомами  $f$ -елементів, положення  $1a$  – атомами  $d$ -елементів, положення  $3g$  – атомами  $p$ -елементів (група III) та положення  $2d$  – атомами  $p$ -елементів (група IV). У випадку сполук  $R_3SiMn_3Ga_2$  та  $U_3NiAl_3Ru_2$  реалізується дещо відмінний розподіл атомів.

Таблиця 1

Розподіл атомів за правильними системами точок просторової групи  $P-62m$  в ізоструктурних сполуках

ПСТ	$Y_3NiAl_3Ge_2$ [3]	$R_3FeAl_3Ge_2$ [2]	$Er_3TAl_3Ge_2$ [4–6]	$Yb_3AuIn_3Ge_2$ [7]	$R_3SiMn_3Ga_2$ [8,9]	$U_3NiAl_3Ru_2$ [10]
$3g$	Al	Al	Al	In	Mn	Al
$3f$	Y	Sm–Lu	Er	Yb	Y, Gd–Tm, Lu	U
$2d$	Ge	Ge	Ge	Ge	Ga	Ru
$1a$	Ni	Fe	Fe, Co, Ni	Au	Si	Ni

Для досліджень синтезовано десять зразків складу  $R_3NiAl_3Ge_2$  ( $R = Y, Sm-Lu$ ) сплавленням чистих металів (вміст основного компонента, мас. %:  $Y \geq 99,76$ ,  $Sm \geq 99,83$ ,  $Gd \geq 99,86$ ,  $Tb \geq 99,83$ ,  $Dy \geq 99,83$ ,  $Ho \geq 99,83$ ,  $Er \geq 99,83$ ,  $Tm \geq 99,82$ ,  $Yb \geq 99,82$ ,  $Lu \geq 99,83$ ,  $Ni \geq 99,99$ ,  $Al \geq 99,998$  та  $Ge 99,999$ ) в атмосфері аргону на водоохолоджуваному мідному поді електродугової печі з вольфрамовим електродом. Для очищення аргону як гетер використано пористий титан. Сплави гомогенізовано у вакуумованих кварцових ампулах при  $600^\circ C$  упродовж 1800 год, після чого загартовано в холодній воді. Зразки перевірено на втрату маси, яка в середньому не перевищувала 1%. Для зразків знято масиви рентгенівських порошкових дифракційних даних на дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміння  $Fe K\alpha$ ) та STOE Stadi P (проміння  $Cu K\alpha_1$ ). Параметри кристалічної структури уточнено методом Рітвельда з використанням програми DBWS-9807 [11]. Сплави є однофазні та містять сполуки  $R_3NiAl_3Ge_2$ . Підтверджено існування двох відомих сполук ( $R = Y, Er$ ) та встановлено утворення восьми нових інтерметалідів ( $R = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu$ ). Їхня кристалічна структура належить до типу  $Y_3NiAl_3Ge_2$ .

У табл. 2 наведено параметри елементарних комірок ізоструктурних сполук  $R_3NiAl_3Ge_2$ . Визначені нами параметри комірок для сполук  $Y_3NiAl_3Ge_2$  та  $Er_3NiAl_3Ge_2$  добре узгоджуються з літературними відомостями. Параметри елементарних комірок для ізоструктурних сполук закономірно зменшуються зі збільшенням порядкового номера рідкісноземельного металу в разі переходу від Sm до Lu (виняток – сполука з Yb) (рис. 1). Параметри елементарної комірки сполуки з Yb не вкладаються в загальну закономірність, що можна пояснити валентним станом Yb(II). Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних і результати уточнення кристалічної структури тетравної сполуки  $Gd_3NiAl_3Ge_2$  наведено в табл. 3, експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми відповідного зразка зображено на рис. 2.

Таблиця 2

Параметри елементарних комірок сполук  $R_3NiAl_3Ge_2$   
(структурний тип  $Y_3NiAl_3Ge_2$ ,  $hP9$ ,  $P-62m$ )

Сполука	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$Y_3NiAl_3Ge_2$	6,9363(4)	4,1650(4)	173,54(2)
$Y_3NiAl_3Ge_2$ [3]	6,9481	4,1565	173,78
$Sm_3NiAl_3Ge_2$	7,0299(3)	4,2366(2)	181,32(1)
$Gd_3NiAl_3Ge_2$	6,9807(1)	4,20257(8)	177,354(6)
$Tb_3NiAl_3Ge_2$	6,9435(3)	4,1790(2)	174,49(1)
$Dy_3NiAl_3Ge_2$	6,9162(3)	4,1599(3)	172,32(2)
$Ho_3NiAl_3Ge_2$	6,8924(4)	4,1445(3)	170,51(2)
$Er_3NiAl_3Ge_2$	6,8670(3)	4,1311(3)	168,71(2)
$Er_3NiAl_3Ge_2$ [6]	6,86671	4,13033	168,66
$Tm_3NiAl_3Ge_2$	6,8381(6)	4,1130(4)	166,56(3)
$Yb_3NiAl_3Ge_2$	6,8459(6)	4,1416(6)	168,10(3)
$Lu_3NiAl_3Ge_2$	6,7911(7)	4,1019(6)	163,83(3)

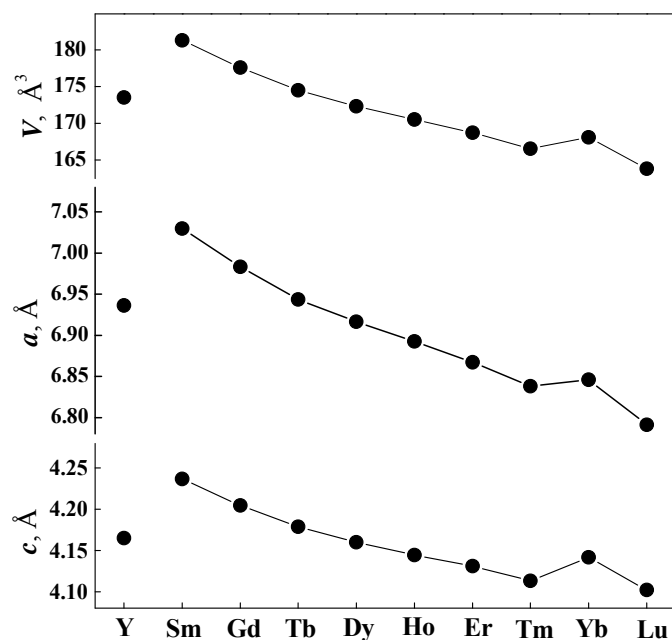


Рис. 1. Залежність параметрів елементарних комірок сполук  $R_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  від рідкісноземельного металу.

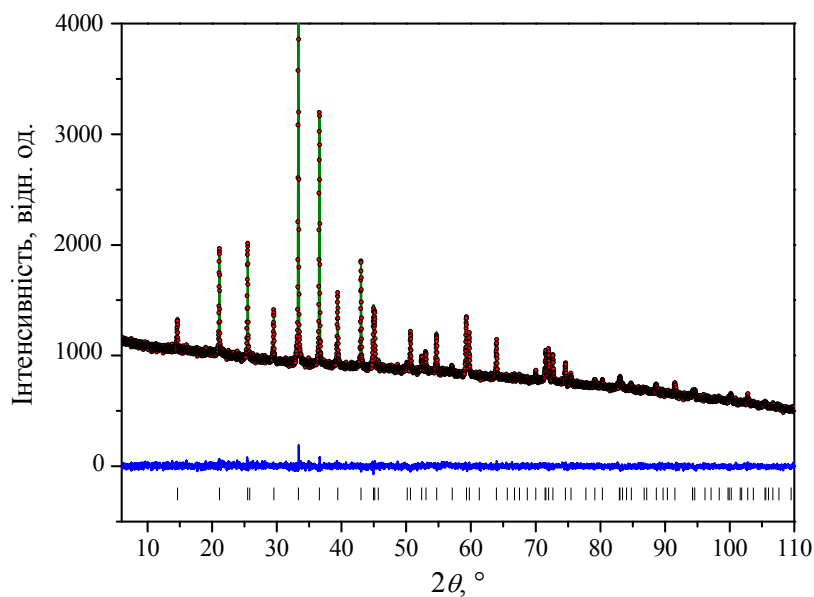


Рис. 2. Експериментальна, розрахована та різницєва дифрактограми зразка  $\text{Gd}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  (проміння  $\text{Cu K}\alpha_1$ ).

Таблиця 3

Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних і результати уточнення кристалічної структури сполуки  $Gd_3NiAl_3Ge_2$ 

Структурний тип	$Y_3NiAl_3Ge_2$
Символ Пірсона	$hP9$
Просторова група	$P-62m$
Параметри елементарної комірки	$a, \text{Å}$
	6,9807(1) 4,20257(8)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	177,354(6)
Кількість формульних одиниць $Z$	1
Густина $D_x, \text{г·см}^{-3}$	7,083
Дифрактометр	STOE Stadi P
Проміння	Cu $K\alpha_1$
Метод сканування	$\theta/2\theta$
Інтервал $2\theta, ^\circ$	6-110,61
Крок сканування, $^\circ$	0,015
Час сканування в точці, с	250
Нульове значення $2\theta, ^\circ$	0,002(1)
Параметри ширини піків $U, V, W$	0,052(4), -0,021(4), 0,0188(8)
Параметр змішування $\eta$	0,624(8)
Параметр асиметрії піків $C_M$	-0,115(7)
Параметр текстури $G$ [напрямі]	0,899(1) [001]
Кількість відбить	67
Кількість уточнених параметрів	16
Фактори достовірності $R_B, R_p, R_{wp}$	0,0662, 0,0135, 0,0169
Фактор добротності $S$	0,49

Структурний тип  $Y_3NiAl_3Ge_2$  має впорядковане розташування всіх атомів і кожен сорт атома займає лише одну правильну систему точок просторової групи  $P-62m$ . У табл. 4 наведено координати й ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки  $Gd_3NiAl_3Ge_2$ . Міжатомні віддалі наведено у табл. 5; вони добре узгоджуються із сумою радіусів відповідних атомів [12]. Для атомів меншого розміру (Ni та Ge) характерне тригонально-призматичне оточення з додатковими атомами навпроти всіх бокових граней призм:  $NiAl_6Gd_3$  та  $GeAl_3Gd_6$ . Координаційним многогранником атома Al є кубооктаедр  $AlNi_2Al_2Ge_2Gd_6$ , а атома Gd – пентагональна призма з п'ятьма додатковими атомами навпроти бокових граней призми  $GdNiGe_4Al_6Gd_4$ .

Таблиця 4

Координати та параметри зміщення атомів у структурі сполуки  $Gd_3NiAl_3Ge_2$ 

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	$B_{130}, \text{Å}^2$
Gd	$3f$	0,5959(2)	0	0	1,02(4)
Ni	$1a$	0	0	0	1,45(16)
Al	$3g$	0,2225(9)	0	$\frac{1}{2}$	1,88(18)
Ge	$2d$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	0,94(11)

Таблиця 5

Міжатомні віддалі в структурі сполуки  $Gd_3NiAl_3Ge_2$ 

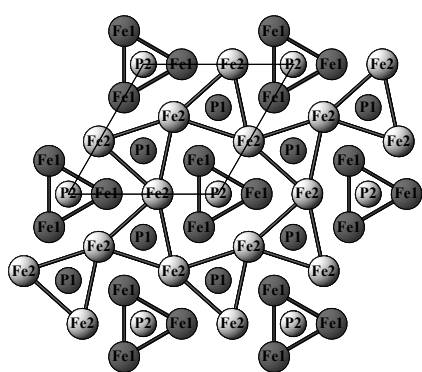
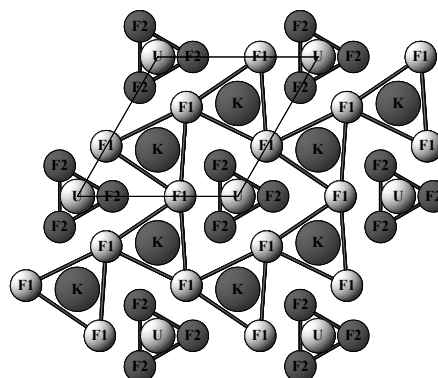
Атоми		$\delta$ , Å	Атоми		$\delta$ , Å
Gd	-1 Ni	2,821(1)	Al	-2 Ni	2,613(4)
	-4 Ge	2,987(1)		-2 Al	2,690(8)
	-4 Al	3,226(4)		-2 Ge	2,795(4)
	-2 Al	3,348(5)		-4 Gd	3,226(4)
	-4 Gd	3,678(1)		-2 Gd	3,348(5)
Ni	-6 Al	2,613(4)	Ge	-3 Al	2,795(4)
	-3 Gd	2,821(1)		-6 Gd	2,987(1)

Гексагональний структурний тип  $Y_3NiAl_3Ge_2$  ( $Z = 1$ ) є тетрарним варіантом заміщення бінарного типу  $Fe_2P$  ( $Z = 3$ ) [13] і тернарних типів  $\beta_1-K_2UF_6$  [14],  $Lu_3CoGa_5$  [15],  $Zr_3Cu_4Si_2$  [16] та  $ZrNiAl$  [17] (табл. 6). Структури цих типів зображено за допомогою програми ATOMS [18] на рис. 3. Структура  $Y_3NiAl_3Ge_2$  є єдиною можливою тетрарною похідною структури типу  $Fe_2P$ , тоді як тернарних похідних може бути шість завдяки різній комбінації заповнення правильних систем точок одним елементом:  $3g + 3f$ ,  $3g + 2d$ ,  $3g + 1a$ ,  $3f + 2d$ ,  $3f + 1a$ ,  $2d + 1a$ . Чотири з цих комбінацій реалізуються у тернарних типах  $\beta_1-K_2UF_6$ ,  $Lu_3CoGa_5$ ,  $Zr_3Cu_4Si_2$  та  $ZrNiAl$ . Сьогодні структури, в яких би реалізувалася четверта та п'ята комбінації, ще невідомі (рис. 4). Максимальна кількість представників простежується для тернарного типу  $ZrNiAl$  – 553 сполуки [1], трохи менша кількість представників – 115 – є в типу  $\beta_1-K_2UF_6$ , тоді як ізоструктурними до  $Zr_3Cu_4Si_2$  та  $Lu_3CoGa_5$  є лише три та дві сполуки, відповідно.

Таблиця 6

Тернарні та тетрарна похідні бінарного структурного типу  $Fe_2P$ 

ПСТ	$Fe_2P$	$\beta_1-K_2UF_6$	$Lu_3CoGa_5$	$Zr_3Cu_4Si_2$	$ZrNiAl$	$Y_3NiAl_3Ge_2$
3g	Fe1	F2	Ga1	Cu1	Al	Al
3f	Fe2	F1	Lu	Zr	Zr	Y
2d	P1	K	Ga2	Si	Ni1	Ge
1a	P2	U	Co	Cu2	Ni2	Ni

 $Fe_2P$  $\beta_1-K_2UF_6$

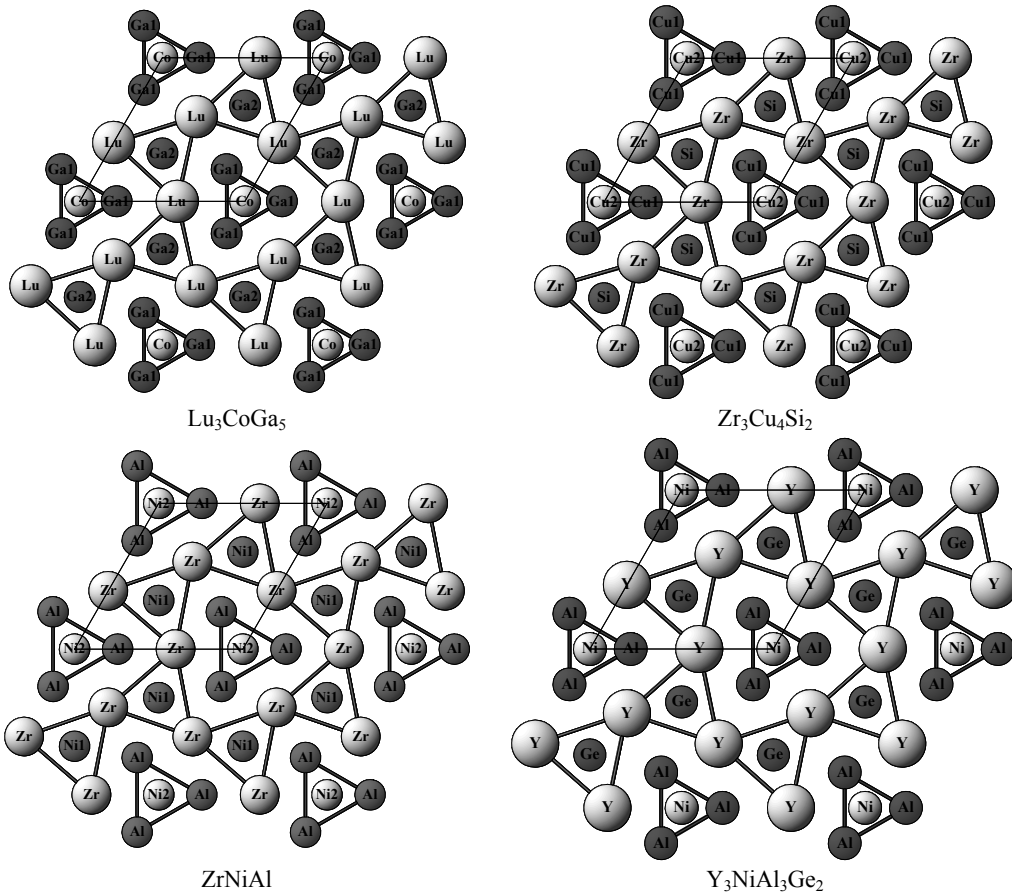


Рис. 3. Укладка тригональних призм у структурах близькоспоріднених типів.

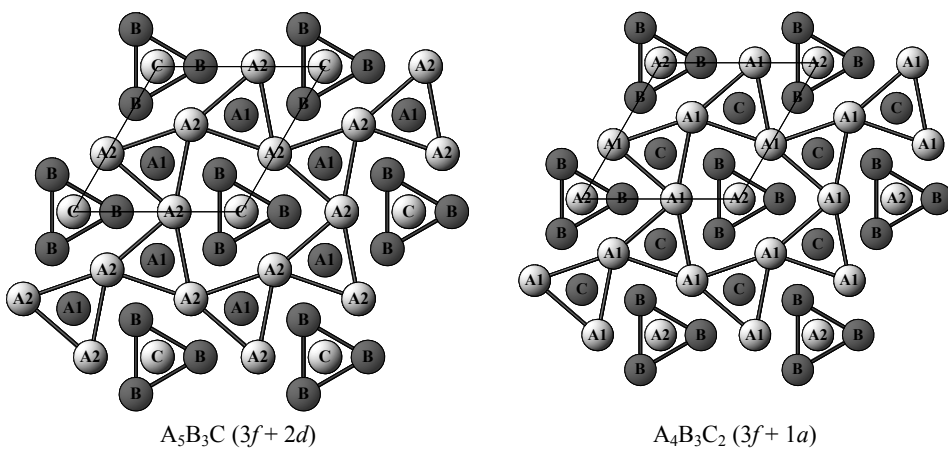


Рис. 4. Укладка тригональних призм у гіпотетичних структурах.

Як бачимо з рис. 3, у всіх структурах можна виділити центровані тригональні призми, дві третини з яких з'єднані боковими ребрами та основами призм і утворюють каркас з “гексагональними трубками”, у центрах яких містяться ізольовані колони тригональних призм, що мають спільні основи. У структурі  $\text{Fe}_2\text{P}$  усі тригональні призми побудовані з атомів Fe та центровані атомами P. У випадку структур  $\text{Lu}_3\text{CoGa}_5$ ,  $\text{Zr}_3\text{Cu}_4\text{Si}$ ,  $\text{ZrNiAl}$  та  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  у вершинах тригональних призм каркасу розміщені атоми великого розміру Lu, Zr або Y ( $r_{\text{Lu}} = 1,734 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Zr}} = 1,602 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Y}} = 1,801 \text{ \AA}$ ), тоді як атоми дещо меншого розміру Ga, Cu або Al ( $r_{\text{Ga}} = 1,411 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Cu}} = 1,278 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Al}} = 1,432 \text{ \AA}$ ) утворюють тригональні призми колон. Зазначимо, що радіус атома, який перебуває в центрі призми Co, Ga, Si, Ni, або Ge ( $r_{\text{Co}} = 1,252 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Si}} = 1,319 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ni}} = 1,246 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ge}} = 1,369 \text{ \AA}$ ), є меншим від радіуса атома, що є у вершинах призми, за винятком призми складу  $\text{Cu}_6$  у структурі  $\text{Zr}_3\text{Cu}_4\text{Si}$ , у центрі якої міститься атом того самого елемента – Cu. У структурі  $\beta_1\text{-K}_2\text{UF}_6$ , імовірно, переважає іонна взаємодія, усі тригональні призми побудовані з аніонів  $\text{F}^-$  та центровані катіонами  $\text{K}^+$  або  $\text{U}^{4+}$ .

Структурний тип  $\text{Fe}_2\text{P}$  може мати ще шість бінарних варіантів з іншим розподілом атомів за правильними системами точок. Сьогодні відомий лише один з них –  $\text{Lu}_8\text{Te}$  [19]. Атоми Lu займають три положення (3g, 3f, 2d), а атоми Te – одне положення (1a).

1. Villars P., Cenzual K. (Eds.) Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Materials Park: ASM International (OH), Release 2014/15.
2. Семусьо Н., Луцишин Ю., Пукас С. та ін. Нові представники структурного типу  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2014. Вип. 55. С. 135–141.
3. Zhao J. T., Parthé E.  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$ , a quaternary substitution variant of the hexagonal  $\text{Fe}_2\text{P}$  type // Acta Crystallogr. C. 1990. Vol. 46. P. 2273–2276.
4. Демченко Г., Демченко П. Нові алюмогерманіди ербію та заліза // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2010. Вип. 51. С. 45–51.
5. Демченко Г., Кончик І., Демченко П. та ін. Система Er–Co–Al–Ge в області 10–40 ат. % Er // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2009. Вип. 50. С. 50–58.
6. Демченко Г., Демченко П., Гладшевецький Р. Рентгенівське дослідження сплавів системи Er–Ni–Al–Ge // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2008. Вип. 49. С. 103–109.
7. Chondroudi M., Peter S. C., Malliakas C. D. et al.  $\text{Yb}_3\text{AuGe}_2\text{In}_3$ : An ordered variant of the  $\text{YbAuIn}$  structure exhibiting mixed-valent Yb behavior // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50. P. 1184–1193.
8. Morozkin A. V., Carvalho L., Nirmala R. et al. Magnetic properties of ZrNiAl-type  $\text{R}_3\text{Mn}_3\text{SiGa}_2$  compounds ( $R = \text{Y, Gd, Tb, Dy and Ho}$ ) // J. Alloys Compd. 2010. Vol. 502. P. 261–269.
9. Morozkin A. V. New  $\text{R}_3\text{Mn}_3\text{Ga}_2\text{Si}$  compounds ( $R = \text{Tb–Tm, Lu}$ ) // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 363. P. L1–L2.
10. Alsmadi A. M., El Khatib S., De Chatel P. F. et al. Magnetic field effects in  $\text{UNi}_{1/3}\text{Ru}_{2/3}\text{Al}$  // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97. 10A919.
11. Young R. A., Sakthivel A., Moss T. S., Paiva-Santos C. O. DBWS-9411 – an upgrade of the DBWS\*. \* programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers // J. Appl. Crystallogr. 1995. Vol. 28. P. 366–367.

12. Teatum E., Gschneidner K., Waber J. Report No. LA-2345, US Department of Commerce, Washington, D.C., 1960.
13. Rundqvist S., Jellinek F. The structures of  $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$  and some related phases // Acta Chem. Scand. 1959. Vol. 13. P. 425–432.
14. Zachariasen W. H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. I. New structure types // Acta Crystallogr. 1948. Vol. 1. P. 265–268.
15. Гладышевский П. Е. Кристаллическая структура соединения  $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{Co}$  // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. кристаллохим. интерметал. соединений. Львов, 1983. С. 48–49.
16. Sprenger H. Die ternären Systeme (Titan, Zirkonium, Hafnium)-Kupfer-Silizium // J. Less-Common Met. 1974. Bd. 34. S. 39–71.
17. Крип'якевич П. І., Марків В. Я., Мельник Е. В. Кристалічні структури сполук  $\text{ZrNiAl}$ ,  $\text{ZrCuGa}$  і їх аналогів // Допов. АН УРСР. Сер. А. 1967. № 8. С. 750–753.
18. Dowty E. ATOMS – A Computer Program for Displaying Atomic Structures. Kingsport (TN), 1999.
19. Chen L., Corbett J. D.  $\text{Lu}_8\text{Te}$  and  $\text{Lu}_7\text{Te}$ . Novel substitutional derivatives of lutetium metal // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 7794–7795.

#### NEW COMPOUNDS WITH THE STRUCTURE TYPE $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$

N. Semuso, Yu. Lutsyshyn, S. Pukas, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: nakonechna\_n@lnu.edu.ua*

A search for quaternary alumogermanides was carried out in the system  $R\text{-Ni-Al-Ge}$ . Ten alloys of nominal composition  $R_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  ( $R = \text{Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ ) were synthesized from high-purity metals by arc-melting and annealed at  $600^\circ\text{C}$  for 1800 h. Phase and structural analyses were performed based on X-ray powder diffraction data. The structural parameters were refined by the Rietveld method.

All of the alloys appeared to be single-phase. The existence of two known (with Y and Er) and eight new (with Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, and Lu) quaternary  $R_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  compounds was established. The compounds are isotypic and their crystal structures belong to the type  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  (Pearson symbol  $hP9$ , space group  $P-62m$ ). As expected, the cell parameters decrease with decreasing radius of the rare-earth metal, from Sm to Lu, with the exception of the Yb-containing compound due to the valence of Yb ( $\text{Yb}^{II}$ ).

The hexagonal structure type  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  ( $Z = 1$ ) is a quaternary variant of the binary type  $\text{Fe}_2\text{P}$  ( $Z = 3$ ) and the ternary types  $\beta_1\text{-K}_2\text{UF}_6$ ,  $\text{Lu}_3\text{CoGa}_5$ ,  $\text{Zr}_3\text{Cu}_4\text{Si}_2$ , and  $\text{ZrNiAl}$ . It belongs to a family of structures with trigonal prismatic coordination of the small atoms (Ni and Ge). The Ni- and Ge-centered trigonal prisms form infinite columns via common triangular faces. The columns of Ge-centered prisms ( $\text{GeY}_6$ ) share prism edges and form a three-dimensional framework with six-membered rings in the (001) plane, whereas the columns of Ni-centered prisms ( $\text{NiAl}_6$ ) are isolated and located in the channels of the framework.

*Key words:* quaternary alumogermanide, X-ray powder diffraction, crystal structure, isotypic compounds.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015  
Прийнята до друку 12.01.2016