

УДК 548.736.5

НОВІ ТЕТРАРНІ АЛЮМОГЕРМАНІДИ ЗІ СТРУКТУРОЮ ТИПУ $Y_3NiAl_3Ge_2$

Н. Семусь*, С. Пукас, Я. Токайчук, Р. Гладішевський

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

З метою пошуку нових сполук у системах $R-Co-Al-Ge$ (R – рідкісноземельний метал) синтезовано зразки $R_3CoAl_3Ge_2$ методом електродугового сплавлення. Визначено існування інтерметалідів $R_3CoAl_3Ge_2$ ($R = Y, Sm, Tm, Yb$ та Lu) та за допомогою рентгенівського дифракційного методу порошку визначено їхню кристалічну структуру: тип $Y_3NiAl_3Ge_2$, символ Пірсона $hP9$, просторова група $P-62m$. Координаційними многогранниками менших за розміром атомів, Co та Ge , є тришпкові тригональні призми складу $CoAl_6R_3$ та $GeAl_3R_6$. Структуру сполук $R_3CoAl_3Ge_2$ можна також розглядати через поліедри атомів Al – укладання фрагментів, побудованих із трьох взаємопроникаючих кубооктаєдрів складу $AlCo_2Al_2Ge_2R_6$. Кожен атом Al одночасно є як атомом, що центрує один кубооктаєдр, так і вершиною двох інших кубооктаєдрів. Між цими фрагментами із кубооктаєдрів розміщено пустоти з тригональних дипірамід складу $\square R_3Ge_2$.

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

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.090>

Наша мета – синтез нових тетрарних алюмогерманідів кобальту та рідкісноземельних металів. Згідно з базою даних Pearson's Crystal Data [1] чотирикомпонентні системи $R-Co-Al-Ge$ досліджено на предмет існування тетрарних сполук окремих складів. Дослідження розпочато з рідкісноземельним металом ербієм: є відомості про утворення твердих розчинів $ErCo_xAl_{0,15+y}Ge_{1,92-z}$ ($x = 0-0,3$, $y = 0-0,15$, $z = 0-0,36$, структурний тип $ErGe_{2,16}$, символ Пірсона $oS16$, просторова група $Smcm$) та $Er_3Co_2Al_xGe_{3-x}$ ($x = 0-0,14$, $Hf_3Ni_2Si_3$, $oS32$, $Smcm$) на основі бінарної $ErGe_{2,16}$ та тернарної $Er_3Co_2Ge_3$ сполук, відповідно, а також тетрарних алюмогерманідів $Er_2CoAl_4Ge_2$ ($Tb_2NiAl_4Ge_2$, $I18$, $I4/mmm$) та $Er_3CoAl_3Ge_2$ ($Y_3NiAl_3Ge_2$, $hP9$, $P-62m$) [2–4]. У праці [5] повідомлено про існування рядів ізоструктурних сполук $R_2CoAl_4Ge_2$ ($R = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) та $R_3CoAl_3Ge_2$ ($R = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$). Параметри кристалічної структури окремих сполук опубліковано у працях [6–8] ($R_2CoAl_4Ge_2$ ($R = Y, Sm, Gd-Lu$)) та [9] ($R_3CoAl_3Ge_2$ ($R = Gd-Er$)). У цій праці повідомляємо параметри кристалічної структури сполук $R_3CoAl_3Ge_2$ ($R = Y, Sm, Tm, Yb, Lu$).

Для проведення досліджень синтезовано зразки складу $R_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ ($R = \text{Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$) сплавленням чистих металів (вміст основного компонента (мас. %): $\text{Y} \geq 99,76$, $\text{Sm} \geq 99,83$, $\text{Gd} \geq 99,86$, $\text{Tb} \geq 99,83$, $\text{Dy} \geq 99,83$, $\text{Ho} \geq 99,83$, $\text{Er} \geq 99,83$, $\text{Tm} \geq 99,82$, $\text{Yb} \geq 99,82$, $\text{Lu} \geq 99,83$, $\text{Co} \geq 99,99$, $\text{Al} \geq 99,998$, $\text{Ge} 99,999$) 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°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 $\text{Fe K}\alpha$) та STOE STADI P (проміння $\text{Cu K}\alpha_1$). Уточнення кристалічної структури здійснено методом Рітвельда з використанням програми DBWS-9807 [10]. Виявлено, що всі сплави є однофазними та містять сполуку зі структурою типу $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$. Для сполук з $R = \text{Y, Sm, Tm, Yb}$ та Lu вперше визначено кристалографічні параметри.

У табл. 1 наведено параметри елементарних комірок ізоструктурних сполук $R_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$. Вони закономірно зменшуються зі збільшенням порядкового номера рідкісноземельного металу під час переходу від Sm до Lu (рис. 1). Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення кристалічної структури тетрарних сполук з $R = \text{Y, Sm, Tm, Yb}$ та Lu наведено в табл. 2. У табл. 3 зображено координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $\text{Lu}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$, а в табл. 4 – міжатомні віддалі в цій структурі, які добре узгоджуються зі сумою радіусів відповідних атомів [11]. Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми зразка складу $\text{Lu}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ зображено на рис. 2.

Таблиця 1

Параметри елементарної комірки сполук $R_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$

Table 1

Unit cell parameters of $R_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ compounds

Сполука	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
$\text{Y}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$	6,91969(5)	4,16534(3)	172,724(2)
$\text{Sm}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$	7,01973(8)	4,23526(5)	180,739(4)
$\text{Gd}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$	6,97397(9)	4,20444(8)	177,092(6)
$\text{Gd}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ [9]	6,9733	4,2027	176,98
$\text{Tb}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$	6,9325(2)	4,1800(2)	173,98(1)
$\text{Tb}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ [9]	6,9318	4,1815	174,00
$\text{Dy}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$	6,9044(3)	4,1616(3)	171,81(2)
$\text{Dy}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ [9]	6,9052	4,1624	171,88
$\text{Ho}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$	6,8825(3)	4,1473(2)	170,13(1)
$\text{Ho}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ [9]	6,8815	4,1520	170,28
$\text{Er}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$	6,8582(3)	4,1351(2)	168,44(2)
$\text{Er}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ [4]	6,8538	4,1318	168,09
$\text{Er}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ [9]	6,8596	4,1299	168,08
$\text{Tm}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$	6,83243(5)	4,12116(3)	166,569(2)
$\text{Yb}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$	6,82967(9)	4,12014(6)	166,474(4)
$\text{Lu}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$	6,79909(4)	4,09956(3)	164,123(2)

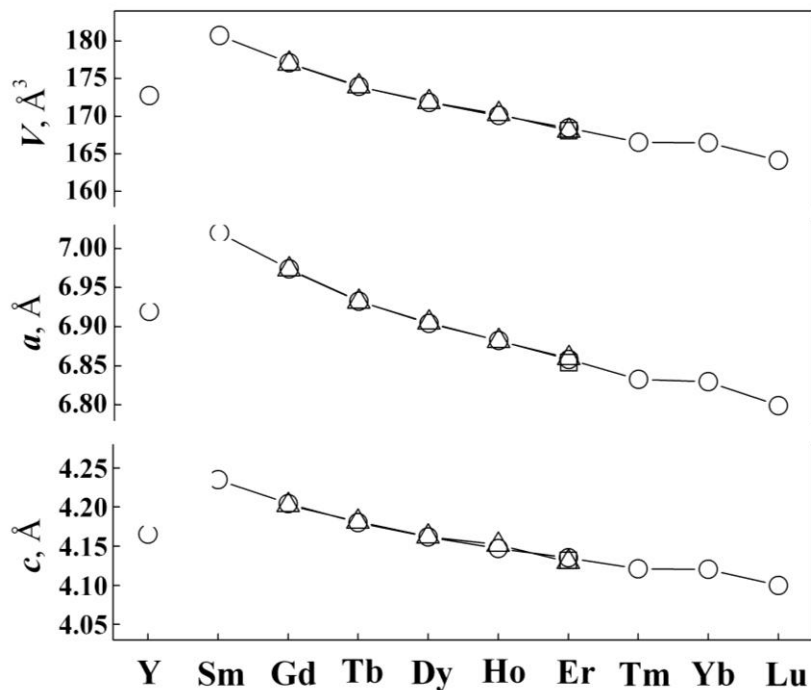


Рис. 1. Параметри елементарної комірки сполук $R_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$
 (○ – результати нашої праці; Δ – результати праці [9]; □ – результати праці [4])
 Fig. 1. Unit-cell parameters of $R_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ compounds
 (○ – results of this work; Δ – results from [9]; □ – results from [4])

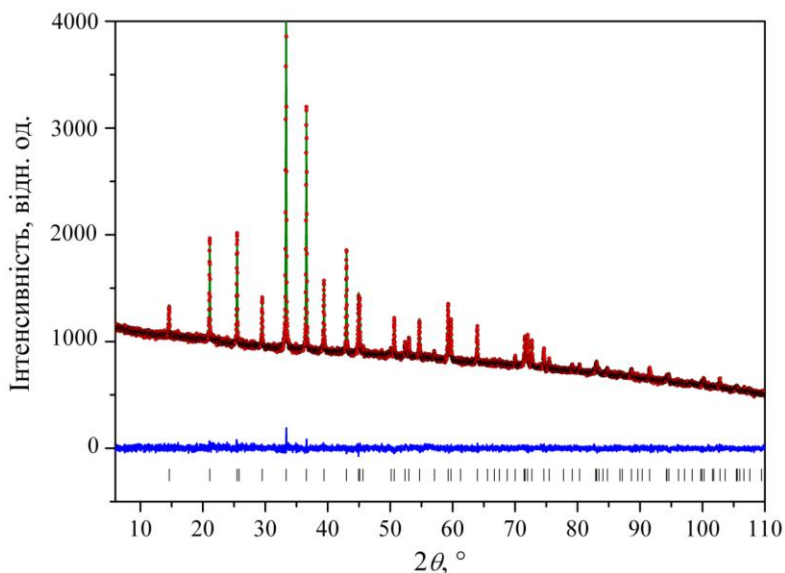


Рис. 2. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка складу $\text{Lu}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ (проміння $\text{Cu } K\alpha_1$)
 Fig. 2. Observed, calculated and difference X-ray diffraction powder patterns for the sample $\text{Lu}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ ($\text{Cu } K\alpha_1$ radiation)

Таблиця 2

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення кристалічної структури сполук $R_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$

Table 2

Experimental conditions for obtaining X-ray diffraction powder patterns and results of the structural refinement of $R_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ compounds

Сполука	$\text{Y}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$	$\text{Sm}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$	$\text{Tm}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$	$\text{Yb}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$	$\text{Lu}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$
Просторова група	$P-62m$				
Параметри елементарної комірки					
a , Å	6,91969(5)	7,01973(8)	6,83243(5)	6,82967(9)	6,79909(4)
c , Å	4,16534(3)	4,23526(5)	4,12116(3)	4,12014(6)	4,09956(3)
Об'єм комірки V , Å ³	172,724(2)	180,739(4)	166,569(2)	166,474(4)	164,123(2)
Кількість формульних одиниць Z	1				
Густина D_x , г·см ⁻³	5,305	6,765	7,895	8,021	8,196
Дифрактометр, проміння	STOE Stadi P, Cu $K\alpha_1$				
Метод сканування, інтервал 2θ , °	$\theta/2\theta$, 6–110,61				
Крок сканування, °	0,015				
Час сканування в точці, с	250				
Нульове значення 2θ , °	-0,0050(9)	0,0025(8)	0,0023(5)	0,0050(9)	0,0016(4)
Параметри ширини піків					
U	0,0243(9)	0,020(2)	0,028(1)	0,083(3)	0,0295(9)
V	-0,0087(9)	-0,015(2)	-0,016(1)	-0,024(3)	-0,0129(9)
W	0,0096(2)	0,0149(4)	0,0156(3)	0,0147(5)	0,0127(2)
Параметр змішування η	0,509(4)	0,582(8)	0,468(4)	0,415(6)	0,513(4)
Параметр асиметрії піків S_M	-0,049(5)	-0,168(7)	-0,139(4)	-0,142(7)	-0,099(4)
Параметр текстури G [001]	0,8909(9)	0,905(1)	0,917(1)	0,850(1)	0,8966(9)
Кількість відбиттів	76				
Кількість уточнених параметрів	16				
Координати атомних положень					
x_R	0,5940(1)	0,5959(1)	0,5935(1)	0,5927(1)	0,5933(1)
x_{Al}	0,2254(4)	0,2247(9)	0,2319(6)	0,2280(9)	0,2253(7)
Фактори достовірності					
R_B	6,52	7,88	4,70	7,69	7,09
R_p	1,79	1,56	2,81	3,15	3,21
R_{wp}	2,37	1,99	3,64	4,31	4,16

Таблиця 3

Координати та параметри зміщення атомів у структурі сполуки $\text{Lu}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$

Table 3

Atom coordinates and isotropic displacement parameters in the structure of the $\text{Lu}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ compound

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}$, Å ²
Lu	4f	0,5933(1)	0	0	0,92(1)
Co	1a	0	0	0	1,29(7)
Al	3g	0,2253(7)	0	1/2	1,67(8)
Ge	2d	1/3	2/3	1/2	1,28(5)

Таблиця 4

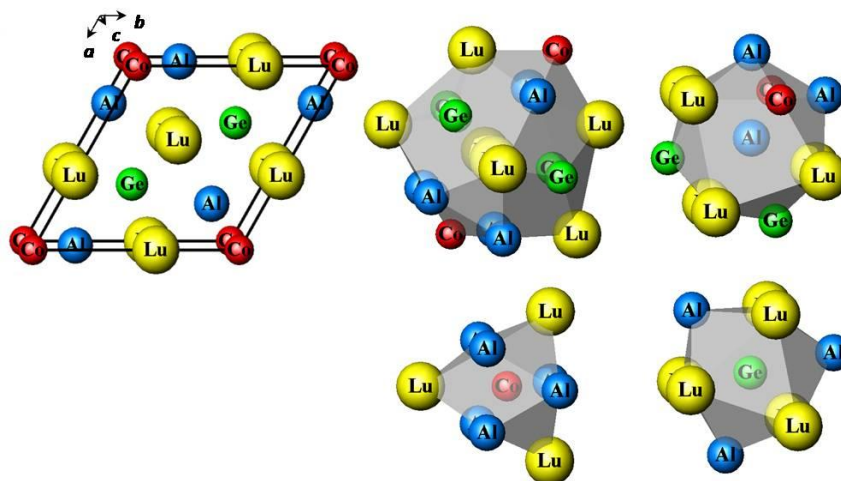
Міжатомні віддалі у структурі сполуки $\text{Lu}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$

Table 4

Interatomic distances in the structure of the $\text{Lu}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ compound

Атоми		$\delta, \text{\AA}$	Атоми		$\delta, \text{\AA}$
Lu	- 1 Co	2,7652(7)	Al	- 2 Co	2,600(1)
	- 4 Ge	2,9079(1)		- 2 Ge	2,663(3)
	- 4 Al	3,1597(3)		- 2 Al	2,771(6)
	- 2 Al	3,182(4)		- 4 Lu	3,1597(3)
Co	- 4 Lu	3,5727(2)	- 2 Lu	3,182(4)	
	- 6 Al	2,600(1)	Ge	- 3 Al	2,663(3)
	- 3 Lu	2,7652(7)		- 6 Lu	2,9079(1)

Структурний тип $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$ [12] належить до класу структур із тригонально-призматичним оточенням для атомів меншого розміру (Ni та Ge), або у випадку сполуки $\text{Lu}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ для атомів Co та Ge. Елементарна комірка структури сполуки $\text{Lu}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ та координаційні многогранники атомів зображено на рис. 3 за допомогою програми ATOMS [13].

Рис. 3. Елементарна комірка структури сполуки $\text{Lu}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ та координаційні многогранники атомівFig. 3. Unit cell of the structure of the $\text{Lu}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ compound and coordination polyhedra of the atoms

Радіус атома Co є дещо меншим від радіусу атома Ge, а радіус атома Al є меншим від радіусу атома Lu, тому у вершинах тригональної призми навколо атомів Co є менші атоми Al, а у вершинах тригональної призми навколо атомів Ge є атоми Lu. Тригональна призма навколо атома Co має три атоми Lu навпроти бокових граней (CoAl_6Lu_3), а навпроти прямокутних граней тригональної призми навколо атома Ge є три атоми Al (GeAl_3Lu_6). До складу координаційних многогранників навколо атомів Al та Lu входять усі чотири сорти атомів. Атом Al центрує тетрагональну призму, побудовану з двох атомів Co та шести атомів Lu, навпроти усіх бокових граней якої є атоми Ge або Al; координаційне оточення навколо атома Al можна також розглядати як дещо деформований кубооктаедр ($\text{AlCo}_2\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{Lu}_6$).

Атом Lu розташований в центрі пентагональної призми, у вершинах якої є чотири атоми Ge та шість атомів Al, навпроти однієї прямокутної грані є додатковий атом Co, навпроти чотирьох інших прямокутних і двох п'ятикутних граней є атоми Lu, а ще один атом Co розташований навпроти одного із ребер призми з атомів Al ($\text{LuCoGe}_4\text{Al}_6\text{Lu}_4$). Загалом цю структуру можна розглядати як укладання фрагментів, побудованих із трьох взаємопроникаючих кубооктаедрів складу $\text{AlCo}_2\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{Lu}_6$. Кожен атом Al одночасно є як атомом, що центрує один кубооктаедр, так і вершиною двох інших кубооктаедрів. Між цими фрагментами із кубооктаедрів можна виокремити пустоти із тригональних дипірамід складу $\square\text{Lu}_3\text{Ge}_2$ (рис. 4).

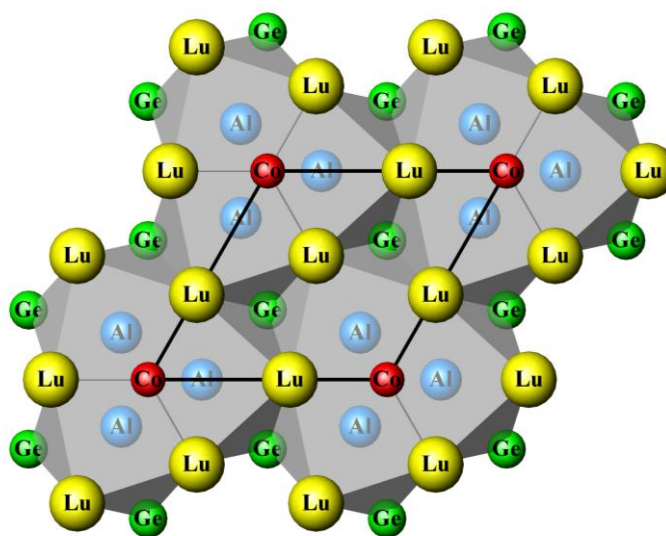


Рис. 4. Укладання кубооктаедрів складу $\text{AlCo}_2\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{Lu}_6$ у структурі сполуки $\text{Lu}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$

Fig. 4. Stacking of cuboctahedra $\text{AlCo}_2\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{Lu}_6$ in the structure of the $\text{Lu}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ compound

1. Villars P., Cenzual K. (eds.) Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Materials Park: ASM International (OH), Release 2016/17.
2. Demchenko G., Demchenko P., Gladyshevskii R., Muratova L. New quaternary alumogermanides in the Er–{Co,Ni}–Al–Ge systems // Coll. Abs. X Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd. Lviv, 2013. P. 75.
3. Demchenko G., Kończyk J., Demchenko P., Gladyshevskii R., Majzner W., Muratova L. Quaternary alumogermanides in the Er–{Co,Ni}–Al–Ge systems // Chem. Met. Alloys. 2008. Vol. 1. No. 3/4. P. 254–260.
4. Demchenko G., Kończyk J., Demchenko P., Majzner W., Gladyshevskii R. The system Er–Co–Al–Ge in the region of 10–40 at.% Er // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2009. Vol. 50. P. 50–58.

5. *Semuso N., Pukas S., Tokaychuk Ya., Gladyshevskii R.* New quaternary compounds in the R - T - Al - Ge systems // Coll. Abs. 19 Int. Conf. Solid Compd. Transition Elem. Genoa, 2014. P. 148.
6. *Semuso N., Pukas S., Tokaychuk Ya., Lutsyshyn Yu., Gladyshevskii R., Galez Ph.* New quaternary compounds $R_2CoAl_4Ge_2$ (R = rare-earths) // Coll. Abs. XII Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd. Lviv, 2013. P. 110.
7. *Semuso N. Z., Lutsyshyn Yu. Ya., Pukas S. Ya., Tokaychuk Ya. O., Gladyshevskii R. E.* New quaternary alumogermanides with $Tb_2NiAl_4Ge_2$ -type structure // Ukr. Chem. J. 2015. Vol. 81. No. 5–6. P. 36–40.
8. *He W., Zeng W., Yang T., Lin G.* Crystal structure of new $R_2TAl_4Ge_2$ (R = Y, Gd–Er, T = Fe, Co) quaternary compounds and magnetic properties of $Gd_2TAl_4Ge_2$ // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 633. P. 265–271. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.033>
9. *He W., Zeng W., Lin G.* Crystal structures of new $R_3CoAl_3Ge_2$ (R = Gd–Er) quaternary compounds and magnetic properties and lattice thermal expansion of $Gd_3CoAl_3Ge_2$ // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 627. P. 307–312. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.181>
10. *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. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889895002160>
11. *Teatum E., Gschneidner K., Waber J.* Report No. LA-2345, US Department of Commerce. Washington, D.C., 1960.
12. *Zhao J. T., Parthé E.* $Y_3NiAl_3Ge_2$, a quaternary substitution variant of the hexagonal Fe_2P type // Acta Crystallogr. C. 1990. Vol. 46. P. 2273–2276. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108270190005194>
13. *Dowty E.* ATOMS – A Computer Program for Displaying Atomic Structures. Kingsport (TN), 1999.

NEW QUATERNARY ALUMOGERMANIDES WITH $Y_3NiAl_3Ge_2$ -TYPE STRUCTURE

N. Semuso*, S. Pukas, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii

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

A search for quaternary alumogermanides has been carried out in R - Co - Al - Ge systems (R = rare-earth metal). Ten alloys of nominal composition $R_3CoAl_3Ge_2$ have been synthesized from high-purity metals by arc melting and annealed at 600°C for 1800 h. Phase and structural analyses have been performed on the basis of X-ray powder diffraction data. Structural parameters have been refined by the Rietveld method. All the alloys appeared to be single-phase. The existence of quaternary compounds $R_3CoAl_3Ge_2$ (R = Y, Sm, Tm, Yb, and Lu) has been established. The compounds are isotypic and their crystal structures belong to $Y_3NiAl_3Ge_2$ type (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.

$Y_3NiAl_3Ge_2$ structure type belongs to a class of structures with trigonal-prismatic environment around the smaller atoms (Ni and Ge, or in the case of $Lu_3CoAl_3Ge_2$ - Co and Ge). Co atoms are smaller than Ge atoms, and Al atoms are smaller than Lu atoms; the trigonal prisms around Co atoms are formed by the smaller Al atoms, and the trigonal prisms around Ge atoms are formed by the larger Lu atoms. The trigonal prism around Co atom has three Lu atoms situated above the side faces ($CoAl_6Lu_3$), and above the rectangular faces of the trigonal prism around Ge atom, there are three Al atoms ($GeAl_3Lu_6$). The coordination polyhedra around Al and Lu atoms contain four chemical elements. Al atoms center tetragonal prisms formed by two Co atoms and six Lu atoms and Ge or Al atoms are located above the lateral faces; the same coordination polyhedra may also be considered a slightly deformed cuboctahedra ($AlCo_2Al_2Ge_2Lu_6$). Lu atoms are located at the center of pentagonal prisms formed by four Ge and six Al atoms. Above one rectangular face there is an additional Co atom, opposite the four other rectangular and the two pentagonal faces there are Lu atoms, and another Co atom is located beyond one of the edges of the prism of Al atoms ($LuCo_2Ge_4Al_6Lu_6$).

The structure of $R_3CoAl_3Ge_2$ compounds may be considered a stacking of units constructed from three interpenetrating cuboctahedra of composition $AlCo_2Al_2Ge_2R_6$. Each Al atom simultaneously centers a cuboctahedron and forms a vertex of two other cuboctahedra. Between these units, one can distinguish trigonal bipyramidal voids of $\square R_3Ge_2$ composition

Keywords: rare-earth metal, cobalt, quaternary alumogermanide, X-ray powder diffraction, crystal structure, isotopic compounds.

Стаття надійшла до редколегії 1.11.2017

Прийнята до друку 11.04.2018