

УДК 548.736.5

**Н.З.Семусь, Ю.Я.Луцишин, С.Я.Пукас, Я.О.Токайчук, Р.Є.Гладишевський**  
**НОВІ ТЕТРАРНІ АЛЮМОГЕРМАНІДИ ЗІ СТРУКТУРОЮ ТИПУ Tb<sub>2</sub>NiAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>**

Методом електродугової плавки синтезовано дев'ять нових тетрарних сполук R<sub>2</sub>CoAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> (R = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu) та рентгенівським методом порошку визначено їхню кристалічну структуру. З'ясовано, що сполуки кристалізуються зі структурою тетрагонального типу Tb<sub>2</sub>NiAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> (символ Пірсона *tI18*, просторова група *I4/mmm*). Вздовж кристалографічного напрямку [001] у структурі чергуються два види шарів, що містять куби. Один вид шару побудований кубами складу Al<sub>8</sub>, кожен другий куб центрований атомом Co, тоді як другий вид шару викладений дещо деформованими пустими кубами складу R<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>.

*ВСТУП.* Важливою складовою пошуку функціональних неорганічних матеріалів є синтез нових сполук. Детальне вивчення їхньої кристалічної структури необхідне як для практичного впровадження сполук, так і для теоретичного узагальнення знань про речовини. Це також дозволяє виявити кристалохімічні закономірності сполук і, цим самим, зробити процес створення матеріалів на їхній основі цілеспрямованим.

Мета нашої роботи — синтез нових тетрарних алюмогерманідів *f*- та *d*-елементів. Сьогодні є відомості про існування 30 сполук у чотирикомпонентних системах R—{Fe,Co,Ni,Au,Ag}—Al—Ge (R — рідкісноземельний елемент) [1], кристалічна структура яких належить до шести структурних типів (табл. 1). У структурах типів Er<sub>5</sub>Ni<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub>, Y<sub>3</sub>NiAl<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>, Tb<sub>2</sub>NiAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>NiAl<sub>5.77</sub>Ge<sub>2.64</sub> та SmNiAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> усі атоми розміщені в порядку, тоді як у структурі типу Pr(Ag<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2.2</sub> атоми Ag та Al утворюють статистичну суміш. Максимальна кількість сполук знайдена для структурних типів Y<sub>3</sub>NiAl<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub> та Tb<sub>2</sub>NiAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>: 14 та 6 представників відповідно. З рідкісноземельними металами Y та Er утворюються найбільше сполук — 6 та 9.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Для проведення дослідження синтезовано зразки складу R<sub>2</sub>CoAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> (R = Y, Sm, Gd–Lu) сплавленням чистих металів (вміст основного компонента, % мас.: Y ≥ 99.76, Sm ≥ 99.83, Gd ≥ 99.86, Tb ≥ 99.83, Dy ≥ 99.83, Ho ≥ 99.83, Er ≥ 99.83, Tm ≥ 99.82, Yb ≥ 99.82, Lu ≥ 99.83, Co ≥ 99.99, Al ≥ 99.998 та Ge 99.999) в атмосфері аргону на водоохолоджуваному мідному поді електродугової печі з вольфрамовим електродом. Для очищення аргону як гетер вико-

ристано пористий титан. Сплави гомогенізовано у вакуумованих кварцевих ампулах при 600 °С протягом 1800 год, потім 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<sub>α</sub>) та STOE STADI P (проміння Cu K<sub>α1</sub>). Уточнення кристалічної структури здійснено методом Рітвельда з використанням програми DBWS-9807 [16].

*ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.* Визначено, що всі сплави є однофазними та містять сполуку зі структурою типу Tb<sub>2</sub>NiAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>. Підтверджено існування сполуки з Er і вперше встанов-

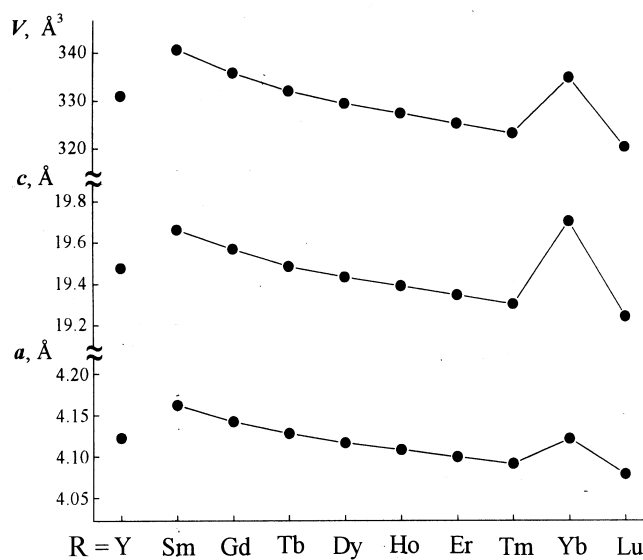


Рис. 1. Залежність параметрів елементарних комірок сполук R<sub>2</sub>CoAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> від рідкісноземельного металу.

---

лено утворення сполук з Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb та Lu. Параметри елементарних комірок ізоструктурних сполук  $R_2CA_4Ge_2$  представлено у табл. 2; вони закономірно зменшуються при переході від Sm до Lu (рис. 1). Параметри елементарної комірки сполуки з Yb не вкладаються в загальну закономірність, що може бути пояснено валентним станом Yb(II).

У табл. 3 наведено експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних і результати уточнення структури тетравної сполуки  $Ho_2CoAl_4Ge_2$ , а на рис. 2 зображено дифрактограми відповідного сплаву.

Структура тетрагонального типу  $Tb_2NiAl_4Ge_2$  має впорядковане розташування всіх атомів і кожен сорт атома займає лише одну правильну систему точок просторової групи  $I4/mmm$ .

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки  $Ho_2CoAl_4Ge_2$  подано у табл. 4, міжатомні відстані та координаційні многогранники атомів, зображені за допомогою програми ATOMS [17], — у табл. 5. У структурі  $Ho_2CoAl_4Ge_2$  координаційний многогранник для атома Co складається лише з атомів Al, які формують куб ( $Al_8$ ). Координаційний поліедр для атома Ge побудований з атомів двох сортів, Ho та Al, і має форму тетрагональної антипризми складу  $Ho_4Al_4$  з одним додатковим атомом Ho навпроти квадратної основи, утвореної атомами Ho. Атом Al розміщений в центрі тетрагональної призми складу  $Ho_2Co_2Al_4$  з трьома додатковими атомами — двома атомами Ge навпроти бокових граней складу  $Ho_2Al_2$  та одним Al навпроти ребра призми з атомів Co. Координаційний многогранник для атома Ho — пентагональна призма складу  $Ho_4Al_2Ge_4$  з чотирма додатковими атомами Ho навпроти двох прямокутних та двох п'ятикутних граней, двома атомами Al та одним атомом Ge навпроти трьох інших прямокутних граней та ще одним атомом Co навпроти ребра призми з атомів Al.

Т а б л и ц я 2

Параметри елементарних комірок сполук  $R_2CoAl_4Ge_2$  (структурний тип  $Tb_2NiAl_4Ge_2$ ,  $I118$ ,  $I4/mmm$ )

Сполука	$a$	$c$	$V, \text{Å}^3$
	$\text{Å}$		
$Y_2CoAl_4Ge_2$	4.12206(2)	19.4750(2)	330.908(6)
$Sm_2CoAl_4Ge_2$	4.1617(3)	19.661(2)	340.52(4)
$Gd_2CoAl_4Ge_2$	4.1419(2)	19.567(1)	335.69(3)
$Tb_2CoAl_4Ge_2$	4.1277(2)	19.482(1)	331.93(3)
$Dy_2CoAl_4Ge_2$	4.1164(2)	19.431(1)	329.25(4)
$Ho_2CoAl_4Ge_2$	4.10681(5)	19.3824(3)	326.901(7)
$Er_2CoAl_4Ge_2$	4.0993(2)	19.344(1)	325.07(4)
$Er_2CoAl_4Ge_2$ [10]	4.0970	19.343	324.68
$Tm_2CoAl_4Ge_2$	4.0911(3)	19.301(2)	323.04(4)
$Yb_2CoAl_4Ge_2$	4.1213(6)	19.700(3)	334.62(8)
$Lu_2CoAl_4Ge_2$	4.0788(3)	19.240(2)	320.09(4)

Т а б л и ц я 3

Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних і результати уточнення структури сполуки  $Ho_2CoAl_4Ge_2$

Параметри	Значення
Структурний тип	$Tb_2NiAl_4Ge_2$
Символ Пірсона	$I118$
Просторова група	$I4/mmm$
Параметри комірки, $\text{Å}$	$a=4.10681(5); c=19.3824(3)$
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	326.901(7)
Кількість формульних одиниць $Z$	2
Густина $D_x, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	6.522
Дифрактометр	STOE STADI P
Проміння	$CuK_{\alpha 1}$
Метод сканування	$2\theta/\omega$
Інтервал $2\theta, ^\circ$	6.000—117.345
Крок сканування, $^\circ$	0.015
Час сканування в точці, с	780
Текстура $G$ [напряв]	1.199(1) [001]
Кількість відбить	103
Нульове значення $2\theta, ^\circ$	-0.0031(6)
Ширина піків $U, V, W$	0.066(3), -0.007(2), 0.012(1)
Змішування $\eta$	0.705(5)
Асиметрія піків $C_M$	-0.057(3)
Кількість уточнених параметрів	17
Фактори достовірності	
$R_B, R_p, R_{wp}$	0.084, 0.0199, 0.0271
Фактор добротності $S$	0.75

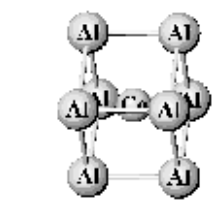
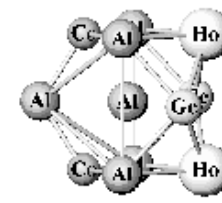
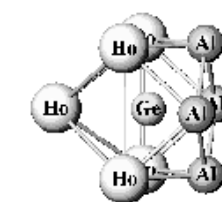
Т а б л и ц я 4

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки  $Ho_2CoAl_4Ge_2$  (структурний тип  $Tb_2NiAl_4Ge_2$ ,  $I118$ ,  $I4/mmm$ ,  $a=4.10681(5)$ ,  $c=19.3824(3) \text{Å}$ )

Атом	ПСТ	Координати атомів			$B_{\text{ізо}}, \text{Å}^2$
		$x$	$y$	$z$	
Ho	$4e$	0	0	0.1845(1)	0.47(3)
Co	$2a$	0	0	0	0.51(8)
Al	$8g$	0	1/2	0.0645(2)	1.07(5)
Ge	$4e$	0	0	0.3351(1)	0.38(4)

Т а б л и ц я 5

Міжатомні відстані в структурі сполуки  $Ho_2CoAl_4Ge_2$  та координаційні многогранники атомів

Атоми	$\delta, \text{Å}$	Многогранник	
Ho	- 1 Ge	2.919(3)	
	- 4 Ge	2.929(1)	
	- 4 Al	3.103(3)	
	- 1 Co	3.576(2)	
	- 4 Ho	3.858(2)	
	- 4 Ho	4.107(1)	
Co	- 8 Al	2.404(2)	
			
	Al	- 2 Co	2.404(2)
		- 1 Al	2.500(6)
- 2 Ge		2.829(3)	
- 4 Al		2.904(1)	
Ge	- 2 Ho	3.103(3)	
			
	- 4 Al	2.829(3)	
	- 1 Ho	2.919(3)	
Ho	- 4 Ho	2.929(1)	
			

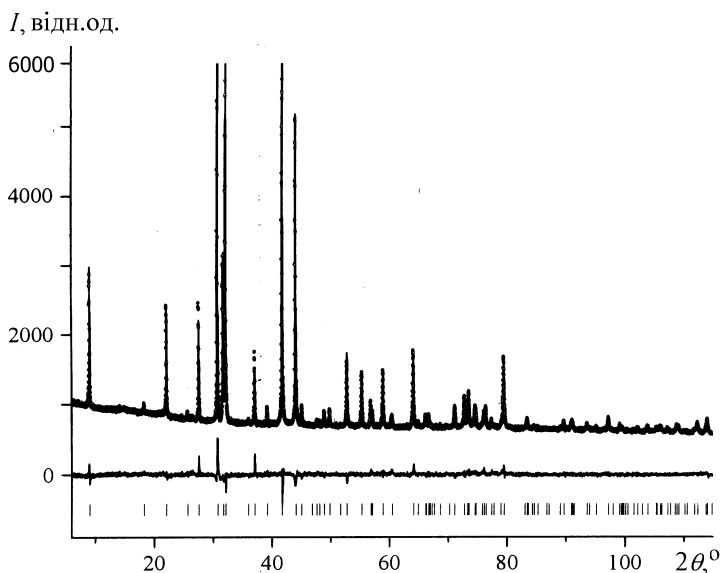


Рис. 2. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми тетравної сполуки  $\text{Ho}_2\text{CoAl}_4\text{Ge}_2$  (проміння  $\text{CuK}\alpha_1$ ).

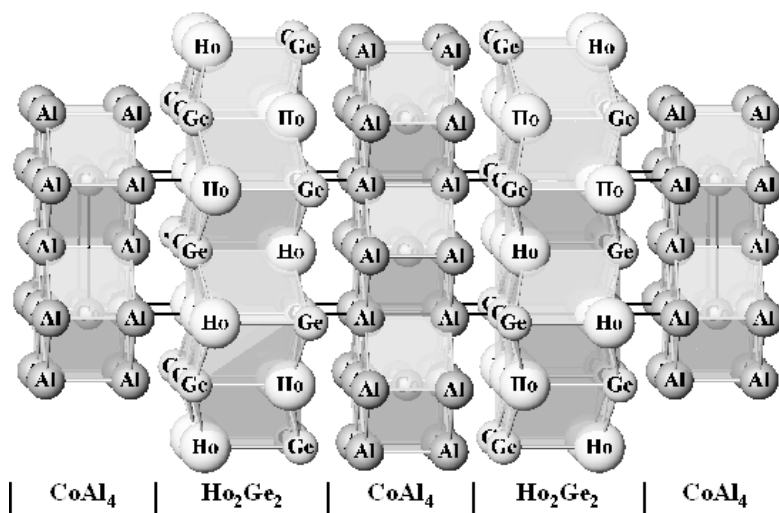


Рис. 3. Чергування двох видів шарів вздовж кристалографічного напрямку [001] у структурі сполуки  $\text{Ho}_2\text{CoAl}_4\text{Ge}_2$ .

Структуру сполуки  $\text{Ho}_2\text{CoAl}_4\text{Ge}_2$  можна розглядати як чергування двох видів шарів, що містять куби, вздовж кристалографічного напрямку [001] (рис. 3). Один вид шару побудований кубами складу  $\text{Al}_8$ , кожен другий куб центрований атомом  $\text{Co}$ , тоді як інший вид шару викладений дещо деформованими пустими кубами складу  $\text{Ho}_4\text{Ge}_4$ . Формулу сполуки можна представити як  $\text{CoAl}_4 + \text{Ho}_2\text{Ge}_2 = \text{Ho}_2\text{CoAl}_4\text{Ge}_2$ .

**РЕЗЮМЕ.** Методом електродугової плавки синтезовані дев'ять нових четверних сполувань  $\text{R}_2\text{CoAl}_4\text{Ge}_2$  ( $\text{R} = \text{Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu}$ ) і рентгеновим методом порошка определена їх кристаллическая структура. Установлено, що сполування кристалізуються со структурою тетрагонального типа  $\text{Tb}_2\text{NiAl}_4\text{Ge}_2$  (символ Пирсона  $t18$ , просторанствена група  $I4/mmm$ ). Вдоль кристалографічного напрямку [001] в структурі чередуються два види шарів, які складаються з кубів. Один вид шару побудований з кубів складу  $\text{Al}_8$ , атом  $\text{Co}$  центрує кожен другий куб, тоді як другий вид шару містить дещо деформовані пусті куби складу  $\text{R}_4\text{Ge}_4$ .

**SUMMARY.** Nine new quaternary compounds  $\text{R}_2\text{CoAl}_4\text{Ge}_2$  ( $\text{R} = \text{Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu}$ ) were synthesized by arc-melting and their crystal structures determined by X-ray powder diffraction. The compounds crystallize in the tetragonal structure type  $\text{Tb}_2\text{NiAl}_4\text{Ge}_2$  (Pearson symbol  $t18$ , space group  $I4/mmm$ ). In the structure along the crystallographic direction [001] two kinds of layer that contain cubes alternate. One kind of layer is built by cubes of composition  $\text{Al}_8$ , every second cube being centered by  $\text{Co}$  atom, where as another kind of layer consists of slightly deformed empty cubes of composition  $\text{R}_4\text{Ge}_4$ .

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds* / Eds. P.Villars, K.Cenzual. -Materials Park: ASM International (OH), Release 2013/14.
2. *Demchenko P.Y., Konczyk J., Demchenko G. et al. // Acta Crystallogr. C. -2006. -62. -P. i29–i31.*
3. *Семусь Н.З., Луцишин Ю.Я., Гладішевський Р.С., Галез Ф. // Тези доп. XVIII Укр. конф. з неорган. хімії. -Харків, 2011. -С. 195.*
4. *Семусь Н., Луцишин Ю., Пукас С. та ін. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -2014. -55. -С. 135–141.*
5. *Демченко Г., Демченко П. // Там же. -2010. -51. С. 45–51.*
6. *Демченко Г., Демченко П., Гладішевський Р. // Зб. наук. праць 11 наук. конф. Львів. хім. читання. -Львів, 2007. -С. Н59.*
7. *Zhao J.T., Parthe E. // Acta Crystallogr. C. -1990. -46.*

- P. 2273—2276.
8. *Demchenko G., Konczyk J., Demchenko P.Y. et al.* // Acta Crystallogr. E. -2005. -**61**. -P. i273—i274.
  9. *Семусьо Н., Луцишин Ю., Гладшевський Р., Галез Ф.* // Зб. наук. праць 13 наук. конф. "Львів. хім. читання". -Львів, 2011. -С. Н65.
  10. *Demchenko G., Demchenko P., Gladyshevskii R., Muratova L.* // Coll. Abs. X. Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd. -Lviv, 2007. -P. 51.
  11. *Sieve B., Trikalitis P.N., Kanatzidis M.G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. -2002. -**628**. -P. 1568—1574.
  12. *Demchenko G., Konczyk J., Demchenko P. et al.* // Chem. Met. Alloys. -2008. -**1**. -P. 254—260.
  13. *Kozak R., Akselrud L.G., Pietraszko A., Gladyshevskii R.* // Acta Crystallogr. A. -2011. -**67**. -P. C618.
  14. *Sieve B., Chen X., Cowen J.A. et al.* // Chem. Mater. -1999. -**11**. -P. 2451—2455.
  15. *Wu X., Kanatzidis M.G.* // J. Solid State Chem. -2005. -**178**. -P. 3233—3242.
  16. *Young R.A., Sakthivel A., Moss T.S., Paiva-Santos C.O.* // J. Appl. Crystallogr. -1995. -**28**. -P. 366—367.
  17. *Dowty E.* ATOMS – A Computer Program for Displaying Atomic Structures. -Kingsport (TN), 1999.

Львівський національний університет  
ім. Івана Франка

Надійшла 29.12.2014