ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2012. Випуск 53. С. 127–132
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2012. Issue 53. P. 127–132

УДК 548.736.4:539.26

$R_{11}Co_4In_9$ (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er) – ПЕРШІ ПРЕДСТАВНИКИ СТРУКТУРНОГО ТИПУ $Nd_{11}Pd_4In_9$ У СИСТЕМАХ *РЗМ*–Co–In

Ю. Тиванчук, М. Дзевенко, Я. Каличак

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: yutyv@franko.lviv.ua

Рентгеноструктурним методом порошку досліджено кристалічну структуру сполуки $Ho_{11}Co_4In_9$ (просторова група *Cmmm*) та уточнено параметри елементарних комірок ізоструктурних сполук: a = 1,4468(1), b = 2,1760(2), c = 0,36559(2) нм для $Gd_{11}Co_4In_9$; a = 1,4423(2), b = 2,1606(3), c = 0,36216(4) нм для $Tb_{11}Co_4In_9$; a = 1,4346(2), b = 2,1507(3), c = 0,35930(7) нм для $Dy_{11}Co_4In_9$; a = 1,4307(1), b = 2,1442(1), c = 0,35947(2) нм для $Ho_{11}Co_4In_9$; a = 1,4257(5), b = 2,1400(8), c = 0,3568(1) нм для $Er_{11}Co_4In_9$. Сполуки $R_{11}Co_4In_9$ належать до структурного типу $Nd_{11}Pd_4In_9$, який є членом гомологічної серії структур із загальною формулою $R_{m+n}T_{2n}X_m$ (T і X, відповідно, є атомами перехідного металу та Індію чи Бору), побудованих з фрагментів типів AlB_2 і CsCl.

Ключові слова: рідкісноземельні елементи, Кобальт, Індій, тернарна сполука, кристалічна структура.

Системи *РЗМ*–Co–In є доволі багатими на потрійні сполуки з цікавою кристалохімією та унікальними фізичними властивостями [1]. Як приклад, можна навести сполуки $CeCoIn_5$ і Ce_2CoIn_8 [2, 3], у яких за низьких температур простежується надпровідність у поєднанні з магнітним впорядкуванням [4]. Поряд з цим для значної кількості сполук систем Кобальту кристалічна структура є невідомою.

Під час дослідження систем *РЗМ*–Co–In (*РЗМ* = Gd, Tb, Dy Ho, Er) за температури 870 K виявлено тернарні сполуки приблизного складу $R_{46}Co_{17}In_{37}$. Спроби індексування порошкограм цих сполук по моделях близьких за хімічним складом структурних типів $Lu_5Ni_2In_4$ ($Lu_{45,5}Ni_{18,2}In_{36,3}$, просторова група *Pbam*, a = 1,7568 нм, b = 0,7798 нм, c = 0,3522 нм) [4] і $Nd_{11}Pd_4In_9$ ($Nd_{45,8}Pd_{16,7}In_{37,5}$, просторова група *Cmmm*, a = 1,4843, b = 2,2284, c = 0,37857 нм) [5] засвідчили можливу належність їхньої структури до типу $Nd_{11}Pd_4In_9$.

Зразки виготовлено сплавлянням шихти, яка складалась із наважок компактних металів (із вмістом *РЗМ* не менше 0,998, кобальту – 0,9992, індію – 0,9999 масових часток основного компонента), в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували губчастий титан). Склад зразків контролювали, порівнюючи масу сплаву та масу вихідної шихти, причому допускали різницю не більше 1 %. Сплави, запаяні в попередньо вакуумовані кварцові ампули, відпалювали при 870 K протягом 720 год. Кристалічну структуру сполук досліджували методом порошку за даними, отриманими на дифрактометрах STOE STADI P ($CuK_{\alpha 1}$-випромінювання, зігнутий Ge-монохроматор [111] типу Іоганна; інтервал кутів $4 \le 2\theta \le 100°$ з кроком 0,015°, час сканування в точці – 450 с;

© Тиванчук Ю., Дзевенко М., Каличак Я., 2012

знято в міжфакультетській науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу Львівського національного університету імені Івана Франка, зразки з Gd, Tb, Dy, Ho) та Seiffert XRD7 (CuK_α-випромінювання, графітовий монохроматор; інтервал кутів $20 \le 2\theta \le 130°$ з кроком 0,06°, час сканування в точці – 15 с; знято в лабораторії рентгеноструктурного аналізу Карлового університету, м. Прага, зразок з Er). Розрахунки кристалічної структури виконували за допомогою програми FullProf [6].

Як уже наголошено, значення періодів комірки, сингонія, характер розташування відбить на дифрактограмах зразків $R_{45,8}Co_{16,7}In_{37,5}$ та їхня інтенсивність засвідчили можливу ізоструктурність сполук до типу $Nd_{11}Pd_4In_9$. Детальне дослідження кристалічної структури виконували на прикладі сполуки $Ho_{11}Co_4In_9$, оскільки відповідний зразок містив найменше домішок. Прийнятні значення факторів достовірності уточнення структури підтверджують належність сполуки $Ho_{11}Co_4In_9$ (склад сполуки наведений за результатами уточнення) до структурного типу $Nd_{11}Pd_4In_9$. Деталі експерименту та кристалографічні характеристики сполуки $Ho_{11}Co_4In_9$ наведені в табл. 1, а дифрактограма показана на рис. 1.

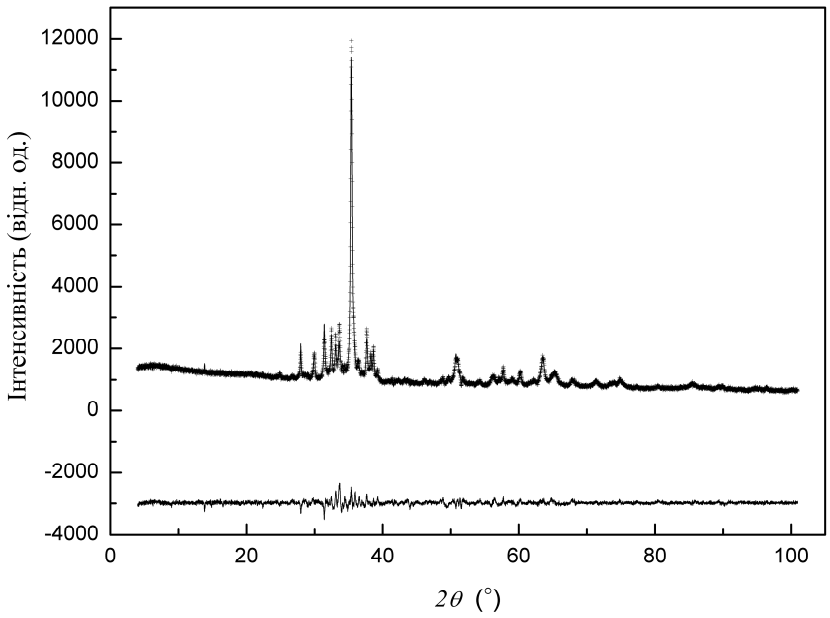

Рис. 1. Експериментальна (+), розрахована (–) та різницева дифрактограми сполуки $Ho_{11}Co_4In_9$

Досліджена структура, подібно до інших структур з великим вмістом рідкісноземельних металів, має порівняно невеликі значення координаційних чисел атомів *РЗМ*. Координаційні багатогранники атомів Гольмію – пентагональні та тетрагональні призми з центрованими гранями (КЧ від 12 до 16), атомів Co – тригональні призми із атомів Гольмію з бічними гранями, центрованими атомами Індію (КЧ=9), атомів In – тетрагональні призми з центрованими гранями та тетрагексаедр (КЧ=12–14). Міжатомні віддалі добре узгоджуються з розмірами атомів. Найкоротші віддалі такі: *d*(Co–In2) = 0,290(1) нм, *d*(Ho4–Co) = 0,273(1) нм, *d*(Ho1–In1) = 0,2804(7) нм, *d*(Ho1–Ho1) = 0,307(1) нм та *d*(In2–In2) = 0,2895(9) нм.

Таблиця 1

Деталі експерименту та результати уточнення структури сполуки $Ho_{11}Co_4In_9$

Сполука			$Ho_{11}Co_4In_9$
Структурний тип			$Nd_{11}Pd_4In_9$
Просторова група			*Cmmm*
Z, символ Пірсона			2, *oS*48
Розрахована густина, D_X, г/см^3			9,285(2)
Параметри комірки, нм:			
		a	1,4307(1)
		b	2,1442(1)
		c	0,35947(2)
Об'єм *V*, нм^3			1,1028(1)
$B_{заг}$, 10^2 нм^2			0,34(4)
Координати атомів			
Ho1	8*p*	*x y* 0	*x* = 0,2622(3); *y* = 0,1788(4)
Ho2	4*i*	0 *y* 0	*y* = 0,1566(4)
Ho3	4*i*	0 *y* 0	*y* = 0,3702(4)
Ho4	4*g*	*x* 0 0	*x* = 0,3096(6)
Ho5	2*a*	0 0 0	
Co	8*q*	*x y* 1/2	*x* = 0,3418(9); *y* = 0,0934(7)
In1	8*q*	*x y* 1/2	*x* = 0,1123(4); *y* = 0,2659(3)
In2	8*q*	*x y* 1/2	*x* = 0,1428(6); *y* = 0,0675(2)
In3	2*c*	1/2 0 1/2	
Параметр асиметрії			0,0067(5)
Параметри ширини піків:			
		U,	0,63(4)
		V,	–0,14(1)
		W	0,01893(3)
Фактори достовірності, %:			
		R_P	3,69
		R_{WP}	4,99
		R_{Bragg}	7,58

Ізоструктурні сполуки знайдені в системах з Гадолінієм, Тербієм, Диспрозієм та Ербієм. Розрахунок структури методом порошку цих зразків ускладнювала наявність на дифракційній картині відбить невідомої фази. Визначені періоди комірки сполук наведені в табл. 2.

Як відомо, структура $Nd_{11}Pd_4In_9$ тісно споріднена з іншим типом інтерметалідів індію $Lu_5Ni_2In_4$, що також є двошаровою ромбічною структурою (просторова група *Pbam*) [4]. Ці структури разом із структурами типів Mo_2FeB_2 (сполуки R_2Cu_2In, R_2Ni_2In, R_2Pd_2In, R_2Pt_2In) [1], Mn_2AlB_2 (R_2Ni_2In) [1], Cr_3AlB_4 [7], or-La_2Ni_2In [8] та $TbCuMg_4$ [9] утворюють гомологічну серію, засновану на типах AlB_2 та CsCl. Сполук типу $Lu_5Ni_2In_4$ у системах з кобальтом поки що не виявлено, проте вони поширені в системах *РЗМ*–Ni–In [4, 10], *РЗМ*–Pd–In [11] та *РЗМ*–Pt–In [12]. Сполуки зі структурою типу $Nd_{11}Pd_4In_9$ існують також у системах *РЗМ*–Ni–In [13] та *РЗМ*–Pd–In [14, 15]. У спорідненних системах за участю Платини сполук зі структурою цього типу ще не виявлено. Цікавим є той факт, що для систем з Нікелем і Паладієм тип $Lu_5Ni_2In_4$

швидше властивий малим за розмірами атомам *РЗМ*, а тип $Nd_{11}Pd_4In_9$ – легким і більшим за розмірами *РЗМ* церієвої підгрупи. Зміна параметра (*V*/*N*) (де *V* – об'єм елементарної комірки, *N* – кількість атомів в елементарній комірці) залежно від розміру R^{3+} іона, згідно з Шенноном [16], для ряду ізоструктурних сполук показана на рис. 2. Ця зміна узгоджується з ефектом лантаноїдного стиснення.

Таблиця 2

Параметри елементарної комірки сполук $R_{11}Co_4In_9$

Сполука	*a*, нм	*b*, нм	*c*, нм	*V*, нм^3
$Gd_{11}Co_4In_9$	1,4468(1)	2,1760(2)	0,36559(2)	1,1510(3)
$Tb_{11}Co_4In_9$	1,4423(2)	2,1606(3)	0,36216(4)	1,1286(4)
$Dy_{11}Co_4In_9$	1,4346(2)	2,1507(3)	0,35930(7)	1,1086(5)
$Ho_{11}Co_4In_9$	1,4307(1)	2,1442(1)	0,35947(2)	1,1028(1)
$Er_{11}Co_4In_9$	1,4257(5)	2,1400(8)	0,3568(1)	1,0886(7)

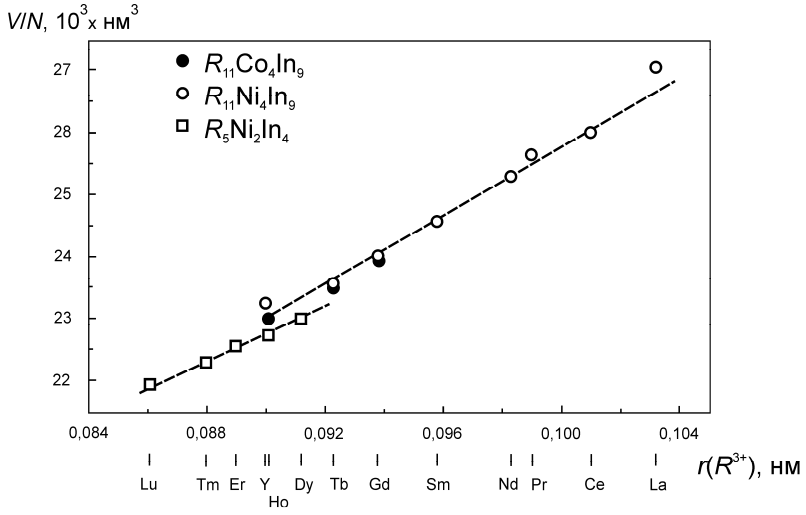

Рис. 2. Залежність *V*/*N* сполук $R_5Ni_2In_4$ та $R_{11}M_4In_9$ від розмірів іонів R^{3+} [16]

Отже, виявлено ще один ряд ізоструктурних сполук у додаток до відомих раніше $R_{11}Ni_4In_9$ (*R* = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y) [13] і $R_{11}Pd_4In_9$ (*R* = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) [5, 14, 15].

1. *Kalychak Ya.M., Zaremba V.I., Pöttgen R.* et al. Rare Earth-Transition Metal-Indides // K.A. Gschneider Jr., J.-C. Bünzli, V.K. Pecharsky, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier, Amsterdam. 2005. Vol. 34. Ch. 218. P. 1–133.
2. *Каличак Я.М.* Система Ce–Co–In // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 1999. Вип. 38. С. 70–73.
3. *Thalmeier P., Zwicknagl G.* Unconventional superconductivity and magnetism in lanthanide and actinide intermetallic compounds // K.A. Gschneider Jr., J.-C. Bünzli, V.K. Pecharsky, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier, Amsterdam. 2005. Vol. 34. Ch. 219. P. 135–287.

4. *Заремба В.И., Калычак Я.М., Завалий П.Ю., Брусков В.А.* Кристаллическая структура соединений $R_5Ni_2In_4$ (*R* = Ho, Er, Tm, Lu) // Кристаллография. 1991. Т. 36. С. 1415–1418.
5. *Sojka L., Manyako M., Cerny R.* et al. $Nd_{11}Pd_4In_9$ compound – a new member of the homological series based on AlB_2 and CsCl – types // Intermetallics. 2008. Vol. 16. N 5. P. 625–628.
6. *Rodriguez-Carvajal J.* Program Fullprof, Laboratoire Leon Brillouin (CEACNRS), 2000.
7. *Кузьма Ю.Б.* Кристаллохимия боридов. Львів: Вища школа, 1983.
8. *Пустовойченко М., Світлик В., Каличак Я.М.* Кристалічна структура β-модифікації La_2Ni_2In // Всеукр. конф. молодих вчених "Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи". Луцьк: ЛНТУ, 2010. С. 115–116.
9. *Solokha P., De Negri S., Pavlyuk V.* et al. Crystallochemistry of the novel two-layer *RE*$CuMg_4$ (*RE* = La, Tb) ternary compounds // J. Solid State Chem. 2007. Vol. 180. P. 3066–3075.
10. *Tyvanchuk Yu.B., Rodewald U.Ch., Kalychak Ya.M, Pöttgen R.* Rare earth–nickel–indides $Dy_5Ni_2In_4$ and $RE_4Ni_{11}In_{20}$ (*RE* = Gd, Tb, Dy) // J. Solid State Chem. 2008. Vol. 181. P. 878–883.
11. *Сойка Л.Д., Дашкевич М., Белан Б.Д.* та ін. Кристалічна структура сполук $R_5Pd_2In_4$ (R = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) // Укр. хим. журн. 2008. Т. 74. № 6. P. 90–94.
12. *Tursina A.I., Kurenbaeva Z.M., Shtepa D.V.* et al. New ternary indide $Ce_5Pt_2In_4$ with the $Lu_5Ni_2In_4$ structure type // Acta Crystallogr. 2006. Vol. E62. P. i80–i82.
13. *Pustovoychenko M., Tyvanchuk Yu., Hayduk I., Kalychak Ya.* Crystal structure of the $RE_{11}Ni_4In_9$ compounds (*RE* = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb and Y) // Intermetallics. 2010. Vol. 18. P. 929–932.
14. *Сойка Л.Д., Белан Б.Д., Іваник М.Є.* та ін. Нові представники структурного типу $Nd_{11}Pd_4In_9$ // 17-та Укр. конф. з неорган. хімії: Тези доп. Львів: ЛНУ ім. Івана Франка, 2008. С. 250.
15. *Сойка Л.Д., Белан Б.Д., Маняко М.Б., Каличак Я.М.* Нові сполуки зі структурою типу $Nd_{11}Pd_4In_9$ в системах *R*–Pd–In // "Львівські хімічні читання–2011": Львів: ЛНУ ім. Івана Франка, 2011. С. Н70.
16. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. Vol. A32. P. 751–766.

$R_{11}Co_4In_9$ (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er) – THE FIRST REPRESENTATIVES OF $Nd_{11}Pd_4In_9$ STRUCTURE TYPE IN R–Co–In SYSTEMS

Yu. Tyvanchuk, M. Dzevenko, Ya. Kalychak

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: yutyv@franko.lviv.ua

The crystal structure of the $Ho_{11}Co_4In_9$ (space group *Cmmm*) compound has been investigated by means of X-ray powder diffraction. Cell parameters of the isostructural compounds have been refined: a = 1.4468(1), b = 2.1760(2), c = 0.36559(2) nm for $Gd_{11}Co_4In_9$; a = 1.4423(2), b = 2.1606(3), c = 0.36216(4) nm for $Tb_{11}Co_4In_9$; a = 1.4346(2), b = 2.1507(3), c = 0.35930(7) nm for $Dy_{11}Co_4In_9$; a = 1.4307(1), b = 2.1442(1), c = 0.35947(2) nm for $Ho_{11}Co_4In_9$; a = 1.4257(5), b = 2.1400(8), c = 0.3568(1) nm for $Er_{11}Co_4In_9$. The compounds have crystal structure of $Nd_{11}Pd_4In_9$ type, which is a member of homological series of compounds with total formula $R_{m+n}T_{2n}X_m$ (where the T and X atoms are transition metals and indium (boron)) and stacked of AlB_2 and CsCl fragments.

Key words: rare earth elements, cobalt, indium, ternary compound, crystal structure.

$R_{11}Co_4In_9$ (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er) – ПЕРВЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ СТРУКТУРНОГО ТИПА $Nd_{11}Pd_4In_9$ В СИСТЕМАХ *РЗМ*–Co–In

Ю. Тыванчук, М. Дзевенко, Я. Калычак

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

Рентгеноструктурным методом порошка изучено кристаллическую структуру соединения $Ho_{11}Co_4In_9$ (пространственная группа *Cmmm*) и уточнено параметры элементарных ячеек для изоструктурных соединений: a = 1,4468(1), b = 2,1760(2), c = 0,36559(2) нм для $Gd_{11}Co_4In_9$; a = 1,4423(2), b = 2,1606(3), c = 0,36216(4) нм для $Tb_{11}Co_4In_9$; a = 1,4346(2), b = 2,1507(3), c = 0,35930(7) нм для $Dy_{11}Co_4In_9$; a = 1,4307(1), b = 2,1442(1), c = 0,35947(2) нм для $Ho_{11}Co_4In_9$; a = 1,4257(5), b = 2,1400(8), c = 0,3568(1) нм для $Er_{11}Co_4In_9$. Кристаллическая структура соединений принадлежит к типу $Nd_{11}Pd_4In_9$ – члену гомологической серии структур с общей формулой $R_{m+n}T_{2n}X_m$ (T и X, соответственно, атомы переходного металла и индия или бора), построенных из фрагментов типов AlB_2 и CsCl.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, кобальт, индий, тернарное соединение, кристаллическая структура.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011
Прийнята до друку 21.12.2011