

УДК 546.654'86'98

КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ НОВИХ ТЕРНАРНИХ АНТИМОНІДІВ $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0,78}$ та $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$

О. Жак, А. Федина, І. Гладка

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

Рентгеноструктурним методом порошку визначено кристалічну структуру нових тернарних антимонідів лантану і паладію: $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0,78(2)}$ (структурний тип $\text{Ce}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}$, просторова група $Pm-3m$, символ Пірсона $cP33$, $a = 0,84954(2)$ нм, $R_1 = 0,0767$, $R_p = 0,1558$) та $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$ (структурний тип $\text{Ce}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$, просторова група $Smct$, символ Пірсона $oS56$, $a = 1,377772(6)$ нм, $b = 0,80642(3)$ нм, $c = 0,93967(4)$ нм, $R_1 = 0,0674$, $R_p = 0,1410$).

Ключові слова: антимонід, паладій, рідкісноземельний метал, рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура.

Сполуки, які містять рідкісноземельні метали (РЗМ) і p -елементи V групи Періодичної системи, зокрема, фосфор, арсен і стибій, можуть бути перспективними для розробки нових функціональних матеріалів, що є важливою умовою розвитку сучасної науки і техніки. Зауважимо, що аналіз літературних даних свідчить про значні відмінності у будові діаграм фазових рівноваг, складах і структурах тернарних сполук у системах, що містять РЗМ, перехідний метал і фосфор або арсен, та в аналогічних системах зі стибієм, хоча ці елементи належать до однієї групи Періодичної системи і є електронними аналогами. Сплави на основі стибію посідають одне з чільних місць у техніці, транспорті та різних галузях промисловості [1]. Водночас наголосимо, що, незважаючи на велику кількість праць, присвячених вивченню бінарних і тернарних антимонідів РЗМ та перехідних металів, практично недослідженими є системи типу $Ln-Pd-Sb$.

Сьогодні ізотермічний переріз діаграми стану побудовано тільки для системи $Er-Pd-Sb$ [2], решту систем $Ln-Pd-Sb$ вивчали лише з метою пошуку нових тернарних сполук та дослідження їхніх кристалічних структур і деяких фізичних властивостей. Для таких систем характерне утворення помітної кількості тернарних фаз, зокрема у системі $Nd-Pd-Sb$ виявлено чотири тернарних антимоніди [3–5], у системі $Ce-Pd-Sb$ – шість [3, 4], а в системі $Er-Pd-Sb$ – п'ять [2–4]. Найменше тернарних антимонідів РЗМ та паладію відомо у системах з європієм та ітербієм (по два), тулієм і лютецієм (по три) [3, 4, 6].

Діаграму фазових рівноваг системи $La-Pd-Sb$ не побудовано, у цій системі виявлено існування чотирьох тернарних антимонідів: LaPdSb_3 [7], LaPdSb_2 [8], LaPd_2Sb_2 [9] та LaPdSb [10, 11]. Зазначимо, що сполукам LaPdSb_2 та LaPd_2Sb_2 приписують близькоспоріднені структурні типи HfCuSi_2 і CaBe_2Ge_2 з дуже близькими значеннями параметрів тетрагональних комірок. Цікаво, що фази LaPdSb_2 та LaPd_2Sb_2 виявляють надпровідні властивості за температур, нижчих від 2,7 та 1,4 К, відповідно [12, 13]. Сполуці еквімолярного складу LaPdSb приписують

невпорядковану структуру бінарного типу CaIn_2 , причому у жодній з праць [10, 11] не виконано уточнення координат атомів і коефіцієнтів заповнення кристалічних позицій у цій структурі. Кристалічну структуру сполуки з найвищим вмістом стибію LaPdSb_3 уточнено рентгеноструктурним методом монокристала [7] та з'ясовано її ізоструктурність із тернарним антимонідом церію CePdSb_3 [14].

Наша мета – синтез нових тернарних антимонідів у системі La-Pd-Sb і вивчення їхньої кристалічної структури.

Для приготування зразків використовували метали такої чистоти (масові частки основного компонента): лантан (0,995), паладій (0,9999) та стибій монокристалічний (0,9999). Для синтезу зразків шматочки вихідних компонентів, узяті у стехіометричному співвідношенні, сплавляли в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону (гетер Ti/Zr). З метою компенсації втрат легкого стибію під час сплавлення брали його надлишок під час зважування (2–3 мас. %). Для ліпшої гомогенізації зразки перевертали на інший бік і повторно переплавляли. Сплавлені зразки запаювали у вакуумовані кварцові ампули та відпалювали у муфельних печах з автоматичним регулюванням температури при 600 °C не менше 1 000 год, після чого їх гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул. Склад зразків контролювали зважуванням: якщо втрати під час синтезу і відпалу не перевищували 2 %, то склад зразка вважали таким, що збігається зі складом шихти.

Фазовий склад деяких зразків досліджували з використанням сканувальної електронної мікроскопії. Для цього частину зразка заливали у тримачі сплавом Вуда і полірували до блиску (глибина нерівності поверхні – не більше 0,25 мм). Кількісний склад фаз визначали за допомогою електронно-точкового мікроаналізу на растровому електронному мікроскопі (електронний мікроскоп РЕММА-102-02 (Центр низькотемпературних досліджень ЛНУ ім. І. Франка)) методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС). Похибка визначення складу не перевищувала 1,5–2,0 %.

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбиття від полікристалічних зразків для фазового та структурного аналізу отримали, застосовуючи дифрактометр STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором за схемою модифікованої геометрії Гінґе, метод на проходження ($\text{Cu K}_{\alpha 1}$ - випромінювання, увігнутий Ge-монокроматор (111) типу Іоганна, $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів – $6 \leq 2\theta \leq 110$ із кроком $0,015^\circ 2\theta$, крок детектора – $0,480^\circ 2\theta$, час сканування в кроці – 200 с). Рентгенівський профільний аналіз та рентгеноструктурний аналіз виконано за допомогою пакета програм WinCSD [15]. Параметри атомів у кристалічних структурах сполук уточнювали за повнопрофільним алгоритмом Рітвельда [16].

У досліджених зразках уперше виявлено утворення двох нових тернарних антимонідів лантану й паладію $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}$ і $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$ та рентгеноструктурним методом порошку вивчено їхні кристалічні структури.

Відбиття головної фази у зразку вихідного складу $\text{La}_{24,2}\text{Pd}_{72,7}\text{Sb}_{3,1}$ успішно проіндексували в кубічній сингонії з параметром елементарної комірки, наведеним у табл. 1. Порівняння дифрактограми цього зразка з теоретично розрахованою дифрактограмою відомого тернарного антимоніду $\text{Ce}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}$ [17] дало підстави припустити ізоструктурність цих фаз.

Деталі експериментального дослідження структури цієї сполуки наведено в табл. 1, а кінцеві значення координат атомів і параметрів їхнього теплового зміщення в ізотропному наближенні – у табл. 2.

Зазначимо, що під час уточнення параметрів теплового зміщення атомів спершу отримали досить високе значення B для позиції $1a$ (0 0 0), яка заповнена атомами Sb ($B_{\text{изо}} = 3,6 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$), тому ми спробували уточнити коефіцієнт заселеності цієї позиції, унаслідок чого одержали значення, наведене в табл. 2. Як бачимо, позиція $1a$ в цій структурі заповнена атомами Sb лише на 78(2) %, такий результат добре узгоджується з даними ЕДРС аналізу дослідженого зразка (рис. 1). Отже, обчислений склад сполуки описує формула $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0,78(2)}$.

Обчислена й експериментально отримана дифрактограми сполуки $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0,78}$ добре узгоджуються між собою (див. рис. 2), що підтверджує належність структури нової сполуки до типу $\text{Ce}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}$.

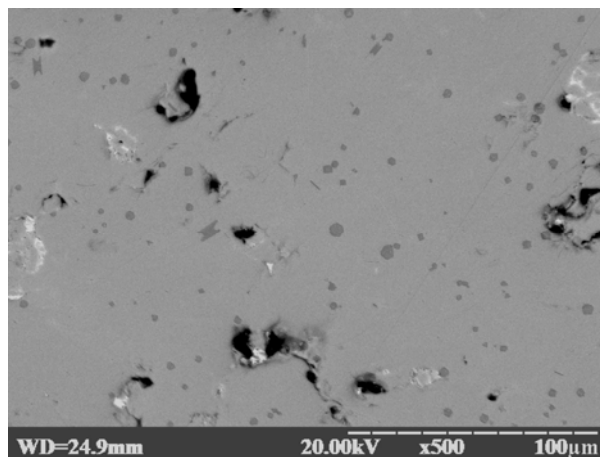


Рис. 1. Мікрофотографія шліфа зразка вихідного складу $\text{La}_{24,2}\text{Pd}_{72,7}\text{Sb}_{3,1}$ (електронний мікроскоп РЕММА-102-02). Співвідношення компонентів (головна фаза)
 $\text{La}:\text{Pd}:\text{Sb} = 3,7 : 72,5 : 3,8$.

Відбиття головної фази у зразку вихідного складу $\text{La}_{14,3}\text{Pd}_{62,3}\text{Sb}_{21,4}$ успішно проіндексували в ромбічній сингонії з параметрами елементарної комірки, наведеними в табл. 1. З літературних даних відомо про існування за близького складу антимоніду церію $\text{Ce}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$ зі структурою власного типу [18], розрахована дифрактограма якого була подібна на отриману нами, що дало підстави припустити ізоструктурність цих фаз. Умови експериментального дослідження структури нової сполуки наведено в табл. 1, кінцеві величини координат атомів й параметрів їхнього теплового зміщення в ізотропному наближенні – у табл. 2. Обчислена й експериментально отримана дифрактограми сполуки $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$ добре узгоджуються між собою (див. рис. 2). Отже, структура нової сполуки належить до типу $\text{Ce}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$ з повністю упорядкованим розташуванням усіх атомів у кристалографічних позиціях.

Таблиця 1

Кристаліграфічні характеристики та умови уточнення структури сполук $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0,78}$ і $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$

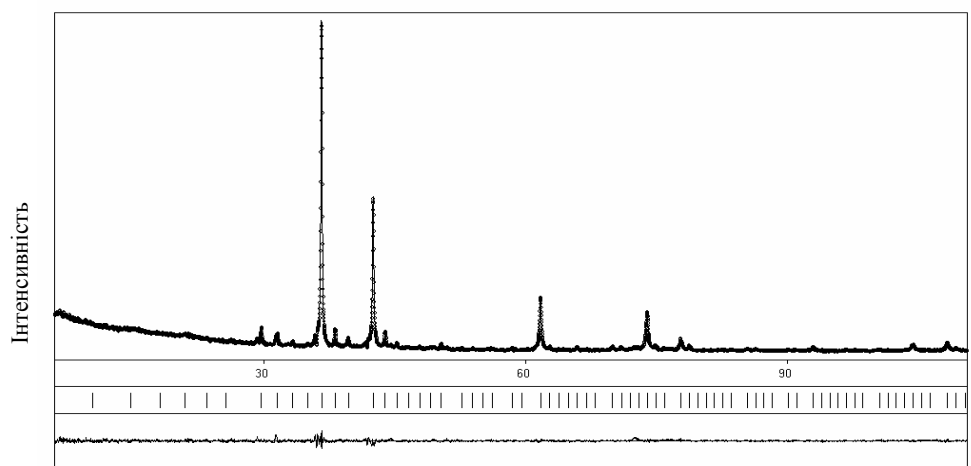
Емпірична формула	$\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0,78(2)}$	$\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$
Структурний тип	$\text{Ce}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}$	$\text{Ce}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$
Просторова група, символ	$Pm-3m, cP33$	$Cmcm, oC56$
Кількість формульних одиниць, Z	1	4
Параметри комірки, a , нм	0,84954(2)	1,377772(6)
b , нм	–	0,80642(3)
c , нм	–	0,93967(4)
Об'єм елементарної комірки, V , Å^3	0,61314(4)	1,0440(1)
Обчислена густина, г/см^3	10,1816(7)	10,183(1)
Абсорбційний коефіцієнт, см^{-1}	2470,37	2444,88
Дифрактометр	STOE STADI P	
Випромінювання і довжина хвилі,	$\text{CuK}_{\alpha 1}, \lambda = 0,154056$	
Спосіб уточнення	Повнопрофільний	
Кількість атомів у комірниці	32,8	56
Кількість позицій	5	7
Кількість параметрів для	11	20
$2\theta_{\text{max}}, (\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$	119,63, 0,561	
Скалярний фактор	0,5067(1)	0,5668(2)
Кінцеві R-фактори: R_i, R_p	0,0767; 0,1558	0,0674; 0,1410

Таблиця 2

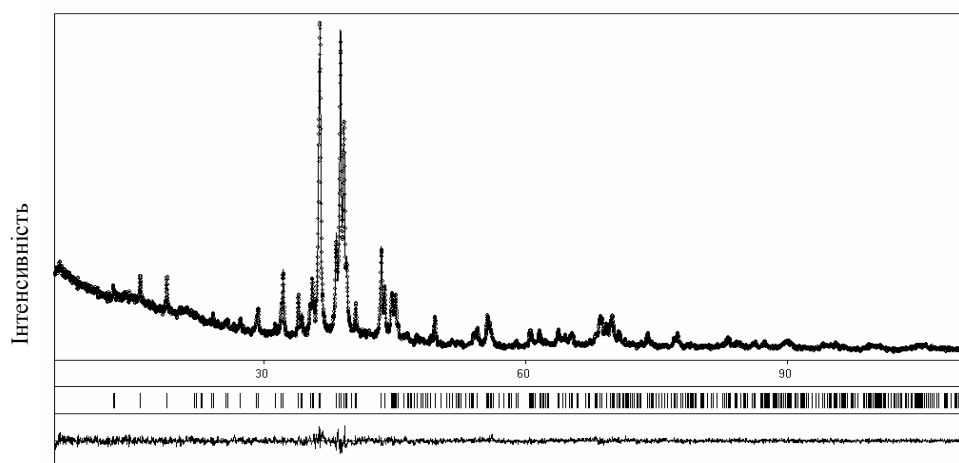
Координати і параметри теплового зміщення атомів у структурах сполук $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0,78}$ і $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$

Атом	Позиція	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}}, \text{нм}^2 \times 10^2$
$\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0,78(2)}$					
La	8g	0,2503(2)	0,2503(2)	0,2503(2)	0,74(5)
Pd1	12h	0,2643(4)	1/2	0	0,91(6)
Pd2	6f	0,2577(6)	1/2	1/2	0,80(8)
Pd3	6e	0,3111(5)	0	0	0,80(10)
Sb*	1a	0	0	0	1,9(3)
$\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$					
La	8g	0,3446(3)	0,3258(6)	1/4	1,13(6)
Pd1	16h	0,1700(2)	0,1706(5)	0,0817(2)	1,14(6)
Pd2	8g	0,0994(3)	0,4587(5)	1/4	1,56(10)
Pd3	8f	0	0,3327(7)	0,5264(3)	0,79(8)
Pd4	4c	0	0,1433(7)	1/4	0,51(13)
Sb1	8e	0,3248(2)	0	0	1,16(7)
Sb2	4a	0	0	0	1,03(13)

* Коефіцієнт заповнення позиції атомами Sb: $G = 78(2)\%$.



2θ, град

a

2θ, град

б

Рис. 2. Експериментальні (точки), розраховані (лінія) дифрактограми сполук $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}$ (*a*) і $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$ (*б*) та різницеві діаграми ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінювання).

Проекцію структури сполуки $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0,78}$ на площину XY та координаційні багатогранники (КБ) атомів зображено на рис. 3. Поліедрами атомів лантану та двох атомів паладію (Pd1 і Pd2) у структурі сполуки є кубооктаедри, відповідно, їхні координаційні числа дорівнюють 12. Атоми Pd3 розташовані у центрах тетрагональних антипризм, утворених атомами лантану і Pd1, з одним додатковим атомом (Sb). Атоми стибію мають октаедричну координацію, їхні КБ утворені лише атомами паладію (Pd3).

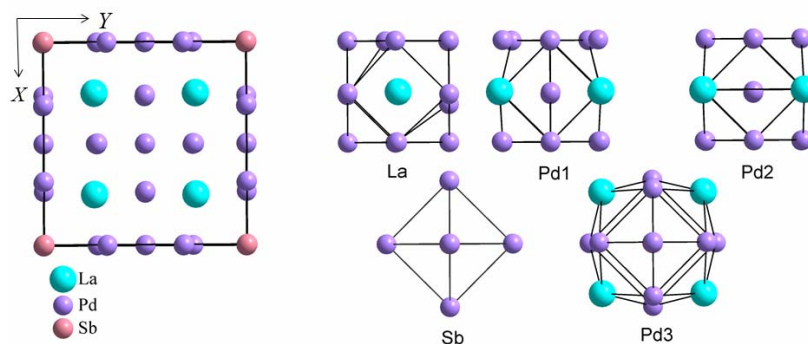


Рис. 3. Проекція структури $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}$ на площину XY та координаційні багатогранники атомів.

Структуру типу $\text{Ce}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}$ автори [17] розглядають як побудовану з деформованих підкомірок структурних типів перовськіту та AuCu_3 . Цю структуру можна також розглядати як наслідок включення атомів Sb у бінарну фазу LnPd_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}$ або La), склад $\text{Ln}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}$ є, очевидно, граничним для тернарної фази. Великі за розміром атоми стибію спричиняють деформацію комірки, тоді як у разі включення у міжвузля фази LnPd_3 (СТ AuCu_3) малих атомів (наприклад, бору) простежується лише розширення комірки [17]. Синтезована нами сполука $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0,78}$ є другим представником зазначеного структурного типу серед рідкісноземельних металів церієвої підгрупи, причому вперше виявлено часткову заселеність позиції $1a$ атомами стибію у цій структурі. Очевидно, цей факт потребує додаткового підтвердження, зокрема, з використанням дифракційних даних за методом монокристала, а також прецизійного дослідження методом електронного точкового мікроаналізу.

Зазначимо, що утворення тернарних фаз складу LnPd_3X_x ($\text{X} = \text{P}, \text{As}; x = 0,14-0,15$) унаслідок включення атомів p -елемента, зокрема фосфору та арсену, у кубічну структуру бінарних фаз LnPd_3 , сьогодні відомо для систем $\{\text{Ce}, \text{Yb}\}\text{-Pd-P}$ [18] та $\text{Er-Pd}\text{-}\{\text{P}, \text{As}\}$ [19], причому автор [18] стверджує, що фаза $\text{YbPd}_3\text{P}_{0,14}$ є індивідуальною сполукою, а не твердим розчином на основі сполуки YbPd_3 .

Проекцію структури сполуки $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$ на площину XZ та багатогранники атомів показано на рис. 4. Поліедри атомів лантану у цій структурі – це гексагональні призми, утворені атомами Pd і Sb , з п'ятьма додатковими атомами паладію, відповідно, КЧ становить 17. Координаційні числа атомів Pd1 , Pd2 і Pd4 , а також обох атомів стибію дорівнюють 12, а багатогранник атома Pd3 – це 13-вершинник, який можна отримати з 14-вершинника Франка-Каспера [20] вилученням однієї з вершин. Ікосаедрична координація притаманна атомам Sb2 , Pd2 і Pd4 .

Структура фази $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$ (тип $\text{Ce}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$) утворена внаслідок заповнення атомами паладію кристалографічних позицій атомів галію та атомами стибію – позицій атомів кобальту у структурі типу $\text{Y}_2\text{Co}_3\text{Ga}_9$, відповідно, формуючи таким способом антитип до галіду $\text{Y}_2\text{Co}_3\text{Ga}_9$, тоді як найбільші за розміром атоми РЗМ заповнюють позиції атомів ітрію.

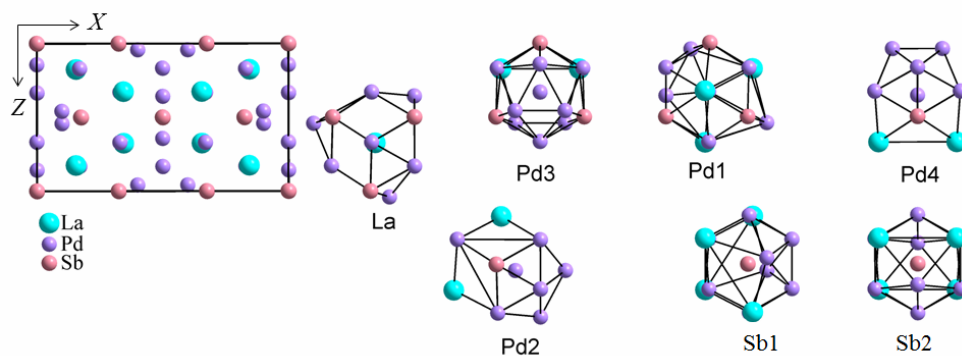


Рис. 4. Проекція структури $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$ на площину XZ та координаційні багатогранники атомів.

Міжатомні віддалі у структурах синтезованих сполук (табл. 3) загалом добре узгоджуються з відповідними сумами атомних радіусів чистих компонентів: $r_{\text{La}} = 0,1870$ нм, $r_{\text{Pd}} = 0,1376$ нм, $r_{\text{Sb}} = 0,141$ нм [21]. У структурі нової сполуки $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0,78}$ (СТ $\text{Ce}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}$) найбільше скорочення віддалей простежується між атомами лантану і паладію, проте воно не перевищує 7,6 % від суми металевих радіусів (для КЧ 12) атомів La і Pd, натомість у структурі нового антимоніду $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$ (СТ $\text{Ce}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$) найкоротшими є віддалі між атомами Pd4 і Sb1 та Pd2 і Sb1, скорочення становить, відповідно, 6 і 7 % від суми радіусів атомів паладію і стибію. Усе це свідчить про переважний внесок металевого типу зв'язку в досліджених сполуках.

Синтезовані нами нові тернарні антимоніди лантану і паладію є новими представниками структурних типів $\text{Ce}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}$ та $\text{Ce}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$ (антитип до $\text{Y}_2\text{Co}_3\text{Ga}_9$), тому можна прогнозувати утворення ізоструктурних фаз з іншими РЗМ церієвої підгрупи.

Таблиця 3

Міжатомні віддалі δ та координаційні числа (КЧ) атомів у структурах сполук $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0,78}$ і $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$

Атоми	δ , нм	КЧ	Атоми	δ , нм	КЧ
$\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0,78}$					
La – 3Pd2	0,3000(1)	12	Pd2 – 4Pd2	0,2912(5)	12
6Pd1	0,3006(1)		4Pd1	0,2967(4)	
3Pd3	0,3205(5)		4La	0,3000(1)	
Pd1 – 2Pd3	0,2760(4)	12	Pd3 – 1Sb	0,2643(4)	9
2Pd1	0,2832(3)		4Pd1	0,2760(4)	
2Pd2	0,2976(4)		4La	0,3052(2)	
4La	0,3006(1)		Sb – 6Pd3	0,2643(4)	6
2Pd3	0,3175(3)				

Продовження таблиці 3

АТОМИ	δ , нм	КЧ	АТОМИ	δ , нм	КЧ
La₂Pd₉Sb₃					
La – 1Pd2	0,3059(6)	17	Pd2-1La	0,3059(6)	12
2Pd1	0,3124(2)		2Pd3	0,3107(4)	
2Pd1	0,3139(5)		1La	0,3544(5)	
2Pd1	0,3205(5)		Pd3 – 1Sb2	0,2694(6)	13
2Pd3	0,3261(4)		1Pd3	0,2744(8)	
1Pd4	0,3338(6)		2Sb1	0,2777(4)	
2Sb2	0,3475(3)		2Pd1	0,2868(4)	
2Sb1	0,3535(3)		1Pd4	0,3013(5)	
1Pd2	0,3544(5)		2Pd2	0,3020(5)	
2Sb1	0,3597(4)		2Pd2	0,3107(4)	
Pd1 – 1Sb1	0,2652(4)	12	2La	0,3261(4)	
1Sb1	0,2766(4)		Pd4 – 2Sb2	0,2618(3)	
1Sb2	0,2822(3)		4Pd1	0,2834(3)	12
1Pd4	0,2834(3)		2Pd2	0,2889(7)	
1Pd3	0,2868(4)		2Pd3	0,3013(5)	
1Pd2	0,2973(5)		2La	0,3338(6)	
1Pd1	0,2977(5)		Sb1 – 2Pd2	0,2592(2)	12
1La	0,3124(2)		2Pd1	0,2652(4)	
1La	0,3139(5)		2Pd1	0,2766(4)	
1Pd1	0,3151(5)		2Pd3	0,2777(4)	
1Pd1	0,3162(3)	2La	0,3535(3)		
1La	0,3205(5)	2La	0,3597(4)		
Pd2 – 2Sb1	0,2592(2)	12	Sb2 – 2Pd4	0,2618(3)	12
1Pd2	0,2740(5)		2Pd3	0,2694(6)	
1Pd4	0,2889(7)		4Pd1	0,2822(3)	
2Pd1	0,2973(5)		4La	0,3475(3)	
2Pd3	0,3020(5)				

Автори вдячні ст. наук. співроб. П. Демченку (міжфакультетська науково-навчальна лабораторія рентгеноструктурного аналізу Львівського національного університету ім. Івана Франка) за допомогу в отриманні дифрактограм зразків та ст. наук. співроб. Р. Серкізу. (Центр низькотемпературних досліджень Львівського національного університету ім. Івана Франка) за дослідження фазового складу зразків на електронному мікроскопі.

1. Кост М. Е. Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фториды, пниктиды, халькогениды, псевдогалогениды. М.: Наука, 1983. 272 с.

2. *Зелінська М. В.* Синтез, кристалічна структура та властивості тернарних пніктидів у системах $\text{Er}-\{\text{Ni}, \text{Pd}\}-\{\text{P}, \text{As}, \text{Sb}\}$ та споріднених з ними: автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2007. 20 с.
3. *Villars P.* Pearson's Handbook Desk Edition, Crystallographic Data for Intermetallic Phases. ASM International, Materials Park (OH 44073). 1997. Vol. 1–2.
4. *Sologub O. L., Salamakha P. S.* Rare Earth – Antimony Systems // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth / Ed. by K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky. Elsevier Science B. V. 2003. Vol. 33. P. 35–146.
5. *Zhak O., Oryshchyn S., Malanyak Kh.* et al. Crystal structure of neodymium palladium antimonide $\text{NdPd}_{0.85}\text{Sb}_2$ // *Z. Kristallogr. NCS.* 2012. Vol. 227. P. 287–288.
6. *Жак О., Гладка І.* Кристалічна структура нових антимоїдів LuPdSb і LuPd_2Sb // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2015. Вип. 56. Ч. 1. С. 102–108.
7. *Thomas E. L., Gautreaux D. P., Chan J. Y.* The layered intermetallic compound LaPdSb_3 // *Acta Cryst. Sect. E.* 2006. Vol. E62. P. i96–i98.
8. *Sologub O., Hiebl K., Rogl P.* et al. On the crystal structure and magnetic properties of the ternary rare earth compounds RETSb_2 with $\text{RE} =$ rare earth and $\text{T} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Cu}$ and Au // *J. Alloys Compd.* 1994. Vol. 210. P. 153–157.
9. *Hoffman W. K., Jeitschko W.* Ternäre Palladiumpnictide der Erdalkali- und Seltenen Erdmetalle mit ThCr_2Si_2 - und CaBe_2Ge_2 -Struktur // *Monatsh. Chem.* 1985. Vol. 116. P. 569–580.
10. *Marazza R., Rossi D., Ferro R.* CaIn_2 -type and MgAgAs -type RESbPd compounds ($\text{RE} =$ rare earth element) // *J. Less-Common Met.* 1980. Vol. 75. P. P25–P28.
11. *Malik S. K., Adroja D. T.* Magnetic behaviour of RPdSb ($\text{R} =$ rare earth) compounds // *J. Magn. Magn. Mater.* 1991. Vol. 102. Is. 1–2. P. 42–46.
12. *Muro Y., Takeda N., Ishikawa M.* Magnetic and transport properties of dense Kondo systems, CeTSb_2 ($\text{T} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pd}$ and Ag) // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 257. P. 23–29.
13. *Ganesanpotti S., Yajima T., Tohyama T.* et al. LaPd_2Sb_2 : A pnictide superconductor with CaBe_2Ge_2 type structure // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 583. P. 151–154.
14. *Thamizhavel A., Nakashima H., Shiromoto T.* et al. Magnetic properties of an antiferromagnet CePdSb_3 // *J. Phys. Soc. Japan.* 2005. Vol. 74. N. 9. P. 2617–2621.
15. *Akselrud L., Grin Yu., Pecharsky V.* et al. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // *Materials Science Forum, Proceedings of the Second European Powder Diffraction Conference (EPDIC 2), Enschede, The Netherlands, Trans. Tech. Pub.* 1993. Pt. 1. P. 335–340.
16. *Masciocchi N.* The contribution of powder diffraction methods to structural crystallography: Rietveld and ab-initio techniques // *The Rigaku J.* 1997. Vol. 14. N. 2. P. 9–16.
17. *Gordon R. A.* Crystal structure and magnetic susceptibility of $\text{Ce}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}$ // *Z. Naturforsch. B. Anorg. Chem.* 1996. Vol. 51. P. 52–56.
18. *Gordon R. A.* Crystal structure, electric and magnetic behaviour of $\text{Ce}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$ // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. Vol. 92. N. 12. P. 2167–2171.
19. *Будник С. Л.* Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук в системах $\{\text{Ce}, \text{Yb}\}-\{\text{Co}, \text{Ni}\}-\text{P}$ та деяких споріднених: автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2002. 18 с.
20. *Пирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. Ч. 1.
21. *Wiberg N.* Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin: Walter de Gruyter, 1995. P. 1838–1841.

CRYSTAL STRUCTURES OF THE NEW TERNARY COMPOUNDS

 $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0.78}$ AND $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$

O. Zhak, A. Fedyna, I. Hladka

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: olgzhak@yahoo.com

The crystal structures of the new ternary lanthanum and palladium antimonides have been studied using powder X-ray diffraction data: $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0.78(2)}$ ($\text{Ce}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}$ type structure, space group $Pm\bar{3}m$, $a = 0.84954(2)$ nm, $R_1 = 0.0767$, $R_p = 0.1558$), and $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$ ($\text{Ce}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$ type structure, space group $Cmcm$, $a = 1.377772(6)$ nm, $b = 0.80642(3)$ nm, $c = 0.93967(4)$ nm, $R_1 = 0.0674$, $R_p = 0.1410$).

Samples for investigation have been prepared by arc melting of constituents (lanthanum 99.5 wt%, palladium and antimony 99.99 wt% of purity) with the next heat treatment at 600 °C during 1000 hours. All samples have been studied by X-ray phase and structural analysis using STOE STADI P diffractometer (Cu $K_{\alpha 1}$ -radiation). Phase composition of the some samples has been also determined from energy dispersive X-ray spectroscopy using electronic microscope REMMA-102-02. For all calculations WinCSD software has been used.

For the $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0.78(2)}$ the same atomic distribution as in the earlier reported $\text{Ce}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}$ crystal structure has been obtained, and only the partial occupation of the $1a$ (0 0 0) position by the antimony atoms has been observed (occupation parameter $G = 0.78(2)$). Calculated composition of the new compound is in the good agreement with the EDX data of the respective bulk sample.

The structure of the $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0.78}$ is the second representative of the $\text{Ce}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}$ type which being composed of distorted perovskite and AuCu_3 subcells. The large size of the Sb atom is presumed to be driving the distortion since only an expansion of the lattice has been observed when a small atoms such as B, for example, occupies the body-centered interstitial site in the binary phase LnPd_3 , where $\text{Ln} = \text{La}$ or Ce .

In the structure of the $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$ antimonide ($\text{Ce}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$ type) palladium atoms occupy the crystallographic positions of the gallium atoms whereas antimony atoms occupy the respective positions of the cobalt atoms in the structure of the $\text{Y}_2\text{Co}_3\text{Ga}_9$ type being formed the anti-type to the ternary gallide $\text{Y}_2\text{Co}_3\text{Ga}_9$. At the same time the largest rare earth atoms occupy the position of the yttrium ones.

Interatomic distances in the structures of new antimonides are nearly the same as the respective sums of the atomic radii of the pure components indicating predominantly the metallic type of bonding. For the $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0.78}$ structure the shortest distance has been observed between the lanthanum and palladium (Pd1 and Pd3) atoms, but it does not exceed 7.6 % of the sum of La and Pd metal atoms radii. The shortest distances in the structure of $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$ are between the palladium and antimony atoms: Pd3–Sb2 and Pd4–Sb2, reduction of distances doesn't exceed 7 % of the atomic radii sum.

The ternary antimonides $\text{La}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}_{0.78}$ and $\text{La}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$ are the new members of the series of the isotopic compounds $\text{Ln}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}$ ($\text{Ce}_8\text{Pd}_{24}\text{Sb}$ type) and $\text{Ln}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$ ($\text{Ce}_2\text{Pd}_9\text{Sb}_3$ type) formed by the light rare earth metals with palladium and antimony.

Key words: antimonide, palladium, rare earth metal, X-ray structure analysis, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 28.10.2015

Прийнята до друку 12.01.2016