

УДК 54-19:669.018+548.736

НОВІ ПРЕДСТАВНИКИ ПОХІДНИХ СТРУКТУРНОГО ТИПУ NaZn_{13}

П. Демченко

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mai: demchenko@lnu.edu.ua

Методом рентгеноструктурного аналізу визначено кристалічну структуру сполук $\text{YNi}_{6,13(2)}\text{Si}_{6,04(2)}$ (структурний тип (СТ) $\text{SrNi}_{9-x}\text{Si}_{4+x}$, $Z = 4$, $tP56-3,35$, $P4/nbm$, $a = 0,776815(2)$, $c = 1,112138(4)$ нм, $R_1 = 0,0257$), $\text{CeNi}_{8,1}\text{Ga}_{4,9}$ та $\text{CeNi}_{7,2}\text{Ga}_{5,8}$ (СТ LaNi_7In_6 , $Z = 4$, $oI56$, $Ibam$, $a = 0,783222(15)$, $b = 0,829563(17)$, $c = 1,18169(2)$ нм, $R_1 = 0,0656$ для $\text{CeNi}_{8,1}\text{Ga}_{4,9}$ та $a = 0,777668(8)$, $b = 0,844999(10)$, $c = 1,189843(13)$ нм, $R_1 = 0,0475$ для $\text{CeNi}_{7,1(6)}\text{Ga}_{5,89(6)}$), $\text{PrNi}_{6,5}\text{Ga}_{6,5}$ (власний СТ, $Z = 8$, $oF112$, $Fmmm - o^2n^2m^2fba$, $a = 1,144006(13)$, $b = 1,170316(15)$, $c = 1,184749(14)$ нм, $R_1 = 0,0477$) та ізоструктурної фази $\text{CeNi}_{6,25}\text{Ga}_{6,75}$ ($a = 1,153021(17)$, $b = 1,174135(18)$, $c = 1,181275(17)$ нм, $R_1 = 0,0345$). Виконано кристалохімічний аналіз нових представників родини СТ NaZn_{13} .

Ключові слова: інтерметалічні сполуки, рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура, структурний тип, похідні NaZn_{13} .

Дослідження взаємодії елементів у трикомпонентних системах інтенсивно розпочалося у другій половині ХХ ст. Сьогодні ступінь вивченості потрібних систем металів та напівметалів – близько 15 % [1]. З погляду хімії особливий інтерес становлять системи, у яких утворюється велика кількість тернарних сполук, зокрема, Ce-Ni-Si (21 сполука) [2], Nd-Ni-Ga (27 сполук) [3], Sm-Pt-Ge (21 сполука) [4] тощо. У разі вибору систем для фізико-хімічного дослідження вчені *a posteriori* мають інформацію про можливість утворення сполук у них, керуючись здебільшого трьома чинниками: відмінністю в електронній конфігурації атомів компонентів (*s*-, *p*-, *d*- та *f*-елементи), відмінністю в радіусах атомів та різницею електронегативностей. Як приклад найновіших досліджень такого типу, можна назвати систему Ce-Rh-Si , де утворюється 27 інтерметалічних сполук [5].

З погляду ж кристалохімії важливою є інформація про *повну* кристалічну структуру нових сполук, без знання якої неможливе детальне розуміння фізичних властивостей сполук і створення на їхній основі матеріалів для практичного застосування [6]. Кристалічна структура деяких сполук у вже досліджених системах не з'ясована, тому її визначення і кристалохімічний аналіз є актуальним завданням.

Наприклад, у системі Y-Ni-Si (14 сполук) [7] ми підтвердили існування інтерметалідів $\text{YNi}_{6,7}\text{Si}_{2,3}$, $\text{YNi}_{6,72}\text{Si}_{6,28}$, YNi_4Si та Y_2NiSi із невідомою структурою і визначили кристалічну структуру YNi_4Si [8]. У системах $\{\text{Ce,Pr}\}-\text{Ni-Ga}$ на ізоконцентраті 7,14 ат. % Ce (при 600 °C) або Pr (при 800 °C) виявлено існування п'яти інтерметалідів [3, 9, 10]. Сполуки $\text{Ce}\{\text{Pr}\}\text{Ni}_{11-8,8}\text{Ga}_{2-4,2}$ кристалізуються у СТ $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$ (тетрагональний похідний тип від NaZn_{13} , просторова група (ПГ) $I4/mcm$) [11], для $\text{Ce}\{\text{Pr}\}\text{Ni}_{5,7}\text{Ga}_{7,3}$, згідно з [12], визначено кубічну структуру вихідного типу

NaZn_{13} (ПГ $Fm\bar{3}c$), тоді як для $\text{Ce}\{\text{Pr}\}\text{Ni}_{8,1}\text{Ga}_{4,9}$, $\text{Ce}\{\text{Pr}\}\text{Ni}_{7,7-6,8}\text{Ga}_{5,3-6,2}$ та $\text{Ce}\{\text{Pr}\}\text{Ni}_{6,5-6,0}\text{Ga}_{6,5-7,0}$ структура не визначена. Упродовж останнього року незалежно дві групи вчених розпочали прецизійні дослідження сплавів перерізів $\{\text{La,Ce,Pr}\}(\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}_x)_{13}$. Автори [13] методами рентгенівської синхротронної дифракції полікристала з'ясували, що для фаз $\text{La}\{\text{Ce}\}\text{Ni}_{5,75}\text{Ga}_{7,25}$ та $\text{CeNi}_{5,5}\text{Ga}_{7,5}$ структура є не кубічною, а тетрагонально або ромбічно деформованою; для фази $\text{LaNi}_{9,5}\text{Ga}_{3,5}$ запропоновано нову модель структури – моноклінний похідний тип від NaZn_{13} (ПГ $I2/m$); для фаз $\text{CeNi}_{6,5}\text{Ga}_{6,5}$ та $\text{CeNi}_{6,75}\text{Ga}_{6,25}$ визначено, що моноклінна модель типу $\text{LaNi}_{9,5}\text{Ga}_{3,5}$ є більш вірогідною, ніж ромбічна модель СТ SrCu_7In_6 (ПГ $Pnmm$) [14]. Ми знайшли низку нових представників похідних СТ NaZn_{13} [15]. Наша мета – дослідити вибірково сплави перерізів $\{\text{Ce,Pr}\}(\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}_x)_{13}$ та системи Y-Ni-Si в області існування фази ' $\text{YNi}_{6,72}\text{Si}_{6,28}$ ', визначити кристалічну структуру сполук та виконати кристалохімічний аналіз.

Для синтезу сплавів використали компактні матеріали такої чистоти: ітрії (УМ-0, 99,76 мас. %), церій (ЦеМ-1, 99,85 мас. %), празеодим (ПрМ-1, 99,75 мас. %), нікель (Н-0, 99,99 мас. %), галій (ГЛ-0, 99,99 мас. %), силіцій (ЭКДБ, 99,99 мас. %). Зразки для дослідження отримали сплавленням шихти із вихідних компонентів, зважених з точністю до 0,001 г, в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді за допомогою вольфрамового електрода, що не витрачається, в атмосфері аргону (99,998 об. % Ar) під тиском 98 кПа, додатково очищеного за допомогою титанового гетера. Зразки переплавляли два рази для повної взаємодії компонентів. Втрати під час плавлення не перевищували 1 % від загальної маси шихти (1 г). Термічне оброблення сплавів полягало в гомогенізувальному відпалюванні у вакуумованих кварцових ампулах (муфельна електропіч VULCAN A-550) при 800 ± 5 °C або 600 ± 5 °C (церієвмісні сплави) протягом двох місяців та подальшому гартуванні в холодній воді без попереднього розбивання ампул. Сканувальна електронна мікроскопія та локальний рентгеноспектральний аналіз зразків виконані на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЭММА-102-02 (прискорювальна напруга 20 кВ, K - та L -лінії спектра, режим пружно відбитих електронів, збільшення до 1 500, глибина проникнення електронів до 3 мкм).

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбиття від полікристалічних зразків отримували, використовуючи автоматичний дифрактометр STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє, метод на проходження ($\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання, увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна, $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів 2θ $6,000\leq 2\theta\leq 120,585$ із кроком $0,015$ ° 2θ , крок детектора – $0,480$ ° 2θ , час сканування в кроці – 450 - 750 с) [16]. Оскільки на дифрактограмах таких об'єктів дослідження в разі утворення деформованих похідних фаз базові рефлекси вихідного кубічного типу NaZn_{13} у деяких випадках показують мале розщеплення, то прилад було налаштовано на підвищену роздільну здатність. Параметри триплету кварцу $\alpha\text{-SiO}_2$ становили: $67,7452(3)/0,120$, $68,1470(3)/0,116$ та $68,3152(5)/0,115$ (кут дифракції 2θ /повна ширина на половині висоти (FWHM), град.). Аналітичне індексування дифрактограм та визначення просторових груп виконано програмою N-TREOR09 [17]. Кристалічну структуру сполук розшифровано прямими методами за допомогою програми EXPO2013 [18]. Структуру в ізотропному наближенні для параметрів зміщення атомів уточнено методом Рітвельда [19] з використанням функції профілю *pseudoVoigt* за допомогою програми FullProf.2k (версія 5.30) [20] із пакета програм WinPLOTR [21]. Корекцію на поглинання

враховували вимірюванням ефективного коефіцієнта абсорбції плівок зі зразками згідно з [16] та під час уточнення структури за типом “Transmission geometry (STOE)” [20]. Стандартизацію структурних даних виконано програмою STRUCTURE TIDY [22], візуалізацію структур – програмою DIAMOND [23]. Аналіз група–підгрупа проведено в рамках формалізму Бернігхаузена [24, 25] за допомогою [26] та програми PowderCell [27].

Згідно з отриманими даними визначено, що фаза ‘ $\text{YNi}_{6,72}\text{Si}_{6,28}$ ’ за заданих умов синтезу та термічної обробки має практично точковий склад $\text{YNi}_{6,1}\text{Si}_{6,0}$ і є другим представником СТ $\text{SrNi}_{9-x}\text{Si}_{4+x}$ (тетрагональний похідний тип від NaZn_{13}) [28]. Спроби отримати однофазовий сплав виявилися нерезультативними: другою фазою у зразках була термодинамічно високостабільна сполука NiSi (рис. 1). З огляду на дефектність структури можливе подальше заповнення атомами нікелю позиції $4h$ для реалізації ідеального складу $\text{Y}_1(\text{Ni,Si})_{13}$, що потребує додаткових досліджень.

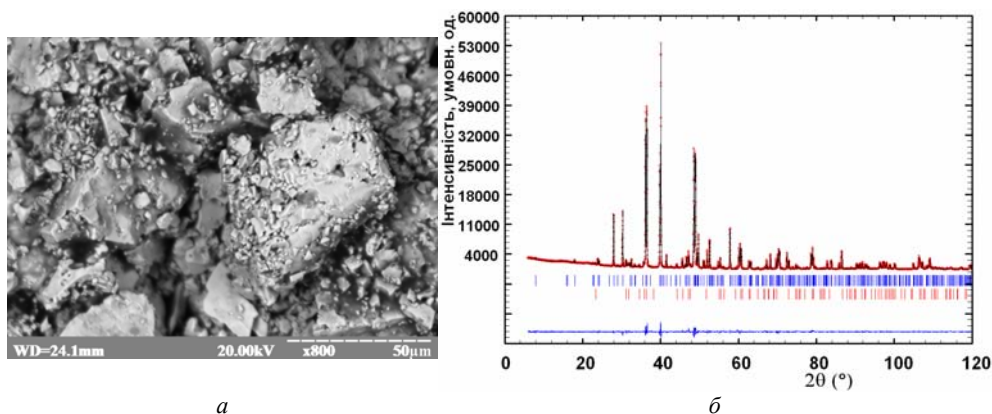


Рис. 1. Морфологія об'єму розтертого зразка $\text{YNi}_{6,7}\text{Si}_{6,3}$ у режимі пружно відбитих електронів (світло-сірий колір – основна фаза, невеликі включення темно-сірого кольору – додаткова фаза NiSi) (а). Експериментальна (кільця), теоретична (суцільна лінія) та різницева (внизу) дифрактограми зразка, положення брегівських кутів для фаз $\text{YNi}_{6,13}\text{Si}_{6,04}$ та NiSi (7,03(8) мас.%) (верхні та нижні вертикальні риски, відповідно) (б)

Кристалографічні дані для $\text{YNi}_{6,13(2)}\text{Si}_{6,04(2)}$: $Z = 4$, $tP56-3,35$, $P4/nbm - nm^4hba$, $a = 0,776815(2)$, $c = 1,112138(4)$ нм, 300 вимірних рефлексів, 33 параметри уточнення, фактори достовірності $R_1 = 0,0257$, $R_F = 0,0324$, $R_p = 0,0371$, $R_{wp} = 0,0526$, $R_{exp} = 0,0258$, $\chi^2 = 4,16$. Параметри атомів ($x y z$, B_{iso} , Å^2): Y1 (2a) 1/4 1/4 0, 0,58(4); Y2 (2b) 1/4 1/4 1/2, 0,70(5); Ni1 (8m) 0,37926(13) 0,62074(13) 0,07231(12), 1,33(4); Ni2 (8m) 0,57638(13) 0,42362(13) 0,37749(10), 1,39(3); Ni3 (4h) 3/4 1/4 0,2577(15), 1,1(2), $G = 0,163(3)$; Si1 (8m) 0,3699(2) 0,6301(2) 0,42090(19), 0,56(5); Si2 (8m) 0,5842(2) 0,4158(2) 0,13177(19), 0,82(5); 0,491(5)Ni+0,509(5)Si (16n) 0,19084(8) 0,05565(8) 0,24956(13), 1,10(3). Міжатомні віддалі добре корелюють із сумами атомних радіусів елементів, а їхнє зменшення є у прийнятних для інтерметалічних сполук межах. Максимальне зменшення простежуємо для віддалей $\delta = 0,2243(14)$ та $0,22318(9)$ нм між атомами Si1–Ni3 та (Ni,Si)–(Ni,Si), відповідно, яке становить 7,2 та 7,6 % від суми атомних радіусів силіцію і нікелю ($r_{Si} = 0,117$ та $r_{Ni} = 0,1246$ нм [29]), що свідчить про посилення частки ковалентного зв'язку.

Відпалені при 600 °С зразки $\text{CeNi}_{8,1}\text{Ga}_{4,9}$ (склад відповідає сполуці 2 точкового складу, згідно з [9, 10]) та $\text{CeNi}_{7,2}\text{Ga}_{5,8}$ (склад відповідає середині області гомогенності сполуки 3 $\text{CeNi}_{7,7-6,8}\text{Ga}_{5,3-6,2}$) виявилися однофазовими (рис. 2). Результати розшифрування й уточнення кристалічної структури засвідчили про належність цих фаз до СТ LaNi_7In_6 (ромбічний похідний тип від NaZn_{13}) [30]. Кристалографічні дані для $\text{CeNi}_{7,11(6)}\text{Ga}_{5,89(6)}$: $Z=4$, $oI56$, $Ibam - k^2j^2cb$, $a=0,777668(8)$, $b=0,844999(10)$, $c=1,189843(13)$ нм, 276 вимірних рефлексів, 28 параметрів уточнення, фактори достовірності $R_1=0,0475$, $R_F=0,0389$, $R_p=0,0364$, $R_{wp}=0,0513$, $R_{exp}=0,0220$, $\chi^2=5,44$. Параметри атомів ($x y z$, B_{iso} , Å^2): Ce ($4b$) $1/2 0 1/4, 0,80(3)$; Ni1 ($16k$) $0,1276(2) 0,10708(19) 0,17624(14), 1,10(4)$; Ga1 ($16k$) $0,17194(16) 0,18383(15) 0,36983(10), 0,77(3)$; Ni2 ($8j$) $0,0757(3) 0,2792(3) 0, 0,84(6)$; $0,23(3)\text{Ni}3+0,77(3)\text{Ga}3$ ($8j$) $0,3182(2) 0,0525(2) 0, 0,98(9)$; $0,65(3)\text{Ni}4+0,35(3)\text{Ga}4$ ($4c$) $0 0 0, 1,3(1)$. Для $\text{CeNi}_{8,1}\text{Ga}_{4,9}$ профіль різницевої дифрактограми та результати фінального циклу уточнення, згідно з моделлю СТ LaNi_7In_6 ($a=0,783222(15)$, $b=0,829563(17)$, $c=1,18169(2)$ нм, 272 вимірних рефлекси, 28 параметрів уточнення, фактори достовірності $R_1=0,0656$, $R_F=0,0500$, $R_p=0,0529$, $R_{wp}=0,0766$, $R_{exp}=0,0250$, $\chi^2=9,35$), виявилися не цілком задовільними, що свідчить про можливу подальшу моноклінну деформацію елементарної комірки за типом $\text{LaNi}_{9,5}\text{Ga}_{3,5}$ (ПГ $I2/m$) [13], або і до примітивної, що потребує ще більш прецизійних досліджень.

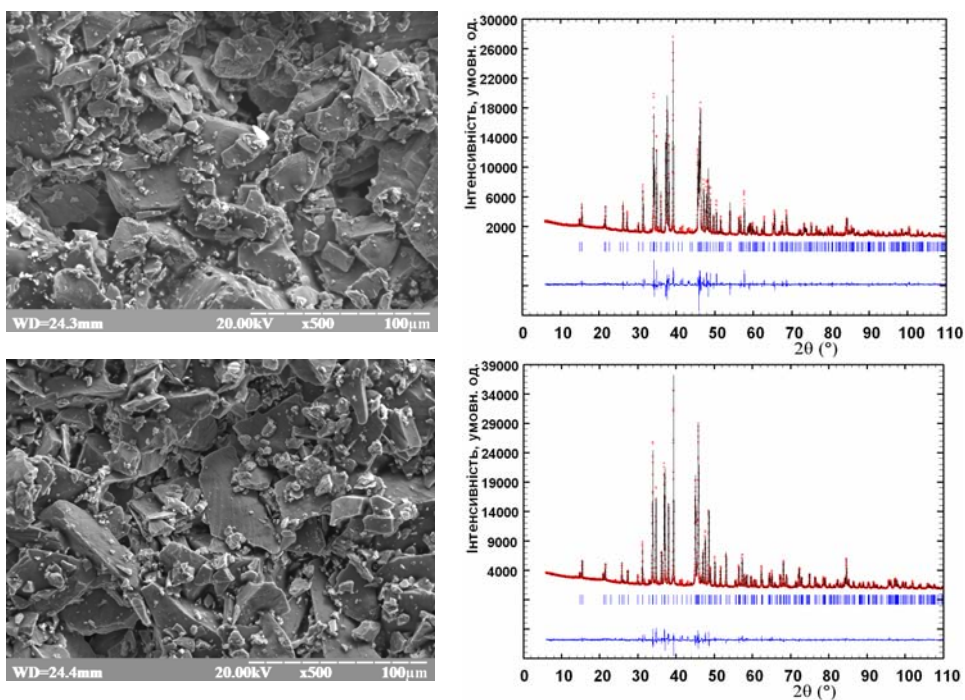


Рис. 2. Морфологія об'єму зразків $\text{CeNi}_{8,1}\text{Ga}_{4,9}$ (угорі) (розраховано, ат. %: Ce 7,14; Ni 57,86; Ga 35,00. Знайдено, ат. %: Ce 7,0; Ni 58,7; Ga 34,3) та $\text{CeNi}_{7,2}\text{Ga}_{5,8}$ (унизу) (розраховано, ат. %: Ce 7,14; Ni 51,43; Ga 41,43. Знайдено, ат. %: Ce 6,9; Ni 51,9; Ga 41,2) у режимі пружно відбитих електронів (а). Експериментальна (кільця), теоретична (суцільна лінія) та різницева (унизу) дифрактограми зразків $\text{CeNi}_{8,1}\text{Ga}_{4,9}$ (угорі) та $\text{CeNi}_{7,2}\text{Ga}_{5,8}$ (унизу) (б)

Індексування дифрактограми однофазового зразка $\text{PrNi}_{6,5}\text{Ga}_{6,5}$ (рис. 3), склад якого відповідає граничній за більшим вмістом нікелю області гомогенності сполуки $4 \text{PrNi}_{6,5-6,0}\text{Ga}_{6,5-7,0}$ [9, 10], та аналіз систематичних загасань виявили групу екстинкції $F\text{---}$ із такими критеріями її подальшого вибору: добротність FoM була вищою приблизно в п'ять разів щодо інших груп, детальне візуальне спостереження профілю дифрактограми в характеристичній області $38\text{--}45^\circ 2\theta$ (для CuK -випромінювання), яке дає змогу визначити відсутність рефлексів від примітивної (ПГ $Pnmm$) ромбічної комірки СТ SrCu_7In_6 [14] з аналогічною метрикою $a, b, c \sim a_{\text{cub}}$ (де a_{cub} – параметр елементарної кубічної комірки вихідного СТ NaZn_{13}). Для подальшого розшифрування та уточнення кристалічної структури обрано ПГ $Fmmm$ з огляду на принцип центросиметричності. Розрахунки у ПГ $I2/m$ згідно з подальшою деформацією комірки за типом $\text{LaNi}_{9,5}\text{Ga}_{3,5}$ виявилися менш задовільними з огляду на негативні параметри зміщення для деяких атомів, прямування кута моноклінності β до значення 90° , дещо вищі фактори достовірності.

Кристаліграфічні дані для $\text{PrNi}_{6,5}\text{Ga}_{6,5}$: власний СТ, $Z=8$, $oF112$, $Fmmm - o^2n^2m^2fba$, $a = 1,144006(13)$, $b = 1,170316(15)$, $c = 1,184749(14)$ нм, 362 вимірні рефлекси, 32 параметри уточнення, фактори достовірності $R_1 = 0,0477$, $R_F = 0,0524$, $R_p = 0,0342$, $R_{wp} = 0,0449$, $R_{exp} = 0,0269$, $\chi^2 = 2,78$. Параметри атомів та результати аналізу група–підгрупа показано на рис. 4.

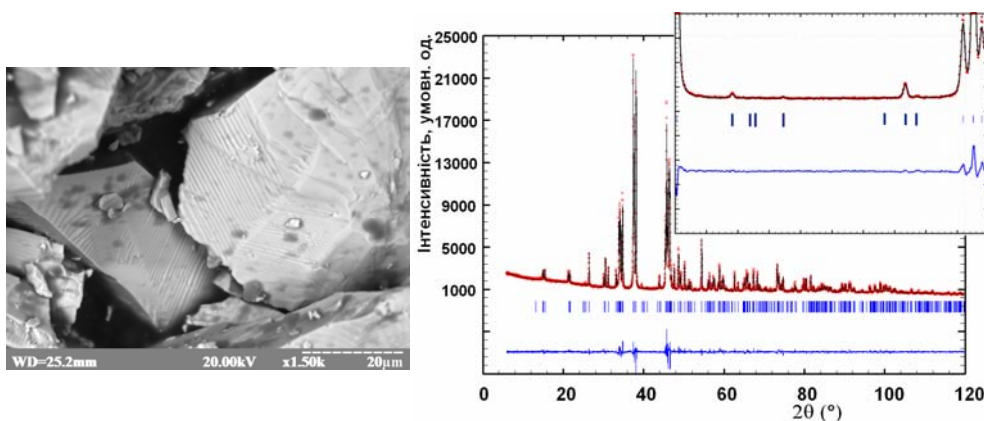


Рис. 3. Морфологія об'єму зразка $\text{PrNi}_{6,5}\text{Ga}_{6,5}$ (розраховано, ат. %: Pr 7,14; Ni 46,43; Ga 46,43. Знайдено, ат. %: Pr 7,6; Ni 46,4; Ga 46,0) у режимі пружно відбитих електронів (а). Експериментальна (кільця), теоретична (суцільна лінія) та різницева (унизу) дифрактограми зразка $\text{PrNi}_{6,5}\text{Ga}_{6,5}$ (б). Вставка ілюструє профілі дифрактограм у характеристичній області $38\text{--}45^\circ 2\theta$

Зразок $\text{CeNi}_{6,25}\text{Ga}_{6,75}$ (склад відповідає середині області гомогенності сполуки $4 \text{CeNi}_{6,5-6,0}\text{Ga}_{6,5-7,0}$ [9, 10]) у разі його переплавлення після відведення дуги й охолодження розсипався у лунці мідного поду на дрібні шматки, очевидно, внаслідок сильно екзотермічної реакції, і надалі його досліджували як не відпалений. Результати фінального циклу уточнення структури у ПГ $Fmmm$ виявилися ще ліпшими, ніж для $\text{PrNi}_{6,5}\text{Ga}_{6,5}$ (рис. 5).

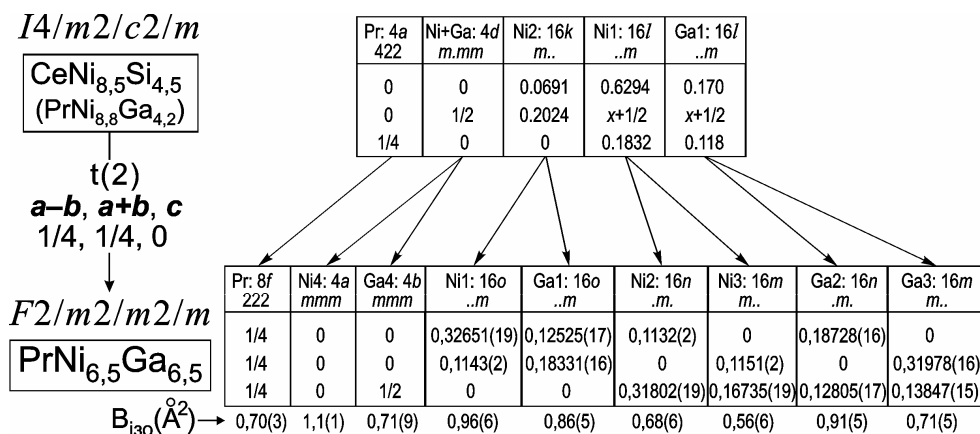


Рис. 4. Зв'язок група-підгрупа згідно з формалізмом Берніггаузена через трансляційно-еквівалентний перехід від СТ $CeNi_{8,5}Si_{4,5}$ ($I4/mcm$, $PrNi_{8,8}Ga_{4,2}$) до СТ $PrNi_{6,5}Ga_{6,5}$ ($Fmmm$)

Кристалграфічні дані для $CeNi_{6,25}Ga_{6,75}$ (не відпалений зразок): СТ $PrNi_{6,5}Ga_{6,5}$, $Fmmm$, $a = 1,153021(17)$, $b = 1,174135(18)$, $c = 1,181275(17)$ нм, 366 вимірних рефлексів, 31 параметр уточнення, фактори достовірності $R_1 = 0,0345$, $R_F = 0,0359$, $R_p = 0,0353$, $R_{wp} = 0,0459$, $R_{exp} = 0,0286$, $\chi^2 = 2,58$. Параметри атомів (x у z , B_{iso} , Å^2): Ce (8f) 1/4 1/4 1/4, 0,57(2); Ni1 (16o) 0,32603(18) 0,1139(2) 0, 0,72(6); Ni2 (16n) 0,1153(2) 0, 0,31736(18), 0,76(5); Ni3 (16m) 0 0,1138(2) 0,16750(18), 0,76(6); Ga1 (16o) 0,12764(17) 0,18403(16) 0, 1,11(5); Ga2 (16n) 0,18740(17) 0 0,12792(16), 1,44(5); Ga3 (16m) 0 0,31873(16) 0,13770(14), 0,82(4); Ga4 (4b) 0 0 1/2, 1,06(9); (0,5Ga5+0,5Ni5) (4a) 0 0 0, 1,69(11).

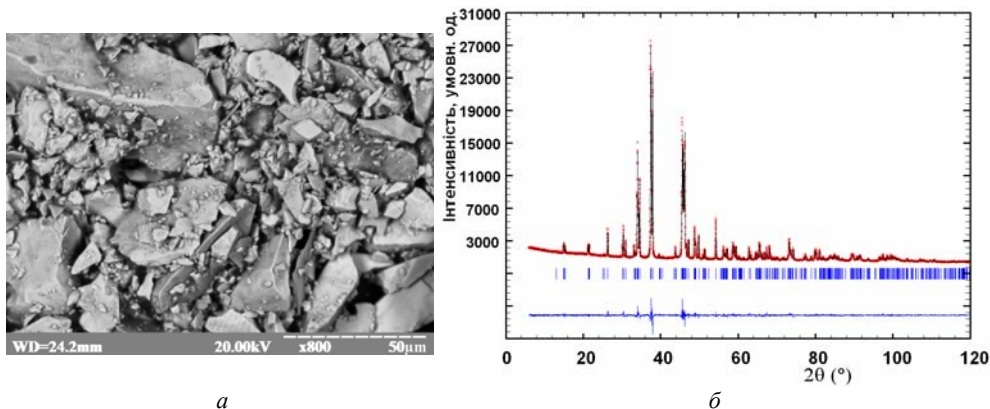


Рис. 5. Морфологія об'єму зразка $CeNi_{6,25}Ga_{6,75}$ (розраховано, ат. %: Ce 7,14; Ni 44,64; Ga 48,22. Знайдено, ат. %: Ce 7,1; Ni 44,5; Ga 48,4) (а). Експериментальна (кільця), теоретична (суцільна лінія) та різницева (унизу) дифрактограми зразка $CeNi_{6,25}Ga_{6,75}$ (б)

Міжатомні віддалі у структурі цих двох фаз добре корелюють із сумами атомних радіусів елементів, а їхнє зменшення є у прийнятних для інтерметалічних сполук межах. Максимальне зменшення простежуємо для віддалей $\delta = 0,2365(3)$ та

0,2370(3) нм між атомами Ni2–Ga2 у $\text{CeNi}_{6,25}\text{Ga}_{6,75}$ і $\text{PrNi}_{6,5}\text{Ga}_{6,5}$, відповідно, яке становить $\sim 8,8\%$ від суми атомних радіусів галію та нікелю ($r_{\text{Ga}}=0,135$ та $r_{\text{Ni}}=0,1246$ нм [29]), що свідчить про посилення частки ковалентного зв'язку.

Структурний тип NaZn_{13} [31, 32] є одним із поширених типів для неорганічних сполук. Кристалохімічний аналіз цього СТ та його численних представників виконано в багатьох працях, зокрема, у [33–35]. Мінімальна ромбічна деформація кубічної ґратки типу NaZn_{13} у структурі $\text{PrNi}_{6,5}\text{Ga}_{6,5}$ ($a, b, c \sim a_{\text{cub}}$) дає змогу ліпше розглянути цей тип за аналогією зі СТ NaZn_{13} , а саме – як результат ієрархічного заміщення у структурі типу CsCl (сполука NiGa) з подвоєним параметром комірки a атомів нікелю (або галію) на ізольовані поліедричні одиниці – ікосаедри $\text{Ni}_4[\text{Ni}_4\text{Ga}_8]$ і $\text{Ga}_4[\text{Ni}_8\text{Ga}_4]$, та атомів галію (або нікелю) на атоми празеодиму (рис. 6). Координаційні поліедри атомів: псевдо Франк-Касперівський 24-вершинник $\text{Pr}[\text{Ga}_{12}\text{Ni}_{12}]$; псевдо Франк-Касперівські 13-вершинники $\text{Ni}_1[\text{Ga}_7\text{Ni}_4\text{Pr}_2]$, $\text{Ni}_2[\text{Ga}_5\text{Ni}_6\text{Pr}_2]$, $\text{Ni}_3[\text{Ni}_5\text{Ga}_6\text{Pr}_2]$, $\text{Ga}_1[\text{Ni}_5\text{Ga}_6\text{Pr}_2]$, $\text{Ga}_2[\text{Ni}_7\text{Ga}_4\text{Pr}_2]$ та $\text{Ga}_3[\text{Ni}_6\text{Ga}_5\text{Pr}_2]$; ікосаедри $\text{Ni}_4[\text{Ni}_4\text{Ga}_8]$ та $\text{Ga}_4[\text{Ni}_8\text{Ga}_4]$.

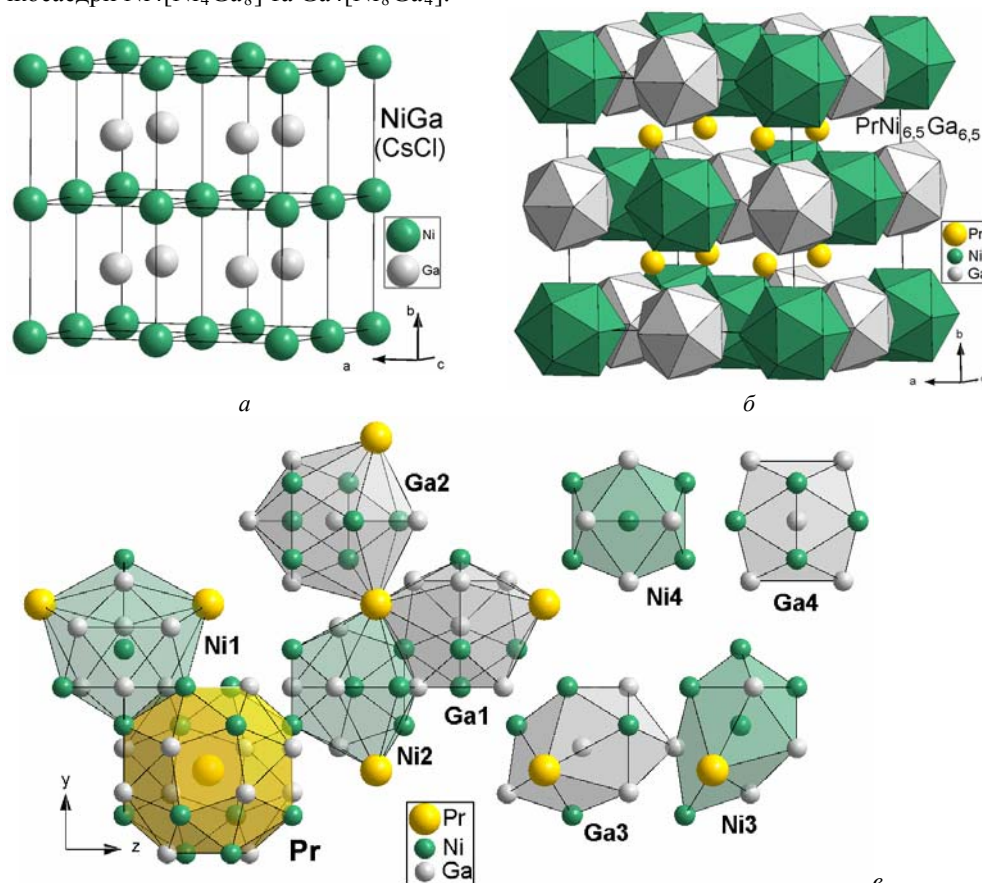


Рис. 6. Структура $\text{PrNi}_{6,5}\text{Ga}_{6,5}$ як результат ієрархічного заміщення у структурі типу CsCl (сполука NiGa , комірка $2 \times 2 \times 2$) (а) атомів нікелю (або галію) на ізольовані поліедричні одиниці (ікосаедри $\text{Ni}_4[\text{Ni}_4\text{Ga}_8]$ та $\text{Ga}_4[\text{Ni}_8\text{Ga}_4]$) та атомів галію (або нікелю) на атоми празеодиму (б). Координаційні поліедри атомів (в)

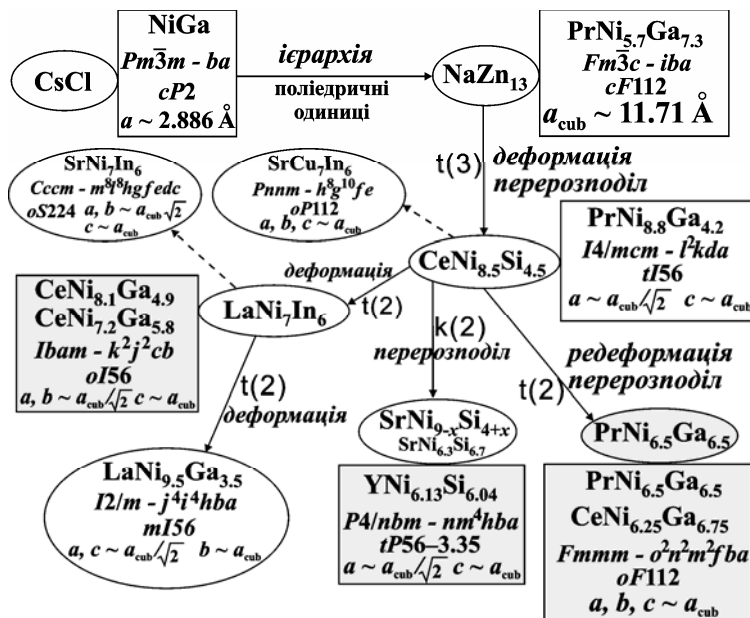


Рис. 7. Сучасне дерево родини СТ NaZn_{13} з урахуванням праць [11–15, 28, 30–36] та цієї праці. Структурні типи обведені еліпсами, необхідні представники – прямокутниками (результати нашої праці – затінені фігури). Біля стрілок зазначено тип та характер перетворення

На рис. 7 показано дерево родини СТ NaZn_{13} , з урахуванням усіх відомих сьогодні похідних структур і результатів цієї праці. Можна бачити, що перерізи $R(T,M)_{13}$ (де R – атом найбільшого розміру (s - та f -елемент), T – d -елемент і M – p -елемент) є досить цікавими у структурному плані. Утворення сполук, протяжність їхніх областей гомогенності, кристалічна структура суттєво залежать від типу атомів, незначної зміни кількісного співвідношення T/M , термічної обробки тощо. Необхідність продовження ще більш прецизійних досліджень таких об'єктів і надалі актуальна.

Роботу виконано в рамках держбюджетної теми № 0112U001279 та проекту № НХ-010312 “Пошук нових структурних типів”. Автор висловлює подяку інженеру Р. Я. Серкізу (Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка) за допомогу при здійсненні енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

1. Villars P., Cenzual K. (Eds.) Pearson's Crystal Data, Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Materials Park (OH): ASM International, 2013.
2. Бодак О. И., Гладышевский Е. И. Система Ce–Ni–Si // Тройные системы, содержащие редкоземельные металлы. Львов: Вища школа, 1985. С. 218–220.
3. Гринь Ю.Н., Гладышевский Р.Е. Галлиды. М.: Металлургия, 1989.

4. *Баракатова Ж.М.* Физико-химическое взаимодействие палладия, платины, кремния с самарием: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1994. 21 с.
5. *Lipatov A., Gribanov A., Grytsiv A.* et al. The ternary system cerium–rhodium–silicon // *J. Solid State Chem.* 2010. Vol. 183. P. 829–843.
6. *Kanatzidis M.G., Poeppelmeier K.R.* Report from the third workshop on future directions of solid-state chemistry: The status of solid-state chemistry and its impact in the physical sciences // *Progress in Solid State Chemistry.* 2007. Vol. 36. P. 1–133.
7. *Бодак О.И., Гладышевский Е.И.* Система Y–Ni–Si // Тройные системы, содержащие редкоземельные металлы. Львов: Вища школа, 1985. С. 191–193.
8. *Сенчук О., Демченко Г., Демченко П., Гладышевський Р.* YNi₄Si – нова похідна структурного типу CaCu₅ // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2013. Вип. 54. Ч. 1. С. 77–83.
9. *Гринь Ю.Н.* Кристаллохимия тернарных галлидов редкоземельных и переходных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Львов, 1980. 23 с.
10. *Gladyshevsky E.I., Bodak O.I., Pecharsky V.K.* Phase equilibria and crystal chemistry in ternary rare earth systems with metallic elements // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring.* Elsevier Science Publishers B.V. 1990. Vol. 13. Ch. 88. P. 56–60.
11. *Бодак О.И.* Кристаллическая структура CeNi_{8,5}Si_{4,5} // *Кристаллография.* 1979. Т. 24. Вып. 6. С. 1280–1282.
12. *Ким Сун Ге* Новые тернарные галлиды со структурой типа NaZn₁₃ // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 1984. Вип. 25. С. 14–16.
13. *Vasylechko L., Prots Yu., Burkhardt U.* et al. New distorted variants of the NaZn₁₃ type of structure // 14 European Conference on Solid State Chemistry. Book of Abstracts. Bordeaux (France), July 7–10, 2013. P. 118.
14. *Zaremba V.I., Muts I.R., Hoffmann R.-D.* et al. ¹_∞[Cu₇] Cluster in SrCu₇In₆ – synthesis and structure refinement of a twinned crystal // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2003. Vol. 629. P. 2330–2336.
15. *Demchenko P., Gladyshevskii R.* New representatives of NaZn₁₃-type derivatives // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. Collected Abstracts. Lviv (Ukraine), September 22–26, 2013. P. 182.
16. STOE WinXPOW, version 3.03. Darmstadt: Stoe & Cie GmbH, 2010.
17. *Altomare A., Campi G., Cuocci C.* et al. Advances in powder diffraction pattern indexing: N-TREOR09 // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. Vol. 42. P. 768–775.
18. *Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C.* et al. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data // *J. Appl. Crystallogr.* 2013. Vol. 46. P. 1231–1235.
19. *Young R.A.* (Ed.) The Rietveld Method // *IUCr Monographs of Crystallography.* N. 5. International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993. 298 p.
20. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent developments of the program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
21. *Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J.* WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // *Mater. Sci. Forum.* 2001. Vol. 378–381. P. 118–123.
22. *Gelato L. M., Parthé E.* STRUCTURE TIDY – a computer program to standardize crystal structure data // *J. Appl. Crystallogr.* 1987. Vol. 20. P. 139–143.
23. *Brandenburg K.* DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g // Bonn: Crystal Impact, 2011.

24. *Bärnighausen H.* Group–subgroup relations between space groups: a useful tool in crystal chemistry // *Commun. Math. Chem.* 1980. N. 9. P. 139–175.
25. *Bärnighausen H., Müller U.* Symmetriebeziehungen zwischen den Raumgruppen als Hilfsmittel zur straffen Darstellung von Strukturzusammenhängen in der Kristallchemie, University of Karlsruhe and University, GH Kassel, 1996.
26. *Hahn Th.* (Ed.) *International Tables for Crystallography.* A. Kluwer, Dordrecht, The Netherlands. 2002. 911 p.
27. *Kraus W., Nolze G.* *PowderCell for Windows (version 2.4).* Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, Germany, 2000.
28. *Nasir N., Melnychenko-Koblyuk N., Grytsiv A.* et al. Ternary systems Sr–{Ni,Cu}–Si: Phase equilibria and crystal structure of ternary phases // *J. Solid State Chem.* 2010. Vol. 183. P. 565–574.
29. *Emsley J.* *The Elements (2nd ed.).* Oxford: Clarendon Press, 1991. 251 p.
30. *Kalychak Y.M., Zaremba V.I., Galadzhun Y.V.* et al. A new 1_{∞} [Ni₇] cluster in LaNi₇In₆ and distorted bcc indium cubes in LaNiIn₄ // *Chem. Eur. J.* 2001. Vol. 7. P. 5343–5349.
31. *Ketelaar J.A.* The crystal structure of alloys of zinc with the alkali and alkaline earth metals and of cadmium with potassium // *J. Chem. Phys.* 1937. Vol. 5. P. 668.
32. *Zintl E., Haucke W.* Konstitution der intermetallischen Phasen NaZn₁₃, KZn₁₃, KCd₁₃, RbCd₁₃ und CsCd₁₃ // *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 1938. Vol. 44. P. 104–111.
33. *Гладьшевський Е.И., Бодак О.И.* Кристаллохимия тернарных интерметаллических соединений редкоземельных металлов: Проблемы кристаллохимии. М.: Наука, 1984. С. 72–101.
34. *Федорчук А., Гладьшевський Р.* Спорідненість сполук з кубічною структурою в системах R–M–Ga // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2007. Вип. 48. Ч. 1. С. 35–53.
35. *Hoffmann R.-D., Muts I., Zaremba V.* et al. SrNi_{7,90(8)}In_{5,10(8)} – a new superstructure in the NaZn₁₃ family // *Z. Kristallogr.* 2009. Vol. 224. Is. 9. P. 446–453.
36. *Муць І.Р.* Взаємодія компонентів в системах Sr–{Ni, Cu}–In та споріднених (ізотермічні перерізи діаграм стану, кристалічні структури та деякі фізичні властивості сполук): автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2009. 20 с.

NEW REPRESENTATIVES OF NaZn₁₃-TYPE DERIVATIVES

P. Demchenko

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: demchenko@lnu.edu.ua*

Studies of the interaction of the elements in the ternary metallic systems have intensively started in the second half of the XX century. At present, the degree of scrutiny of the ternary systems of metals and semimetals is about 15 %. Systems with a large number of ternary compounds formed per system are of particular interest from the standpoint of *chemistry*, e.g. Ce–Ni–Si and Ce–Rh–Si (21 compounds), Nd–Ni–Ga (27 compounds), etc. But from the viewpoint of *crystal chemistry* the information about the complete crystal structures of new compounds is important,

without which it is impossible to own a detailed understanding of the physical properties of the compounds and creation on their basis materials for practical applications. The crystal structures of some compounds in the already studied systems are not established, so their determination and crystal-chemical analysis is an urgent task. Here we report on new representatives of NaZn_{13} -type derivatives found in the Y–Ni–Si and {Ce,Pr}–Ni–Ga systems.

Samples for the investigation were synthesized from the compact metals of high purity by arc melting in an electric arc furnace under purified, Ti-gettered, argon atmosphere with non-consumable tungsten electrode on a water-cooled copper bottom. The ingots were remelted twice in order to ensure satisfactory homogeneity. The overall weight losses were generally less than 1 wt.% from the total mass of the batches (1 g). The alloys were annealed at 800 ± 5 °C or 600 ± 5 °C (samples with Ce) for 2 months in evacuated quartz tubes (muffle furnace VULCAN A-550), and finally quenched in cold water. Quantitative electron probe microanalysis (REMMA-102-02 scanning microscope) and X-ray powder diffraction (STOE STADI P diffractometer) were used for the characterization and structure determination.

Crystal structures of next compounds were determined by X-ray structural analysis: $\text{YNi}_{6.13(2)}\text{Si}_{6.04(2)}$ (structure type (ST) $\text{SrNi}_{9-x}\text{Si}_{4+x}$, $Z = 4$, $tP56-3.35$, $P4/nbm$, $a = 0.776815(2)$, $c = 1.112138(4)$ nm, $R_1 = 0.0257$), $\text{CeNi}_{8.1}\text{Ga}_{4.9}$ and $\text{CeNi}_{7.2}\text{Ga}_{5.8}$ (ST LaNi_7In_6 , $Z = 4$, $oI56$, $Ibam$, $a = 0.783222(15)$, $b = 0.829563(17)$, $c = 1.18169(2)$ nm, $R_1 = 0.0656$ for $\text{CeNi}_{8.1}\text{Ga}_{4.9}$ and $a = 0.777668(8)$, $b = 0.844999(10)$, $c = 1.189843(13)$ nm, $R_1 = 0.0475$ for $\text{CeNi}_{7.11(6)}\text{Ga}_{5.89(6)}$), $\text{PrNi}_{6.5}\text{Ga}_{6.5}$ (own ST, $Z = 8$, $oF112$, $Fmmm - o^2n^2m^2fba$, $a = 1.144006(13)$, $b = 1.170316(15)$, $c = 1.184749(14)$ nm, $R_1 = 0.0477$) and isostructural phase $\text{CeNi}_{6.25}\text{Ga}_{6.75}$ ($a = 1.153021(17)$, $b = 1.174135(18)$, $c = 1.181275(17)$ nm, $R_1 = 0.0345$). Crystal chemical analysis of new representatives of NaZn_{13} -type family has been carried out.

Key words: intermetallic compounds, X-ray structural analysis, crystal structure, structure type, NaZn_{13} -type derivatives.

НОВЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ПРОИЗВОДНЫХ СТРУКТУРНОГО ТИПА NaZn_{13}

П. Демченко

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,
e-mail: demchenko@lnu.edu.ua*

Методом рентгеноструктурного анализа определено кристаллическую структуру соединений $\text{YNi}_{6.13(2)}\text{Si}_{6.04(2)}$ (структурный тип (СТ) $\text{SrNi}_{9-x}\text{Si}_{4+x}$, $Z = 4$, $tP56-3.35$, $P4/nbm$, $a = 0.776815(2)$, $c = 1.112138(4)$ нм, $R_1 = 0.0257$), $\text{CeNi}_{8.1}\text{Ga}_{4.9}$ и $\text{CeNi}_{7.2}\text{Ga}_{5.8}$ (СТ LaNi_7In_6 , $Z = 4$, $oI56$, $Ibam$, $a = 0.783222(15)$, $b = 0.829563(17)$, $c = 1.18169(2)$ нм, $R_1 = 0.0656$ для $\text{CeNi}_{8.1}\text{Ga}_{4.9}$ и $a = 0.777668(8)$, $b = 0.844999(10)$, $c = 1.189843(13)$ нм, $R_1 = 0.0475$ для $\text{CeNi}_{7.11(6)}\text{Ga}_{5.89(6)}$), $\text{PrNi}_{6.5}\text{Ga}_{6.5}$ (собственный СТ, $Z = 8$, $oF112$, $Fmmm - o^2n^2m^2fba$, $a = 1.144006(13)$, $b = 1.170316(15)$, $c = 1.184749(14)$ нм, $R_1 = 0.0477$) и изоструктурной фазы $\text{CeNi}_{6.25}\text{Ga}_{6.75}$ ($a = 1.153021(17)$, $b = 1.174135(18)$, $c = 1.181275(17)$ нм, $R_1 = 0.0345$). Проведено кристаллохимический анализ новых представителей семьи СТ NaZn_{13} .

Ключевые слова: интерметаллические соединения, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура, структурный тип, производные NaZn_{13} .

Стаття надійшла до редколегії 24.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013