

УДК 548.736.5

НОВІ ПРЕДСТАВНИКИ СТРУКТУРНОГО 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@franko.lviv.ua*

Проведено пошук нових тетрагних алюмогерманідів у системах $R-Fe-Al-Ge$. Синтезовано та за допомогою рентгенівської порошкової дифракції визначено кристалічну структуру дев'яти нових сполук $R_3FeAl_3Ge_2$ ($R = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu$). З'ясовано, що сполуки є ізоструктурними, а їхня кристалічна структура належить до типу $Y_3NiAl_3Ge_2$ (символ Пірсона $hP9$, просторова група $P-62m$). Для структури характерне впорядковане розташування всіх атомів і кожен сорт атома займає лише одну правильну систему точок.

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

Нашою метою був синтез нових тетрагних алюмогерманідів f - та d -елементів. Сьогодні є відомості про існування 17 сполук у чотирикомпонентних системах $R-\{Fe, Co, Ni, Au\}-Al-Ge$ [1], кристалічна структура яких належить до п'яти структурних типів ($Y_3NiAl_3Ge_2$ [2], $Tb_2NiAl_4Ge_2$, $Ce_2NiAl_{5.77}Ge_{2.64}$ [3], $SmNiAl_4Ge_2$ [4], $Er_5Ni_3Al_3Ge_4$ [5]). Більша кількість алюмогерманідів утворюється з рідкісноземельними металами ітрієвої підгрупи – 12 сполук, тоді як з металами церієвої підгрупи – лише 5 сполук. Зазначимо, що всі структурні типи визначені на сполуках систем із Ni . Максимальна кількість сполук (4) знайдена для типу $Y_3NiAl_3Ge_2$: $Er_3FeAl_3Ge_2$ [6], $Er_3CoAl_3Ge_2$ [7], $Y_3NiAl_3Ge_2$ [2] та $Er_3NiAl_3Ge_2$ [8].

Для проведення досліджень синтезовано зразки складу $R_3FeAl_3Ge_2$ ($R = Y, Sm, Gd-Lu$) сплавленими чистих металів (вміст основного компонента: $Y \geq 99,76$, $Sm \geq 99,83$, $Gd \geq 99,86$, $Tb \geq 99,83$, $Dy \geq 99,83$, $Ho \geq 99,83$, $Er \geq 99,83$, $Tm \geq 99,82$, $Yb \geq 99,82$, $Lu \geq 99,83$, $Fe \geq 99,99$, $Al \geq 99,998$ та $Ge 99,999$ мас.%) в атмосфері аргону на водоохолоджуваному мідному поді електродугової печі, оснащеної вольфрамовим електродом. Для очищення аргону як гетер використано пористий титан. Сплави гомогенізовані у вакуумованих кварцових ампулах при $600^\circ C$ протягом 1 800 год, після чого загартовано у холодній воді. Після сплавлення зразки перевірено на втрату маси, яка в середньому не перевищувала 1 %. Масиви дифракційних даних від полікристалічних зразків отримано на дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміння $Fe K\alpha$) та STOE STADI P (проміння $Cu K\alpha_1$). Уточнення кристалічної структури здійснено методом Рітвельда з використанням програми DBWS-9807 [9]. Виявлено, що всі сплави є однофазовими та містять сполуку зі структурою типу $Y_3NiAl_3Ge_2$. Підтверджено існування сполуки з Er та вперше встановлено утворення сполук з $Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb$ та Lu . У табл. 1 наведено параметри елементарних комірок ізоструктурних сполук $R_3FeAl_3Ge_2$. Визначені нами параметри комірки для

сполуки $\text{Er}_3\text{FeAl}_3\text{Ge}_2$ добре узгоджуються з літературними відомостями [6]. У разі переходу від Sm до Lu параметри елементарної комірки закономірно зменшуються (рис. 1). Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних і результати уточнення структури тетравної сполуки $\text{Y}_3\text{FeAl}_3\text{Ge}_2$ наведено в табл. 2, графічний результат уточнення структури зображено на рис. 2.

Таблиця 1

Параметри елементарних комірок сполук $R_3\text{FeAl}_3\text{Ge}_2$
(структурний тип $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$, $hP9$, $P-62m$)

Сполука	a , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{Y}_3\text{FeAl}_3\text{Ge}_2$	6,95551(8)	4,18077(5)	175,164(3)
$\text{Sm}_3\text{FeAl}_3\text{Ge}_2$	7,0343(3)	4,2566(2)	182,40(2)
$\text{Gd}_3\text{FeAl}_3\text{Ge}_2$	7,0023(8)	4,2256(6)	179,43(4)
$\text{Tb}_3\text{FeAl}_3\text{Ge}_2$	6,9559(6)	4,1970(5)	175,86(3)
$\text{Dy}_3\text{FeAl}_3\text{Ge}_2$	6,9337(7)	4,1790(5)	173,99(3)
$\text{Ho}_3\text{FeAl}_3\text{Ge}_2$	6,9145(7)	4,1623(5)	172,34(3)
$\text{Er}_3\text{FeAl}_3\text{Ge}_2$ [6]	6,88975	4,14619	170,446
$\text{Er}_3\text{FeAl}_3\text{Ge}_2$	6,8868(7)	4,1482(6)	170,38(3)
$\text{Tm}_3\text{FeAl}_3\text{Ge}_2$	6,8637(6)	4,1327(5)	168,61(3)
$\text{Yb}_3\text{FeAl}_3\text{Ge}_2$	6,8423(7)	4,1279(5)	167,37(3)
$\text{Lu}_3\text{FeAl}_3\text{Ge}_2$	6,8331(6)	4,1122(5)	166,28(3)

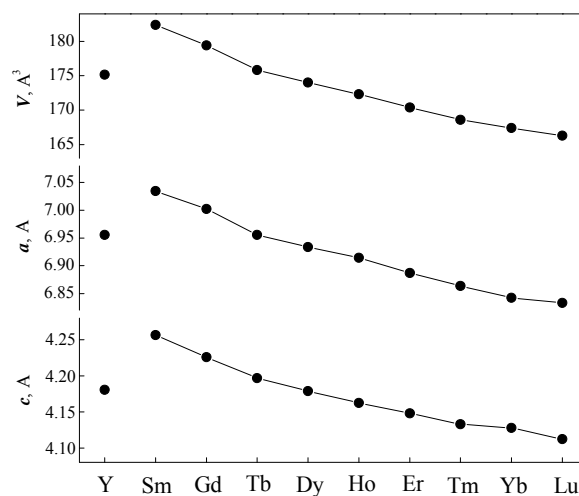


Рис. 1. Залежність параметрів елементарних комірок сполук $R_3\text{FeAl}_3\text{Ge}_2$ від рідкісноземельного металу

Таблиця 2

Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних і результати уточнення структури сполуки $Y_3FeAl_3Ge_2$

Структурний тип		$Y_3NiAl_3Ge_2$
Символ Пірсона		$hP9$
Просторова група		$P-62m$
Параметри елементарної комірки	$a, \text{Å}$	6,95551(8)
	$c, \text{Å}$	4,18077(5)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$		175,164(3)
Кількість формульних одиниць Z		1
Густина $D_x, \text{г см}^{-3}$		7,183
Дифрактометр		STOE STADI P
Проміння		$Cu K\alpha_1$
Метод сканування		$\theta/2\theta$
Інтервал 2θ , град.		6-121,35
Крок сканування, град.		0,015
Час сканування в точці, с		250
Параметр текстури G [напрямя]		0,924(1) [001]
Кількість відбиттів		77
Фактор достовірності R_B		0,0853
Нульове значення 2θ , град.		0,0021(6)
Параметри ширини піків U, V, W		0,054(3), -0,007(2), 0,010(1)
Параметр змішування η		0,682(6)
Параметр асиметрії піків C_M		-0,141(5)
Кількість уточнених параметрів		16
Фактор достовірності R_p, R_{wp}		0,0263, 0,0361
Фактор добротності S		0,72

Структурний тип $Y_3NiAl_3Ge_2$ має впорядковане розташування всіх атомів, кожен сорт атома займає лише одну правильну систему точок просторової групи $P-62m$. У табл. 3 наведено координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $Y_3FeAl_3Ge_2$.

Гексагональний структурний тип $Y_3NiAl_3Ge_2$ є тетрарним варіантом тернарного типу $ZrNiAl$ ($Zr_3NiAl_3Ni_2$) [10] та бінарного типу Fe_2P ($Fe_3PFe_3P_2$) [11]. Відомі й інші тернарні варіанти бінарного типу Fe_2P : $\beta_1-K_2UF_6$ [12], $Zr_3Cu_4Si_2$ [13] і Lu_3CoGa_5 [14]. Елементарна комірка структури сполуки $Y_3FeAl_3Ge_2$ та координаційні многогранники атомів зображені за допомогою програми ATOMS [15] (рис. 3). Атоми Fe та Ge займають положення атомів Ni та P в тернарному та бінарному прототипах, відповідно. Структура належить до класу структур із тригонально-призматичним оточенням атомів меншого розміру (Fe та Ge). У вершинах тригональної призми навколо атома Fe є атоми Al та три атоми Y навпроти бокових граней. У вершинах тригональної призми навколо атома Ge є атоми Y, а навпроти прямокутних граней – три атоми Al. Атом Al центрує тетрагональну призму, побудовану з двох атомів Fe та шести атомів Y, навпроти усіх бокових граней є атоми Ge або Al. Атом Y центрує пентагональну призму, у вершинах якої є чотири атоми Ge та шість атомів Al, навпроти однієї прямокутної грані – атом Fe, навпроти чотирьох інших прямокутних і двох п'ятикутних граней розміщені атоми Y та ще один атом Fe є навпроти одного із ребер призми. Структуру можна розглядати

тривимірний каркас із нескінченних колон тригональних призм GeY_6 , утворених за рахунок спільних основ, які зв'язані між собою ребрами бокових граней. У каналах цього каркасу розміщені ізолювані колони, утворені за рахунок з'єднаних основами тригональних призм FeAl_6 (рис. 4).

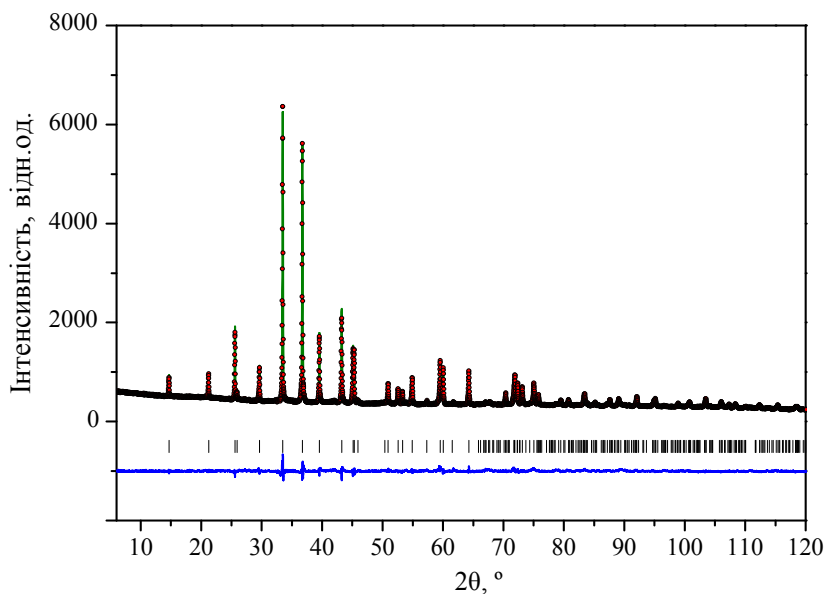


Рис. 2. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми тетравної сполуки $\text{Y}_3\text{FeAl}_3\text{Ge}_2$ (проміння $\text{Cu K}\alpha_1$)

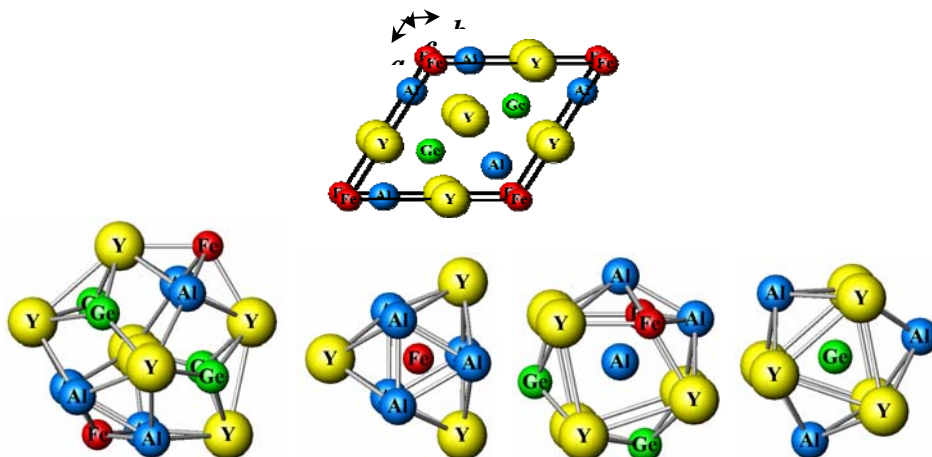


Рис. 3. Елементарна комірка структури $\text{Y}_3\text{FeAl}_3\text{Ge}_2$ та координаційні многогранники атомів

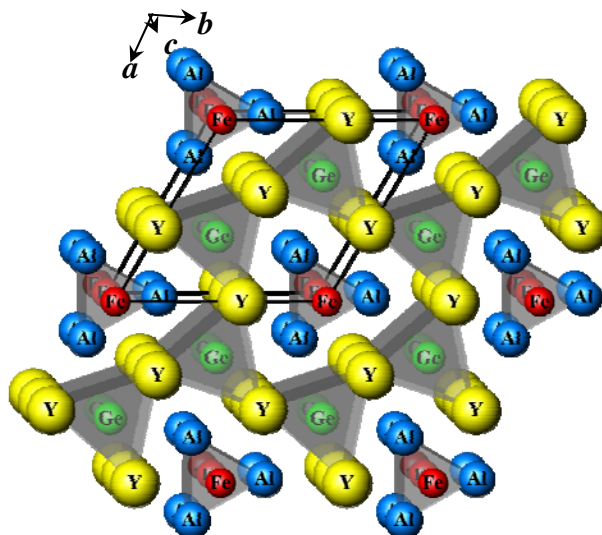


Рис. 4. Каркас із колон тригональних призм GeY_6 та ізолювані колони тригональних призм FeAl_6 у каналах каркаса в структурі $\text{Y}_3\text{FeAl}_3\text{Ge}_2$

1. Villars P., Cenzual K. (Eds.) Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Materials Park: ASM International (OH), Release 2013/14.
2. Zhao J.T., Parthé E. $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$, a quaternary substitution variant of the hexagonal Fe_2P type // Acta Crystallogr. C. 1990. Vol. 46. P. 2273–2276.
3. Sieve B., Trikalitis P.N., Kanatzidis M.G. Quaternary Germanides Formed in Molten Aluminum: $\text{Tb}_2\text{NiAl}_4\text{Ge}_2$ and $\text{Ce}_2\text{NiAl}_{6-x}\text{Ge}_{4-y}$ ($x \sim 0.24$, $y \sim 1.34$) // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. Vol. 628. P. 1568–1574.
4. Sieve B., Chen X., Cowen J. et al. Multinary Intermetallics from Molten Al. Synthesis of SmAl_4Ge_2 and $\text{YNiAl}_4\text{Ge}_2$. Possible Spin Frustration in Separated Triangular Sm^{3+} Layers // Chem. Mater. 1999. Vol. 11. P. 2451–2455.
5. Demchenko P., Konczyk J., Demchenko G. et al. $\text{Er}_5\text{Ni}_3\text{Al}_3\text{Ge}_4$: a quaternary variant of the NbCoB type // Acta Crystallogr. C. 2006. Vol. 62. P. i29–i31.
6. Демченко Г., Демченко П. Нові алюмогерманіди ербію та заліза // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2010. Вип. 51. С. 45–51.
7. 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.
8. Demchenko G., Konczyk J., Demchenko P. et al. Trierbium nickel trialuminium digermanide, $\text{Er}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$ // Acta Crystallogr. E. 2005. Vol. 61. P. i273–i274.
9. 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.
10. Крип'якевич П.І., Марків В.Я., Мельник Е.В. Кристалічні структури сполук ZrNiAl , ZrCuGa і їх аналогів // Доп. АН УРСР. Сер. А. 1967. № 8. С. 750–753.

11. Carlsson B., Gölin M., Rundqvist S. Determination of the homogeneity range and refinement of the crystal structure of Fe_2P // J. Solid State Chem. 1973. Vol. 8. P. 57–67.
12. Brunton G.D. Refinement of the crystal structure of $\beta_1\text{-K}_2\text{UF}_6$ // Acta Crystallogr. B. 1969. Vol. 25. P. 2163–2164.
13. Sprenger H. Die ternären systeme (Titan, Zirkonium, Hafnium)-Kupfer-Silizium // J. Less-Common Met. 1974. Bd. 34. S. 39–71.
14. 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.
15. Dowty E. ATOMS – A Computer Program for Displaying Atomic Structures. Kingsport (TN), 1999.

NEW REPRESENTATIVES OF 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 & Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: nakonechna_n@franko.lviv.ua*

A search for new quaternary alumogermanides in $R\text{-Fe-Al-Ge}$ systems was carried out. Ten alloys of nominal composition $R_3\text{FeAl}_3\text{Ge}_2$ ($R = \text{Y, Sm, Gd-Lu}$) were synthesized from high-purity metals by arc-melting and annealed at 600°C for 1800 hours. Phase and structural analyses were performed based on X-ray powder diffraction data collected on diffractometers DRON-2.0M ($\text{Fe } K\alpha$ radiation) and STOE STADI P ($\text{Cu } K\alpha_1$ radiation). The structural parameters were refined by the Rietveld method.

All of the alloys appeared to be single-phase. The phase $R_3\text{FeAl}_3\text{Ge}_2$ was observed for the first time for Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, and Lu, but has been reported earlier for Er. 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 $P-62m$), which is characterized by an ordered arrangement of atoms where each kind of atom occupies only one Wyckoff position. As expected, the cell parameters decrease with decreasing radius of the rare-earth metal, from Sm to Lu.

The hexagonal structure type $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$ is a quaternary variant of the ternary type ZrNiAl and the binary type Fe_2P . The Fe and Ge atoms occupy the sites occupied by Ni and P in the ternary and binary prototypes. The structure type belongs to a family of structures with trigonal prismatic coordination of the small atoms (Fe and Ge). It can be described as a 3D-framework of infinite columns of based-linked GeY_6 trigonal prisms sharing edges. The channels of the framework contain isolated columns formed by base-sharing FeAl_6 trigonal prisms.

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

НОВЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ СТРУКТУРНОГО ТИПА $Y_3NiAl_3Ge_2$

Н. Семусьо, Ю. Луцишин, С. Пукас, Я. Токайчук, Р. Гладышевский

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,
e-mail: nakonechna_n@franko.lviv.ua*

Проведен поиск новых четверных алюмогерманидов в системах $R-Fe-Al-Ge$. Синтезировано и с помощью рентгеновской порошковой дифракции определено кристаллическую структуру девяти новых соединений $R_3FeAl_3Ge_2$ ($R = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb$ и Lu). Установлено, что соединения являются изоструктурными и их кристаллическая структура принадлежит к типу $Y_3NiAl_3Ge_2$ (символ Пирсона $hP9$, пространственная группа $P-62m$). Структура характеризуется упорядоченным расположением всех атомов и каждый сорт атома занимает только одну правильную систему точек.

Ключевые слова: четверный алюмогерманид, рентгеновский дифракционный метод порошка, ряд изоструктурных соединений, кристаллическая структура.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013