ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2024. Випуск 65. С. 58–69
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2024. Issue 65. P. 58–69

УДК 546.6’98’181.1

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕРНАРНИХ ФОСФІДІВ $Tb_2Pd_4P_3$ ТА $TbPd_2P_2$

О. Жак*, О. Каричорт

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

Подвійним спіканням шихти з простих речовин уперше отримано та рентгеноструктурним методом полікристала вивчено кристалічну структуру нового тернарного фосфіду тербію та паладію $Tb_2Pd_4P_3$: просторова група *P*-62*m*, символ Пірсона *hP*36, структура типу $Hf_2Co_4P_3$, *a* = 13,1123(5) Å, *c* = 3,9715(2) Å, *V* = 591,35(7) Å^3, R_I = 0,0684; R_P = 0,0742. Також уточнено координати і параметри теплового зміщення атомів у структурі тернарного фосфіду $TbPd_2P_2$: просторова група *I*4/*mmm*, символ Пірсона *tI*10, структура типу $CeAl_2Ga_2$ ($ThCr_2Si_2$), *a* = 4,0230(1) Å, *c* = 9,8386(2) Å, *V* = 159,23(2) Å^3, R_I = 0,0230; R_P = 0,0742. Проаналізовано особливості кристалічної структури типу $Hf_2Co_4P_3$ та показано її взаємозв’язки зі спорідненими типами $Ho_5Ni_{19}P_{12}$, $Sc_5Co_{19}P_{12}$, $Nd_5Cu_{17,8}P_{12}$ та $Ce_5Cu_{19}P_{12}$.

Ключові слова: кристалічна структура, метод полікристала, тербій, паладій, фосфор.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6501.058

1. Вступ

Потенційним джерелом пошуку та розробки нових функціональних матеріалів сьогодні є бінарні та тернарні інтерметаліди, насамперед сполуки з участю рідкісноземельних (РЗМ, *RE*), 3*d* і 4*d*-перехідних металів (*T*) та *p*-елементів V групи, зокрема металоїдів фосфору й арсену. Найбільш детально вивченими є тернарні системи *RE*−{Fe, Co, Ni}−P, для більшості з яких побудовано ізотермічні перетини діаграм стану, синтезовано чимало тернарних фосфідів феруму, кобальту і нікелю, повністю вивчено їхню кристалічну структуру та деякі фізичні (електричні та магнітні) властивості [1–3], причому найбільше тернарних сполук було виявлено у системах *RE*−Ni−P. Натомість значно менше вивченими є системи, що містять шляхетні метали платинової групи, зокрема паладій. Сьогодні відомо про результати дослідження фазових рівноваг для трьох тернарних систем *RE*−Pd−P, де *RE* = Ce, Er, Yb, для яких побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану та повністю вивчено кристалічну структуру більшості синтезованих тернарних фосфідів [4, 5]. З літературних даних бачимо також, що більшість таких систем вивчали з метою пошуку окремих тернарних сполук, які належать до відомих структурних типів, серед яких фосфіди складу $REPd_2P_2$ і $RE_6Pd_6P_{17}$ [6, 7], *RE*PdP [8], $RE_3Pd_7P_4$ [9], $RE_3Pd_{20}P_6$ [10, 11], $RE_5Pd_9P_7$ [12, 13], $RE_5Pd_{19}P_{12}$ [14], та $REPd_4P_2$ [4]. Зауважимо, що ряди ізоструктурних сполук утворюють представники таких структурних типів (СТ), як $CeAl_2Ga_2$ (інша назва $ThCr_2Si_2$), ZrBeSi, TiNiSi, $Cr_{23}C_6$ і $CePd_4P_2$, натомість інші типи налічують лише від одного до трьох представників.

© Жак О., Каричорт О., 2024

Варто наголосити, що тернарні фосфіди складу RET_2P_2 з тетрагональною структурою типу $ThCr_2Si_2$ [15] виявляють надзвичайно цікаві фізичні властивості (надпровідність, магнітні упорядкування, фазові переходи тощо) [16, 17], серед найбільш досліджених – фаза $CePd_2P_2$ та її похідні, для якої виявлено Кондо-ефект, а за низьких температур простежено феромагнітне упорядкування [18–22]. Тому подальше дослідження взаємодії компонентів у потрійних системах з фосфором, що містять рідкісноземельні та 4*d*-перехідні метали, є цікавим та перспективним з погляду пошуку нових інтерметалідів та вивчення їхньої структури і властивостей.

Під час систематичного дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Tb−Pd−P за температури 870 K виявлено нову тернарну сполуку складу $Tb_2Pd_4P_3$, що перебуває в термодинамічній рівновазі з раніше відомим тернарним фосфідом $TbPd_2P_2$, результати вивчення кристалічної структури яких є предметом цієї публікації.

2. Матеріали та методика експерименту

Для приготування зразка для дослідження використали стружку тербію, порошки паладію та червоного фосфору (усі вихідні речовини чистотою не менше 0,999 мас. част. основного компонента, виробник Alfa-Aesar, Johnson Matthey Company). Наважки вихідних компонентів розраховували на 0,6 г загальної маси шихти.

Наважки вихідних компонентів, узяті у молярному співвідношенні Tb : Pd : P : = 20:40:40, ретельно перемішали і спресували у сталевій пресформі під тиском 5 МПа. Для зменшення втрат фосфору внаслідок випаровування за високої температури, під час зважування вихідних компонентів брали його невеликий надлишок (2−3 мас. %). Спресований брикет запаювали у вакуумовану кварцову ампулу, поміщали у муфельну піч з автоматичним регулюванням температури та спікали за поступового (~200 град/добу) підвищення температури від кімнатної до 1 070 K. Зразок витримували за цієї температури протягом трьох діб. Потім зразок повільно охолодили разом із піччю, ампулу розбили без гартування і, для ліпшої гомогенізації, ретельно перетерли спечений брикет. Отриманий порошок повторно спресували, знову запаяли у вакуумовану ампулу і гомогенізували за 870 K протягом 1 000 год. Гомогенізований зразок гартували у холодній воді, не розбиваючи ампули. Отриманий зразок був стійким на повітрі, слідів взаємодії зі стінками кварцової ампули під час процедури синтезу зразка не простежено.

Масиви експериментальних інтенсивностей і кутів відбить від полікристалічного зразка для проведення фазового та структурного аналізу отримали, застосовуючи дифрактометр STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором за схемою модифікованої геометрії Гіньє, метод на проходження (Cu $K_{\alpha1}$-випромінювання, увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна, 2θ/ω-сканування, інтервал кутів $6^o \leq 2\theta \leq 110^o$ із кроком $0{,}015^o$ 2θ, крок детектора $0{,}480^o$ 2θ, час сканування в кроці 200 с). Рентгенівський профільний аналіз і рентгеноструктурний аналіз виконано за допомогою пакета програм WinCSD [23]. Координати і параметри теплового зміщення атомів у кристалічних структурах сполук уточнювали за повнопрофільним алгоритмом Рітвельда [24].

3. Результати досліджень та їх обговорення

За результатами рентгенівського фазового аналізу зразок вихідного складу $Tb_{20}Pd_{40}P_{40}$ виявився двофазовим. Відбиття головної фази на дифрактограмі цього зразка проіндексовано у гексагональній сингонії (просторова група *P*-62*m*) з параметрами елементарної комірки, які наведено у табл. 1.

Аналіз літературних даних [1–14] про склади та кристалічні структури відомих тернарних фосфідів рідкісноземельних і перехідних металів, зокрема паладію, дав змогу припустити, що новий фосфід має гексагональну структуру типу $Ho_5Ni_{19}P_{12}$ [14, 25] або близькоспоріднену з нею структуру типу $Hf_2Co_4P_3$ [26]. Другою фазою у досліджуваному зразку виявлено раніше відомий тернарний фосфід $TbPd_2P_2$ [6, 7, 17] з тетрагональною структурою типу $CeAl_2Ga_2$ [15]. Оскільки нам не вдалося отримати однофазових зразків, то координати атомів і параметри вдалося отримати однофазових зразків, то координати атомів і параметри їхнього теплового зміщення у кристалічній структурі обох виявлених фаз уточнено за дифрактограмою двофазового зразка вихідного складу $Tb_{20}Pd_{40}P_{40}$.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики та умови уточнення структури сполук $Tb_2Pd_4P_3$ та $TbPd_2P_2$

Table 1

Crystal data and structure refinement details for the compounds $Tb_2Pd_4P_3$ and $TbPd_2P_2$

Сполука	**$Tb_2Pd_4P_3$**	**$TbPd_2P_2$**
Структурний тип	$Hf_2Co_4P_3$	$CeAl_2Ga_2$
Просторова група	*P*-62*m*	*I*4/*mmm*
Кількість формульних одиниць, *Z*	Z = 4	Z = 2
Параметри елементарної комірки:		
a, Å	13,1123(5)	4,0230(1)
c, Å	3,9715(2)	9,8386(5)
V, Å ^{3}	591,35(7)	159,23(2)
Обчислена густина, г/см^3	9,393(1)	9,044(1)
Абсорбційний коефіцієнт, см$^{-1}$	2147,22	2017,48
Дифрактометр	STOE STADI P	
Випромінювання і довжина хвилі	Cu$K_{\alpha1}$, λ = 0,154056 нм	
Кількість атомів у комірці / позицій	36/10	10/3
Кількість параметрів для уточнення	22	5
$2\theta_{max}$ і $(\sin\theta/\lambda)_{max}$	108; 0,524	
Вміст фази, % мас.	64,60±0.93	35,40±0.31
R-фактори: R_I;	0,0684	0,0230
R_P; wR_P	0,0742; 0,1016	

Кристалографічні характеристики, умови експериментального дослідження структури фосфідів $Tb_2Pd_4P_3$ і $TbPd_2P_2$ та обчислене масове співвідношення фаз у дослідженому зразку наведено в табл. 1, а координати атомів та уточнені параметри їхнього теплового зміщення в ізотропному наближенні – у табл. 2 і 3, відповідно.

Таблиця 2

Координати та параметри теплового зміщення атомів
в ізотропному наближенні у структурі нової сполуки $Tb_2Pd_4P_3$

Table 2

Coordinates and isotropic displacement parameters
of atoms in the structure of new compound $Tb_2Pd_4P_3$

Атоми	ПСТ	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$B_{ізо}$, Å^2
Tb1	3*g*	0,8122(2)	0	1/2	0,20(5)
Tb2	2*c*	1/3	2/3	0	0,64(7)
Tb3	3*f*	0,4454(3)	0	0	0,22(5)
Pd1	6*k*	0,8710(3)	0,5084(3)	1/2	0,66(5)
Pd2	6*j*	0,8152(3)	0,1916(3)	0	0,69(5)
Pd3	3*g*	0,2730(3)	0	1/2	0,68(8)
Pd4	1*a*	0	0	0	0,5(2)
P1	6*k*	0,5175(9)	0,6867(8)	1/2	0,9(2)
P2	3*f*	0,6485(10)	0	0	0,6(3)
P3	3*f*	0,1628(10)	0	0	0,4(3)

Таблиця 3

Координати та параметри теплового зміщення атомів
в ізотропному наближенні у структурі сполуки $TbPd_2P_2$

Table 3

Coordinates and isotropic displacement parameters of atoms
in the structure of the compound $TbPd_2P_2$

Атоми	ПСТ	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$B_{ізо}$, Å^2
Tb	2*a*	0	0	0	0,30(5)
Pd	4*d*	0	1/2	1/4	1,21(6)
P	4*e*	0	0	0,3942(8)	0,9(3)

Зазначимо, що як вихідну модель для уточнення кристалічної структури нового фосфіду $Tb_2Pd_4P_3$ спочатку використали координати атомів у структурі тернарного фосфіду $Ho_5Pd_{19}P_{12}$, для якого повністю вивчено його кристалічну і електронну структуру методом полікристала [14]. Фосфід $Ho_5Pd_{19}P_{12}$ був першим представником структурного типу $Ho_5Ni_{19}P_{12}$ [25] серед тернарних фосфідів РЗМ та паладію, згодом ізоструктурні сполуки ідентифіковано з іншими важкими рідкісноземельними металами (*RE* = Dy, Tb, Ho, Er), проте детального вивчення їхньої кристалічної структури не було виконано [27, 28].

Проте під час уточнення параметрів теплового зміщення атомів у структурі нового фосфіду для моделі типу $Ho_5Ni_{19}P_{12}$ у кристалографічній позиції 3*f*, початково заселеній атомами Pd, ми простежили надто низьке значення параметра $B_{ізо}$ порівняно з величинами цього параметра для решти позицій атомів Pd. Це дало підставу за результатами уточнення коефіцієнта заповнення, *G*, цієї позиції, який становив у разі атомів Pd понад 120 %, розмістити у цій позиції атоми тербію (а саме Tb3), тоді *G* = 100 %. Уточнення коефіцієнтів заповнення кристалографічних позицій іншими атомами не виявило відхилень від одиниці та наявності позицій, заселених статистичними сумішами атомів металів. Тому за результатами уточнення параметрів атомів склад нового фосфіду тербію та паладію можна описати формулою $Tb_2Pd_4P_3$, а його кристалічну структуру зачислити до типу $Hf_2Co_4P_3$ [26]. Цікаво зазначити, що єдиним відомим представником цього типу серед тернарних фосфідів РЗМ та перехідних металів є сполука $Gd_2Co_4P_3$, також досліджена методом полікристала [2].

Щодо другої фази, ідентифікованої у зразку вихідного складу $Tb_{20}Pd_{40}P_{40}$, то, за результатами уточнення параметрів атомів у її структурі, підтверджено сполуку $TbPd_2P_2$ та, відповідно, тип $CeAl_2Ga_2$, що є тернарним варіантом бінарного типу $BaAl_4$. Як зазначено вище, представники цього та близькоспоріднених структурних типів, зокрема $CaBe_2Ge_2$ і $HfCuSi_2$, є найчисленнішими серед тернарних пніктидів рідкісноземельних та перехідних металів [1–3, 6, 7, 17].

Експериментальну та розраховану дифрактограми зразка вихідного складу $Tb_{20}Pd_{40}P_{40}$, із зазначенням відбить, що відповідають окремим фазам, наведено на рис. 1, простежується добре узгодження експериментальних даних з результатами обчислень.

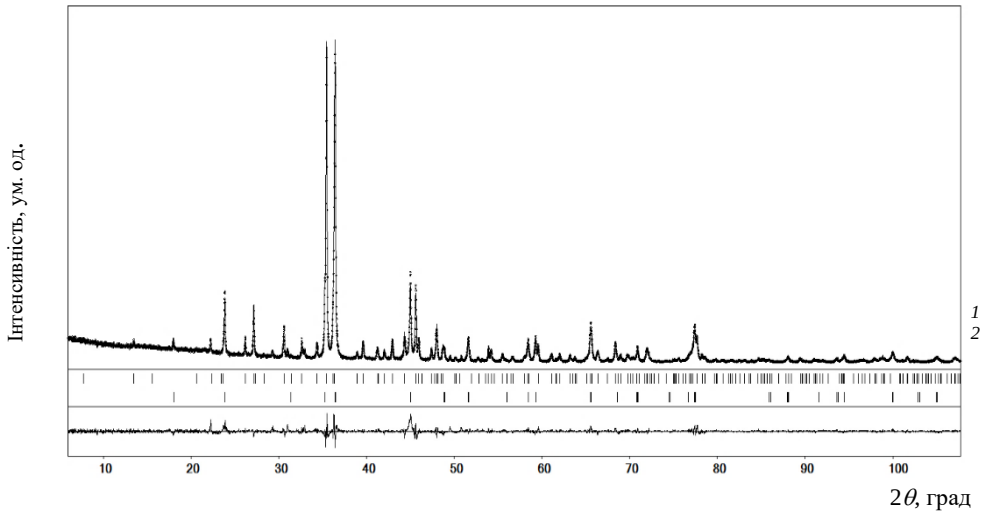

Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (внизу рисунка) дифрактограми зразка вихідного складу $Tb_{20}Pd_{40}P_{40}$. Риски внизу діаграми позначають положення дифракційних максимумів: *1* – для сполуки $Tb_2Pd_4P_3$; *2* – для сполуки $TbPd_2P_2$

Fig. 1. Observed (points), calculated (solid line) and difference X-ray diffraction patterns of the sample $Tb_{20}Pd_{40}P_{40}$. The dashed lines at the bottom of the diagram indicate the position of the Bragg's angles: *1* – for the compound $Tb_2Pd_4P_3$; *2* – for the compound $TbPd_2P_2$

Міжатомні віддалі та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі нового фосфіду $Tb_2Pd_4P_3$ наведено у табл. 4, а проєкцію його елементарної комірки на площину *ab* та координаційні поліедри атомів у структурі – на рис. 2.

У структурі $Tb_2Pd_4P_3$ найбільші за розміром атоми тербію мають великі координаційні числа (КЧ) 18 та 16, відповідно, їм відповідають поліедри у вигляді гексагональних (атоми Tb1, Tb2) та пентагональних (атоми Tb3) призм, утворених атомами Pd та P, з додатковими атомами навпроти прямокутних граней.

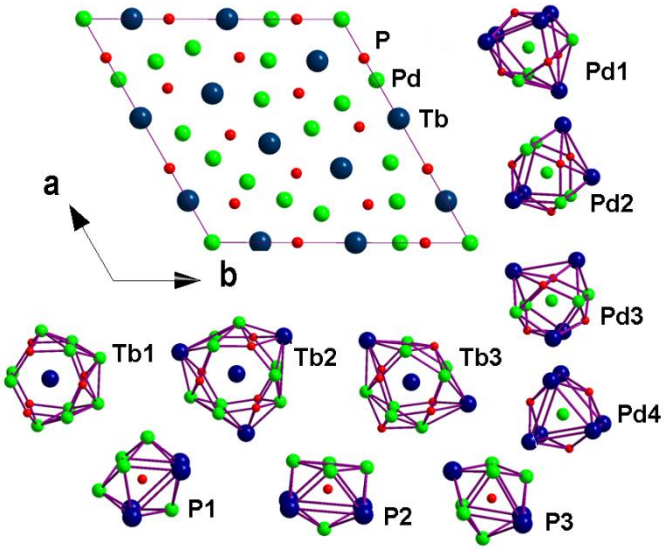

Рис. 2. Проєкція елементарної комірки на площину *ab* та координаційні поліедри атомів у структурі сполуки $Tb_2Pd_4P_3$
Fig. 2. Projection of the crystal structure onto *ab* plane and coordination polyhedra of the atoms for the $Tb_2Pd_4P_3$ crystal structure

Атоми паладію мають менші КЧ, зокрема поліедри атомів Pd1, Pd2 і Pd3 – це ромбічні призми з додатковими атомами навпроти чотирикутних граней (КЧ 12). Атом Pd4 міститься у центрі тригональної призми, утвореної великими атомами Tb, з трьома додатковими атомами P навпроти прямокутних граней (КЧ = 9). Зауважимо, що координаційні поліедри у формі тригональних призм, утворених найбільшими за розміром атомами рідкісноземельних металів з трьома додатковими атомами фосфору, простежено раніше для атомів Ni та Co у структурах типу $Ce_9Ni_{26}P_{12}$, $Sm_{20}Ni_{41,6}P_{30}$, $Tb_{15}Ni_{28}P_{21}$, $Ho_5Ni_{19}P_{12}$, $Y_6Ni_{20}P_{13}$, $Ho_{20}Ni_{66}P_{43}$, $HoCo_3P_2$ тощо [2].

У всіх трьох атомів P координаційні числа однакові і дорівнюють 9, їхнє найближче оточення – це тригональні призми з атомів металів з додатковими атомами навпроти прямокутних граней. Як відомо, це найпоширеніша координація атомів фосфору у структурах інтерметалідів РЗМ і перехідних металів [2].

Міжатомні віддалі (табл. 4) у структурі фосфіду $Tb_2Pd_4P_3$ переважно збігаються з відповідними сумами атомних радіусів вихідних компонентів (для КЧ = 12 у випадку металів та ковалентного радіуса атома P): r_{Tb} = 1,763 Å, r_{Pd} = 1,376 Å, r_P = 1,10 Å [29].

Таблиця 4

Міжатомні віддалі (δ, Å) та координаційні числа атомів (КЧ) у структурі $Tb_2Pd_4P_3$

Table 4

Interatomic distances (δ, Å) and coordination numbers of atoms (CN) in the structure of $Tb_2Pd_4P_3$

Атоми		δ	КЧ
Tb1	– 2P2	2,924(5)	16
	– 4P3	3,051(5)	
	– 2Pd4	3,164(1)	
	– 2Pd3	3,172(2)	
	– 4Pd2	3,187(3)	
	– 2Pd1	3,463(4)	
Tb2	– 6P1	3,035(8)	18
	– 6Pd1	3,200(3)	
	– 3Pd2	3,297(4)	
	– 3Tb3	3,852(1)	
Tb3	– 1P2	2,663(7)	16
	– 4P1	2,832(8)	
	– 4Pd1	2,980(3)	
	– 2Pd2	2,981(4)	
	– 2Pd3	3,010(2)	
	– 1P3	3,706(6)	
	– 2Tb2	3,852(1)	
Pd1	– 1P1	2,339(11)	12
	– 1P1	2,479(11)	
	– 2P2	2,660(5)	
	– 2Pd2	2,854(3)	
	– 1Pd1	2,930(5)	
	– 2Tb3	2,980(3)	
	– 2Tb2	3,200(3)	
	– 1Tb1	3,463(4	

Атоми		δ	КЧ
Pd2	– 1P2	2,366(7)	12
	– 2P1	2,491(7)	
	– 1P3	2,632(7)	
	– 2Pd1	2,854(3)	
	– 2Pd3	2,892(3)	
	– 1Tb3	2,981(4)	
	– 2Tb1	3,187(3)	
	– 1Tb2	3,297(4)	
Pd3	– 2P3	2,456(4)	12
	– 2P3	2,525(11)	
	– 4Pd2	2,892(3)	
	– 2Tb3	3,010(2)	
	– 2Tb1	3,172(2)	
Pd4	– 3P3	2,134(6)	9
	– 6Tb1	3,164(1)	
P1	– 1Pd1	2,339(11)	9
	– 1Pd1	2,479(11)	
	– 2Pd2	2,491(7)	
	– 1Pd3	2,525(11)	
	– 2Tb3	2,832(8)	
	– 2Tb2	3,035(8)	
P2	– 2Pd2	2,366(7)	9
	– 4Pd1	2,660(5)	
	– 1Tb3	2,663(7)	
	– 2Tb1	2,924(5)	
P3	– 1Pd4	2,134(6)	9
	– 2Pd3	2,456(4)	
	– 2Pd2	2,632(7)	
	– 4Tb1	3,051(5)	

Незначне скорочення віддалей простежується між окремими атомами металів та фосфору, зокрема δ(Tb3–P2) = 2,663(7) Å, δ(Pd1–P1) = 2,339(11) Å, а δ(Pd2–P2) = = 2,366(7) Å, що становить, відповідно, 7,0; 5,5 та 4,4 % від сум відповідних радіусів і є додатковим свідченням того, що правильна система точок 3*f* дійсно заселена великими атомами Tb, а не меншими паладію. Скорочення віддалей між атомами металів немає.

Найбільше скорочення віддалей, простежене між атомами Pd4 та P3 (δ(Pd4–P3) = 2,134(6) Å), досягає 13,8 % від суми відповідних радіусів компонентів та може свідчити про внесок ковалентного типу взаємодії між цими атомами.

Зауважимо, що структурні типи $Hf_2Co_4P_3$ та $Ho_5Ni_{19}P_{12}$ є близькоспорідненими між собою: обидві структури кристалізуються у просторовій групі *P*6-2*m* та мають подібне розташування атомів металів і фосфору у правильних системах точок. Відмінність полягає в тому, що у структурі $Hf_2Co_4P_3$ (кількість формульних одиниць Z = 4, тому склад фосфіду можна описати як $Hf_8Co_{16}P_{12}$) кристалографічна позиція 3*f* (*x*00) повністю зайнята атомами Hf (великі атоми рідкісноземельного або перехідного металу, *RE*-атоми), тоді як у структурі $Ho_5Ni_{19}P_{12}$ (Z = 1) згадана позиція повністю заповнена атомами Ni (середні за розміром атоми перехідного металу, *T*-атоми), що можна проілюструвати схемою, яку наведено на рис. 3.

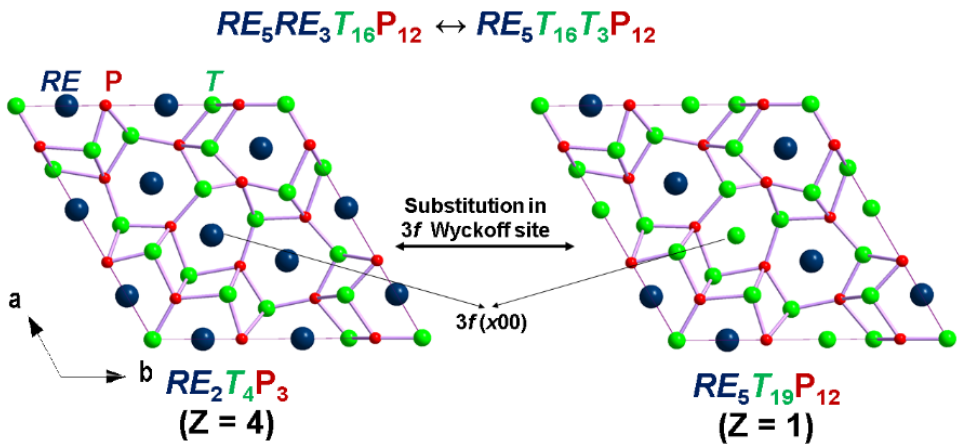

Рис. 3. Взаємозв'язок структурних типів $Ho_5Pd_{19}P_{12}$ та $Hf_2Co_4P_3$
Fig. 3. Relationship of the $Ho_5Pd_{19}P_{12}$ and $Hf_2Co_4P_3$ structure types

Похідними від структурного типу $Hf_2Co_4P_3$ і близькоспорідненими до $Ho_5Ni_{19}P_{12}$ [25] та між собою є структурні типи $Sc_5Co_{19}P_{12}$ [30], $Ce_5Cu_{19}P_{12}$ [31] $Nd_5Cu_{17,8}P_{12}$ [32] і $Sc_5Ni_{19-x}P_{12}$ [33], які також кристалізуються у просторовій групі *P*-62*m*. Так, кристалічна структура сполуки $Ho_5Ni_{19}P_{12}$ [25] характеризується повністю впорядкованим розташуванням атомів у правильних системах точок просторової групи *P*6-2*m*. Натомість у структурі $Sc_5Co_{19}P_{12}$ [30] замість позиції 1*a* (коефіцієнт заселення *G* = 100 %) наявна кристалографічна позиція 2*e*, яка на 50 % заповнена атомами перехідного металу, тоді як у структурі фосфіду $Ce_5Cu_{19}P_{12}$ [31] обидві позиції 6*i* та 6*j* заповнені атомами перехідних металів на 25 %, замість однієї позиції 3*f*, яка повністю заселена атомами Ni у структурі типу $Ho_5Ni_{19}P_{12}$.

Кристалічну структуру фосфіду $Nd_5Cu_{17,8}P_{12}$ [32] можна розглядати як дефектний варіант структури типу $Ho_5Ni_{19}P_{12}$ з позиціями 3*f*, частково заповненими атомами перехідного металу (*G* = 60 %). Схожий розподіл атомів виявлено у кристалічній структурі фосфіду $Sc_5Ni_{19-x}P_{12}$ з 3*f*-позиціями, частково заповненими атомами Ni4 (*G* = 77 %) [33].

Варто також зазначити, що дифрактограми від полікристалічних зразків цих сполук є подібними за розташуванням дифракційних максимумів, а відмінність у заселенні позицій впливатиме лише на їхню відносну інтенсивність, тому остаточні висновки щодо способу розташування атомів у правильних системах точок просторової групи *P*-62*m* можна зробити лише на підставі дослідження монокристала відповідної фази.

З літературних даних відомо про існування у споріднених системах, що містять РЗМ, перехідний метал (зокрема Ni чи Co) та фосфор, таких пар сполук: $Sc_5Ni_{19}P_{12}$–$Sc_2Ni_4P_3$; $Sc_5Co_{19}P_{12}$–$Sc_2Co_4P_3$; $Zr_5Co_{19}P_{12}$–$Zr_2Co_4P_3$; $Ho_5Co_{19}P_{12}$–$Ho_2Co_4P_3$; $Gd_5Co_{19}P_{12}$–$Gd_2Co_4P_3$ [34]. Отож дуже ймовірним, з огляду на близькі склади та близьку спорідненість структур, є існування у потрійних системах *RE*–Pd–P концентраційного поліморфізму фаз у межах граничних складів $RE_2Pd_4P_3$ та $RE_5Pd_{19}P_{12}$, наприклад, $Tb_2Pd_4P_3$–$Tb_5Pd_{19}P_{12}$ чи $Ho_2Pd_4P_3$–$Ho_5Pd_{19}P_{12}$, або утворення твердих розчинів у цих межах, що може бути спричинене взаємним заміщенням атомів РЗМ та паладію у кристалографічній позиції 3*f*, можливо й з утворенням їхньої статистичної суміші, як було виявлено раніше у структурі тернарного фосфіду $Yb_{2+3-x}Pd_{12-3+x}P_7$ (*x* =0,40) [12], що буде предметом наступного дослідження.

4. Висновки

Методом спікання шихти з вихідних компонентів (тербію, паладію і червоного фосфору) при 1 070 K з наступним тривалим гомогенізувальним відпалюванням за 870 K уперше синтезовано та рентгеноструктурним методом полікристала повністю вивчено кристалічну структуру нового тернарного фосфіду складу $Tb_2Pd_4P_3$ з гексагональною структурою типу $Hf_2Co_4P_3$, що близькоспоріднена зі структурою типу $Ho_5Ni_{19}P_{12}$.

За результатами рентгенофазового аналізу, фосфід $Tb_2Pd_4P_3$ за температури дослідження 870 K перебуває у термодинамічній рівновазі з раніше відомим фосфідом $TbPd_2P_2$ (CT $CeGa_2Al_2$).

З огляду на близьку спорідненість структурних типів $Hf_2Co_4P_3$ та $Ho_5Ni_{19}P_{12}$ висловлено припущення про існування концентраційного поліморфізму для тернарних фосфідів рідкісноземельних металів (*RE*) та паладію в межах граничних складів $RE_2Pd_4P_3$ та $RE_5Pd_{19}P_{12}$.

5. Подяки

О. Каричорт та О. Жак вдячні за фінансову підтримку фонду EURIZON H2020, g. a. No. 871072, також цю роботу частково фінансовано Simons Foundation (Award ID: 1290588).

Автори вдячні старшому науковому співробітнику П. Ю. Демченку (міжфакультетська науково-навчальна лабораторія рентгеноструктурного аналізу Львівського національного університету імені Івана Франка) за допомогу в отриманні дифрактограм полікристалічних зразків.

O. Karychort and O. Zhak thanks for financial support EURIZON H2020, g. a. No. 871072, and to Simons Foundation (Award ID: 1290588)

1. *Villars P.* Pearson's Handbook Desk Edition, Crystallographic Data for Intermetallic Phases. ASM International, Materials Park (OH 44073). 1997. Vol. 1–2. 2886 p.
2. *Kuz'ma Yu. B., Chykhrij S. I.* Phosphides // in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: Elsevier Science B. V. 1996. Vol. 23. P. 285–434.
3. *Pöttgen R., Hönle W., von Schnering H. G.* Phosphides: Solid State Chemistry. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*; King R. B. Ed., Wiley: New York, 2005. Vol. VII, 2nd ed. P. 4255–4308.
4. *Budnyk S. L.* Phase equilibria and crystal structure of the compounds in the systems {Ce, Yb}–{Co, Ni}–P and some relative ones // Abstr. Cand. Sci. Thesis (Inogr. Chem.). Lviv, 2002. 18 p. (in Ukrainian).
5. *Zelinska M., Oryshchyn S., Zhak O., Pivan J.-Y.* et al. The Er–Pd–{P, As, Sb} systems: phase equilibria, structures and magnetic properties // Coll. Abstr. XI Sci. Conf. "Lviv Chemistry Reading". Lviv, 30 May – 1 June 2007. P. H33.
6. *Jeitschko W., Hofmann W. K.* Ternary alkaline-earth and rare-earth metal palladium phosphides with $ThCr_2Si_2$ type and $La_6Ni_6P_{17}$-type structures // J. Less-Common Met. 1983. Vol. 95(2). P. 317–322. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90526-X
7. *Karychort O., Zhak O.* Crystal structure of the phosphides RPd_2P_2 (R = Gd, Tb, Dy та Er) // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. 2021. Vol. LXVI. P. 125–133. DOI: https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2021.66.125 (in Ukrainian).
8. *Johrendt D., Mewis A.* Preparation and crystal structure of SEPdP compounds (SE = rare-earth element) // Z. Naturforsch. B. 1990. Vol. 45., No. 9. P. 1262–1266.
9. *Johrendt D., Mewis A.* $Er_3Pd_7P_4$ – Kristallstrukturbestimmung und Extended Huckel Rechungen // Z. Anorg. Allg. Chem. 1994. Vol. 620. P. 561–565.
10. *Budnyk S. L., Prots Yu., Grin Yu., Kuz'ma Yu.* New ternary rare-earth palladium phosphides $R_3Pd_{20}P_6$ with $Cr_{23}C_6$ structure // Coll. Abstr. XIIIth Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. Lviv, September 2002. P. 87 (in Ukrainian).
11. *Zhak O., Pasternitska V., Malaniak Kh.* Crystal structure of the new phosphide $Y_3Pd_{20}P_6$ // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2013. Vol. 54 (1). P. 84–91 (in Ukrainian).
12. *Budnyk S., Prots Yu., Schmidt M., Schnelle W.* et al. $Yb_{2+3-x}Pd_{12-3+x}P_7$ (x = 0.40): Different Ytterbium Species in a Substituted Structural Motif of the $Zr_2Fe_{12}P_7$ Type // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. Vol. 630. P. 1062–1067. DOI: https://doi.org/10.1002/zaac.200400113
13. *Zhak O., Köhler J., Karychort O., Babizhetskyy V.* New ternary phosphides $RE_5Pd_9P_7$ (RE = Tm, Lu): synthesis, crystal and electronic structure // Z. Anorg. Allg. Chem. 2022. e202200024. DOI: https://doi.org/10.1002/zaac.202200024
14. *Zhak O., Karychort O., Babizhetskyy V., Zheng Ch.* Crystal and electronic structure of the new ternary phosphide $Ho_5Pd_{19}P_{12}$ // Z. Naturforsch. B. 2021. Vol. 76, No. 10–12. P. 669–676. DOI: https://doi.org/10.1515/znb-2021-0103
15. *Ban Z., Sikirica M.* The crystal structure of ternary silicides ThM_2Si_2 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu). // Acta Cryst. 1965. Vol. 18. P. 594–599. DOI: https://doi.org/10.1107/S0365110X6500141X
16. *Shatruk M.* $ThCr_2Si_2$ structure type: The "perovskite" of intermetallics // J. Solid State Chem. 2019. Vol. 272. P. 198–209. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.02.012

17. *Drachuck G., Böhmer A. E., Bud'ko S. L., Canfield P. C.* Magnetization and transport properties of single crystalline RPd_2P_2 (R = Y, La–Nd, Sm–Ho, Yb) // J. Magn. Magn. Mat. 2016. Vol. 417. P. 1–19. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.089
18. *Tran V. H., Bukowski Z.* Ferromagnetism in the Kondo-lattice compound $CePd_2P_2$ // J. Phys. Condens. Matter. 2014. Vol. 26. 255602. DOI: https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/25/255602
19. *Tran V. H., Bukowski Z. L., Tran L., Zaleski A.* Magnetic Phase Transition in $CePd_2P_2$ // Acta Phys. Pol. A. 2014. Vol. 126. P. 334–335. DOI: 10.12693/APhysPolA.126.334
20. *Ikeda Y., Yoshizawa H., Konishi S., Araki S.* et al. Characterization of ferromagnetic order in $CePd_2P_2$ // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. Vol. 592. 012013. DOI: https://doi.org/10.1088/1742-6596/592/1/012013
21. *Elmslie T. A., Van Gennep D., Bi W., Lai Y.* et al. Pressure-induced suppression of ferromagnetism in $CePd_2P_2$ // Phys. Rev. B. 2020. Vol. 102. 125146. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.125146
22. *Shang T., Chen Y. H., Jiang W. B., Chen Y.* et al. Tunable magnetic orders in $CePd_2As_{2-x}P_x$ // J. Phys. Condens. Matter. 2014. Vol. 26(4). 045601. DOI: https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/4/045601
23. *Akselrud L., Grin Yu.* WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. 2014. Vol. 47. P. 803–805. DOI: https://doi.org/10.1107/S1600576714001058
24. *Masciocchi N.* The contribution of powder diffraction methods to structural crystallography: Rietveld and ab-initio techniques // Rigaku J. 1997. Vol. 14, No. 2. P. 9–16.
25. *Pivan J.-Y., Guérin R., Sergent M.* Ternary rare-earth transition metal phosphides. I. Synthesis and crystal structure of $Ho_5Ni_{19}P_{12}$ // Inorg. Chim. Acta. 1985. Vol. 109. P. 221–224. DOI: https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)81774-0
26. *Ganglberger E.* Die Kristallstruktur von $Co_4Hf_2P_3$ // Monatsh. Chem. 1968. Vol. 99, Iss. 2. P. 566–574. DOI: https://doi.org/10.1007/BF00901205
27. *Karychort O. R., Zhak O. V.* New phosphides $Tb_5Pd_{19}P_{12}$ and $Ho_5Pd_{19}P_{12}$ and their crystal structure // Call. Abstr. XX Int. Conf. of Students and Postgraduates "Modern Problems of Chemistry". Kyiv, 20–22 May 2020. P. 90 (in Ukrainian).
28. *Karychort O. R., Zhak O. V.* Crystal and electronic structure of new phosphides $RE_5Pd_{19}P_{12}$ // V Int. (XV Ukr.) Sci. Conf. for Students and Young Scientists "Current Chemical Problems-2022". Vinnytsia, March 22–24 2022. P. 44.
29. *Wiberg N.* Holleman-Wiberg Lehrbuch der anorganischen Chemie. Berlin–New York: Walter de Gruyter, 1995. P.1838–1841.
30. *Jeitschko W., Reinbold E.* Structural chemistry of new scandium cobalt phosphides with a metal:phosphorus ratio of 2:1 // Z. Naturforsch. 1985. Vol. 40*b*. P. 900–905.
31. *Chykhrij S. I., Loukashouk G. V., Oryshchyn S. V., Kuz'ma Yu. B.* Phase equilibria in Ce–Cu–P ternary system at 400 °C and 600 °C // J. Alloys Compds. 1997. Vol. 248. P. 224–232. DOI: https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02584-4
32. *Oryshchyn S. V., Chykhrij S. I., Babizhetskyy V. S., Kuz'ma Yu. B.* Crystal structure of the new phosphides $R_5Cu_{19-x}P_{12}$ (R = Ca, La, Ce, Pr, Nd, Sm) // Dop. Akad. Nauk Ukr. SSR, Ser. B. 1991. No. 6. P. 138–141.
33. *Stojko S., Davydov V., Babizhetsky V., Oryshchyn S.* Crystal structure of a new ternary phosphide $Sc_5Ni_{19-x}P_{12}$ (x= 0.69) // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2003. Vol. 43. P. 40–45.

34. *Jeitschko W., Meisen U., Reinbold E. J.* Scandium as an Element Intermediate between Rare Earth and Transition Metals in Intermetallics: Crystal Structures of $Sc_2Fe_{12}P_7$, $Sc_{3.6}Fe_{10.4}P_7$, and $Sc_2Co_4P_3$. Other New Compounds with $Zr_2Fe_{12}P_7$, $Hf_2Co_4P_3$, $Sc_5Co_{19}P_{12}$, and $Yb_6Co_{30}P_{19}$ Type Structures // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. Vol. 638, No. 5. P. 770–778. DOI: https://doi.org/10.1002/zaac.201100502

CRYSTAL STRUCTURE OF THE TERNARY PHOSPHIDES $Tb_2Pd_4P_3$ AND $TbPd_2P_2$

O. Zhak*, O. Karychort

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

Crystal structure of a new ternary phosphide of terbium and palladium $Tb_2Pd_4P_3$ has been studied by the powder X-ray diffraction method: space group *P*-62*m*, Pearson symbol *hP*36, $Hf_2Co_4P_3$ type structure, lattice parameters a = 13.1123(5) Å, c = 3.9715(2) Å, V = 591.35(7) Å^3, R_I = 0.0684; R_P = 0.0742. The atomic parameters in the structure of earlier known ternary phosphide $TbPd_2P_2$ have been also refined: space group *I*4/*mmm*, Pearson's symbol *tI*10, $ThCr_2Si_2$-type structure, lattice parameters a = 4.0230(1) Å, c = 9.8386(2) Å, V = 159.23(2) Å^3, R_I = 0.0230; R_P = 0.0742.

A sample of the initial composition of $Tb_{20}Pd_{40}P_{40}$ was synthesized by sintering a charge from the pure initial components (terbium, palladium, and red phosphorus) at 1 070 K, followed by a long homogenizing annealing at 870 K. According to X-ray phase analysis data, new $Tb_2Pd_4P_3$ phosphide is in thermodynamic equilibrium with the previously known phosphide $TbPd_2P_2$ at the temperature of 870 K.

The features of the crystal structure of the $Hf_2Co_4P_3$ type have been analyzed and its relationships with the closely related types $Ho_5Ni_{19}P_{12}$, $Sc_5Co_{19}P_{12}$, $Nd_5Cu_{17.8}P_{12}$, and $Ce_5Cu_{19}P_{12}$ have been shown.

The difference between $Hf_2Co_4P_3$ and $Ho_5Ni_{19}P_{12}$ types lies in the fact that in the structure of $Hf_2Co_4P_3$ (Z = 4), the crystallographic site 3*f* (*x*00) is completely occupied by Hf atoms (large metal atoms or *RE*-atoms), while in the $Ho_5Ni_{19}P_{12}$ structure (Z = 1), the mentioned site is completely filled with Ni atoms (medium-sized metal atoms or T-atoms), which causes a change in the composition of the compound according to the scheme: $RE_5\boldsymbol{RE_3}T_{16}P_{12} = RE_5\boldsymbol{T_3}T_{16}P_{12} = RE_5T_{19}P_{12}$.

The existence of a concentration polymorphism for ternary phosphides of rare earth metals (*RE*) and palladium within the boundary compositions $RE_2Pd_4P_3$ and $RE_5Pd_{19}P_{12}$ is suggested.

O. Karychort and O. Zhak thanks for financial support EURIZON H2020, g. a. No. 871072, and to Simons Foundation (Award ID: 1290588).

Keywords: crystal structure, X-ray powder crystal diffraction, terbium, palladium, phosphide.

Стаття надійшла до редколегії 10.11.2023
Прийнята до друку 09.09.2024