

УДК 546.64.181.1+662.018.234

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА НОВОГО ФОСФІДУ $Y_3Pd_{20}P_6$

О. Жак, В. Пастерницька, Х. Маланяк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: olgazhak@yahoo.com*

Рентгеноструктурним методом полікристала вивчено кристалічну структуру нового тернарного фосфіду  $Y_3Pd_{20}P_6$ : структурний тип  $Cr_{23}C_6$ , просторова група  $Fm-3m$ ,  $a = 1,21248(8)$  нм,  $R_1 = 0,0479$   $R_p = 0,1104$ .

*Ключові слова:* кристалічна структура, рідкісноземельний метал, Паладій, фосфід.

Систему  $Y-Pd-P$ , як і більшість систем  $Ln-Pd-P$ , раніше вивчали лише для синтезу окремих тернарних сполук та вивчення їхніх кристалічних структур. Сьогодні в цій системі відомо про існування двох фосфідів:  $YPd_2P_2$  (СТ  $CaAl_2Ga_2$ ) [1] та  $\sim YPd_7P$  (СТ  $Er_{1+x}Pd_{7-x}P$ ,  $x = 0,24$ ) [2], проте для жодного з них не проведено повного дослідження кристалічної структури.

Про існування серії ізоструктурних сполук  $Ln_3Pd_{20}P_6$ , де  $Ln = La-Lu$ , повідомляють автори праці [3], які довели належність їхньої структури до типу  $Cr_{23}C_6$ , причому для сполук з  $Eu$  та  $Yb$  параметри атомів у структурі визначено рентгеноструктурним методом монокристала. Наша мета – синтез і дослідження кристалічної структури нового тернарного фосфіду  $Y_3Pd_{20}P_6$ , існування якого ми виявили під час дослідження системи  $Y-Pd-P$ .

Для приготування зразків використовували компактний ітрії і порошки паладію та червоного фосфору (усі матеріали чистотою не менше 0,999 мас. част. основного компонента). Для синтезу зразків стружку ітрію перемішували з порошками паладію і червоного фосфору, спресовували у сталевій пресформі та запаювали у вакуумовані кварцові ампули. Спресовані брикети вихідних компонентів спікали за поступового (200 град/добу) підвищення температури до 800 °C протягом 100–150 год. Потім зразки повільно охолоджували разом із піччю і переплавляли в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону (Ті-гетер) на мідному водоохолоджуваному поді. Для гомогенізації зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах у муфельних печах з автоматичним регулюванням температури при 800 °C не менше 700 год, після чого їх гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул.

Дифрактограми всіх синтезованих зразків одержали на порошковому дифрактометрі Huber Imaging Plate Guinier Camera G670 ( $CuK_{\alpha 1}$ -випромінювання,  $2\theta_{\text{макс}} = 100^\circ$ ). Окремі фази ідентифікували, розраховуючи одержану дифрактограму з уточненням параметрів елементарних комірок виявлених сполук. Для обчислень використовували комплекси програм WinCSD [4] і FullProf.2k [5].

За результатами рентгенофазового аналізу дифрактограми зразків  $Y_{10,3}Pd_{69}P_{21,7}$ ,  $Y_{14,3}Pd_{57,1}P_{28,6}$  та  $Y_{21,4}Pd_{50}P_{28,6}$  у значній кількості містили відбиття, які вдалося проіндексувати в кубічній сингонії (просторова група  $Fm-3m$ ) з параметром елементарної комірки  $a \approx 1,212(1)$  нм. Аналіз літературних даних засвідчив, що такі метричні характеристики притаманні фосфідам складу  $Ln_3Pd_{20}P_6$ , які мають структуру типу  $Cr_{23}C_6$  і утворюють ряд ізоструктурних сполук від лантану до лютецію включно [3].

Оскільки за даними рентгенофазового аналізу зразок вихідного складу  $Y_{10,3}Pd_{69}P_{21,7}$  практично не містив домішок інших фаз (табл. 1), то для нього уточнили параметри атомів у структурі фази  $Y_3Pd_{20}P_6$ , використавши координати атомів у структурі сполуки  $Er_3Pd_{20}P_6$  [6] як вихідну модель. Масив експериментальних інтенсивностей та кутів відбиття від полікристалічного зразка  $Y_{10,3}Pd_{69}P_{21,7}$  отримували, застосовуючи дифрактометр STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором за схемою модифікованої геометрії Гінье, метод на проходження (Cu  $K_{\alpha 1}$ -випромінювання, увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна,  $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів  $6 \leq 2\theta \leq 110$  із кроком  $0,015^\circ 2\theta$ , крок детектора  $0,480^\circ 2\theta$ , час сканування в кроці 200 с). Рентгенівський профільний аналіз та рентгеноструктурний аналіз проведено за допомогою пакета програм WinCSD [4]).

Уточнені координати та параметри зміщення атомів у структурі фосфіду  $Y_3Pd_{20}P_6$  наведено в табл. 2. Як бачимо, ця структура належить до типу  $Cr_{23}C_6$  з майже впорядкованим розподілом атомів, лише у позиції  $4a$ , яку займають атоми Ітрію, простежується невелика дефектність, коефіцієнт заповнення позиції становить  $96(1)\%$ .

Таблиця 1

Умови дослідження та кристалографічні характеристики сполуки  $Y_3Pd_{20}P_6$  у зразках різного складу

Вихідний склад зразка	$Y_{10,3}Pd_{69}P_{21,7}$	$Y_{14,3}Pd_{57,1}P_{28,6}$
Структурний тип	$Cr_{23}C_6$	
Просторова група	$Fm-3m$	
Параметри елементарної комірки:		
$a$ , нм	1,21248(8)	1,21196(7)
$V$ , нм <sup>3</sup>	1,78216(3)	1,7802(2)
Кількість формульних одиниць, $Z$	4	
Кількість атомів в елементарній комірці	116	
Обчислена густина, г/см <sup>3</sup>	9,603	9,630
Дифрактометр	STOE STADI P	Guinier
Випромінювання і довжина хвилі	Cu $K_{\alpha 1}$ , $\lambda=1,54056$ Å	
Спосіб уточнення структури	Повнопрофільний	
Кількість атомних позицій	5	
Кількість параметрів, які уточнювали	10	11
Межі $2\theta$	6–110	8–100
Фактори розбіжності	$R_I = 0,0479$ $R_P = 0,1104$	$R_F = 0,0437$ $R_{Bragg} = 0,0540$
Комплекс програм	WinCSD [4]	FullProf.2k[5]

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри теплового зміщення атомів у структурі сполуки  $Y_3Pd_{20}P_6$  (зразок складу  $Y_{10,3}Pd_{69}P_{21,7}$ )

Атоми	ПСТ	Координати			$B_{iso} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
		$x/a$	$y/b$	$z/c$	
Y1*	$4a$	0	0	0	1,22(14)
Y2	$8c$	1/4	1/4	1/4	1,23(10)
Pd1	$48h$	0	0,1729(1)	0,1729(1)	1,55(4)
Pd2	$32f$	0,3846(1)	0,3846(1)	0,3846(1)	1,31(5)
P	$24e$	0,2624(8)	0	0	1,40(2)

\* Коефіцієнт заповнення позиції  $G = 0,96(1)$ .

На рис. 1 зображено експериментальну, обчислену та різницеву дифрактограми зразка  $Y_{10,3}Pd_{69}P_{20,7}$  із зазначенням положень брегівських кутів для сполуки  $Y_3Pd_{20}P_6$ .

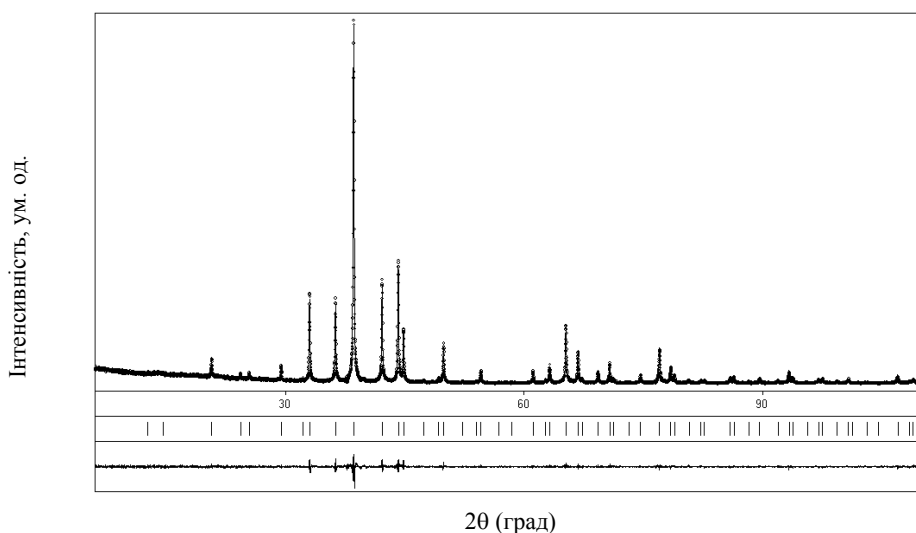


Рис. 1. Експериментальна (точки), обчислена (суцільна лінія) дифрактограми зразка  $Y_{10,3}Pd_{69}P_{20,7}$  та різницева діаграма (внизу). Вертикальними рисками позначено відбиття фази  $Y_3Pd_{20}P_6$

Міжатомні віддалі у структурі тернарного фосфіду  $Y_3Pd_{20}P_6$  (табл. 3) близькі до відповідних сум атомних радіусів чистих компонентів ( $r_Y = 0,1766 \text{ нм}$ ,  $r_{Pd} = 0,1376 \text{ нм}$ ,  $r_P = 0,110 \text{ нм}$  [7]). Зменшення віддалей, яке простежується між атомами Pd1 і P ( $\delta = 0,2360(5) \text{ нм}$ ), не перевищує 5 % від суми атомних радіусів, що засвідчує переважання металічного типу зв'язку в цій сполуці. Значніше зменшення віддалей між атомами Y2 і Pd2, що займають позиції  $8c$  і  $32f$ , відповідно, ( $\delta = 0,2828(1) \text{ нм}$ ), яке досягає 10 % від суми радіусів компонентів, простежували й раніше у структурах ізотипних сполук, зокрема, для боридів з надструктурою складу  $R_3X_{20}B_6$  ( $R$  – рідкісноземельний,  $X$  – перехідний метал), що можна пояснити частковою іонізацією

атомів R-компонента [9], оскільки у структурі  $Cr_{23}C_6$  зменшення віддалей немає. Зазначимо, що аналогічне як у структурі  $Y_3Pd_{20}P_6$  упорядковане розташування атомів у кристалографічних позиціях раніше спостережено в структурі тернарного бориду  $Mg_3Ni_{20}B_6$ : атоми Магнію – в  $4a$  і  $8c$ , Нікелю – в  $48h$  і  $32f$ , а Бору – у  $24e$  [10].

Таблиця 3

Міжатомні віддалі ( $\delta$ ) та координаційні числа атомів у структурі  $Y_3Pd_{20}P_6$

Атоми	$\delta$ , нм	КЧ	Атоми	$\delta$ , нм	КЧ
Y1 – 12Pd1	0,2964(1)	18	Pd2 – 3P	0,2472(6)	13
6P	0,3181(10)		3Pd2	0,2797(2)	
Y2 – 4Pd2	0,2828(1)	16	Y2	0,2828(1)	
12Pd1	0,3307(5)		6Pd1	0,3006(2)	
Pd1 – 2P1	0,2360(5)	14	P – 4Pd1	0,2360(5)	9
Pd1	0,2645(2)		4Pd2	0,2472(6)	
4Pd1	0,2964(1)		Y1	0,3181(10)	
Y1	0,2964(1)				
4Pd2	0,3006(2)				
2Y2	0,3307(5)				

За результатами рентгенофазового аналізу зразок вихідного складу  $Y_{14,3}Pd_{57,1}P_{28,6}$  містив як головну фазу нову тернарну сполуку  $Y_3Pd_{20}P_6$ , а також у меншій кількості другу фазу, склад якої можна записати формулою  $YPd_3P_x$  і яка, очевидно, є одним зі складів твердого розчину фосфору на основі бінарної сполуки  $YPd_3$  зі структурою типу  $AuCu_3$ . Про утворення таких фаз повідомляли раніше [2, 3], зокрема, у праці [3] наведено результати дослідження структури фази  $YbPd_3P_x$  ( $x = 0,15$ ) рентгеноструктурним методом монокристала, проте сьогодні остаточно не вирішено, чи ця фаза є індивідуальною тернарною сполукою, чи твердим розчином включення фосфору в бінарну фазу  $YbPd_3$  з кубічною структурою типу  $AuCu_3$ .

Ми уточнили параметри атомів у структурі сполуки  $Y_3Pd_{20}P_6$  методом порошку за дифрактограмою двофазового зразка  $Y_{14,3}Pd_{57,1}P_{28,6}$  з урахуванням наявності як другої фази сполуки  $YPd_3P_x$  ( $x = 0,15$ ). У табл. 4 зазначено вміст кожної фази, виявленої у зразку вихідного складу  $Y_{14,3}Pd_{57,1}P_{28,6}$ . Координати та параметри теплового зміщення атомів у структурі  $Y_3Pd_{20}P_6$  (табл. 5) визначено методом повнопрофільного уточнення за Рітвельдом за допомогою комплексу FullProf.2k [5]. На рис. 2 показано експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми зразка  $Y_{14,3}Pd_{57,1}P_{28,6}$ .

Таблиця 4

Уточнені значення параметрів комірок, факторів розбіжності та вміст кожної фази, виявленої у зразку  $Y_{14,3}Pd_{57,1}P_{28,6}$

Сполука	Параметр комірки $a$ , нм	$R_f$	$R_{Bragg}$	Вміст фази у зразку, % мас.
$Y_3Pd_{20}P_6$	1,21196(7)	0,0437	0,0540	70,8
$YPd_3P_x$ ( $x = 0,15$ )	0,41416(2)	0,0335	0,0327	29,2

Як бачимо з табл. 5, на відміну від результатів уточнення структури  $Y_3Pd_{20}P_6$  за дифрактограмою зразка вихідного складу  $Y_{10,3}Pd_{69}P_{20,7}$ , у цьому випадку всі правильні системи точок зайняті атомами Ітрію, Паладію та Фосфору повністю, як це спостерігали, зокрема, для ізоструктурної сполуки  $Er_3Pd_{20}P_6$ , структуру якої дослідили методом монокристалу [6].

Таблиця 5

Координати та ізотропні параметри теплового зміщення атомів у структурі сполуки  $Y_3Pd_{20}P_6$  (зразок складу  $Y_{14,3}Pd_{57,1}P_{28,6}$ )

Атоми	ПСТ	Координати			$B_{\text{ізо}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
		$x$	$y$	$z$	
Y1	$4a$	0	0	0	0,93(1)
Y2	$8c$	1/4	1/4	1/4	0,93(1)
Pd1	$48h$	0	0,1728(4)	0,1728(4)	0,93(1)
Pd2	$32f$	0,3849(3)	0,3849(3)	0,3849(3)	0,93(1)
P	$24e$	0,237(3)	0	0	0,98(4)

Зазначимо, що з літератури [3] відомо про існування ізоструктурної сполуки  $Eu_{2,7}Pd_{20}P_6$ , структуру якої також досліджено методом монокристалу. У структурі цього фосфіду позиція  $4a$  заповнена атомами Європію лише на 66 %.

У ході нашого дослідження також виявлено, що параметр  $a$  елементарної комірки структури фосфіду  $Y_3Pd_{20}P_6$  дещо змінювався у зразках різного складу (див. табл. 1). Це дало нам змогу припустити можливість існування у фосфіду  $Y_3Pd_{20}P_6$  невеликої області гомогенності, утвореної внаслідок часткового заповнення атомами Ітрію правильної системи точок  $4a$  у структурі.

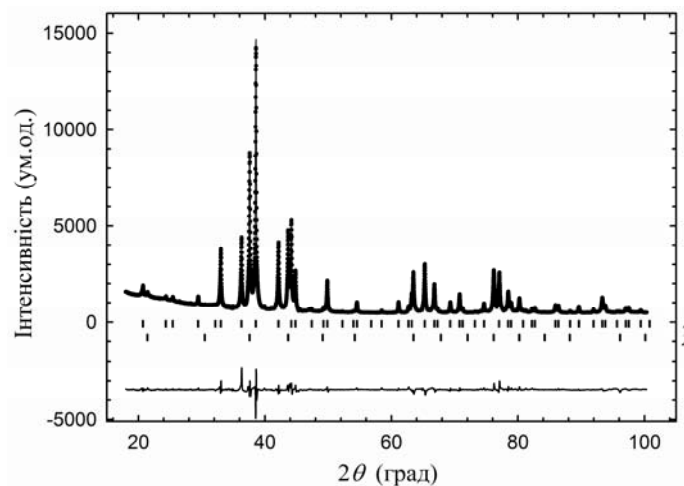


Рис. 2. Експериментальна (точки), обчислена (суцільна лінія) дифрактограми зразка  $Y_{14,3}Pd_{57,1}P_{28,6}$  та різницева діаграма (внизу): 1 – відбиття фази  $Y_3Pd_{20}P_6$ ; 2 – відбиття фази  $YPd_3P_x$  ( $x = 0,15$ )

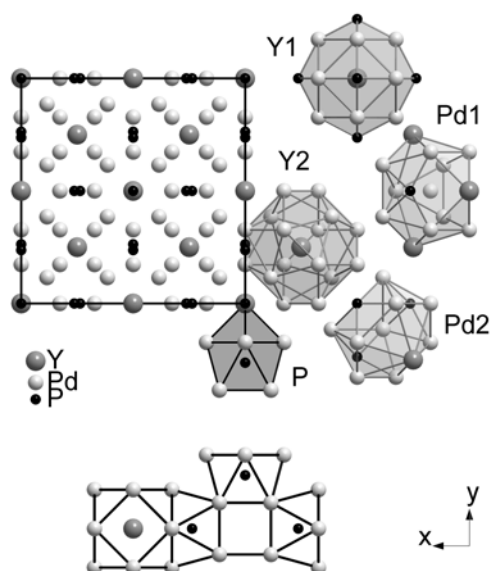


Рис. 3. Проекція структури сполуки  $Y_3Pd_{20}P_6$  на площину  $XY$  та координаційні поліедри атомів

Проекцію структури сполуки  $Y_3Pd_{20}P_6$  на площину  $XY$  та координаційні поліедри атомів зображено на рис. 3, вони є подібними до відповідних поліедрів атомів у структурі типу  $Cr_{23}C_6$ . Найбільшим за розміром атомам Ітрію притаманні великі КЧ і поліедри у вигляді кубооктаедра з атомів Паладію з шістьма додатковими атомами Р (для Y1) та нормального 16-вершинника (для Y2) [8], також ці поліедри можна розглядати як псевдо Франк-Касперівський 18-вершинник та Франк-Касперівський 16-вершинник [11].

Менші за розміром атоми Паладію мають поліедри у вигляді нормального 14-вершинника (Pd1) та 13-вершинника (Pd2), який є дефектною похідною від 16-вершинника. Аналогічні поліедри притаманні атомам  $Cr^{(3)}$  і  $Cr^{(4)}$  у структурі прототипу  $Cr_{23}C_6$  [8].

Найменші за розміром атоми Фосфору центрують тетрагональні антипризми, утворені атомами Паладію, з одним додатковим атомом Ітрію (КЧ 9), тому за класифікацією П. Крип'якевича [8] ця структура належить до класу 9 – сполуки з тетрагонально-антипризматичною координацією атомів найменшого розміру. Як і в структурі прототипу  $Cr_{23}C_6$ , так і в структурі сполуки  $Y_3Pd_{20}P_6$  у напрямках, паралельних до осей четвертого порядку, можна виділити фрагменти колон, побудованих з тетрагональних антипризм  $[PPd_8]$ , які з'єднані через порожній куб  $[YPd_{12}]$ . Ці фрагменти розділені кубооктаедрами  $[Y1Pd_{12}]$ , як показано на рис. 3. Подібні фрагменти можна виділити і в структурі типу  $Sn_7Ru_3$  [8], тому П. Крип'якевич виділив ці типи в окремий підклас – з колонами антипризм і кубів.

Автори вдячні канд. хім. наук І.С. Антонішин (Інститут хімічної фізики твердих тіл Макса Планка, м. Дрезден, Німеччина) та ст. наук співроб. П.Ю. Демченку (міжфакультетська науково-навчальна лабораторія рентгеноструктурного аналізу ЛНУ ім. Івана Франка) за допомогу в отриманні дифрактограм зразків.

1. *Jeitschko W., Hofmann W.K.* Ternary alkaline-earth and rare-earth metal palladium phosphides with  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  type and  $\text{La}_6\text{Ni}_6\text{P}_{17}$ -type structures // *J. Less-Common Met.* 1983. Vol. 95. N 2. P. 317–322.
2. *Зелінська М.В.* Синтез, кристалічна структура та властивості тернарних пніктидів у системах  $\text{Er}-\{\text{Ni}, \text{Pd}\}-\{\text{P}, \text{As}, \text{Sb}\}$  та споріднених з ними. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2007.
3. *Budnyk S.L., Prots Yu., Grin Yu., Kuz'ma Yu.B.* New ternary rare-earth palladium phosphides  $\text{R}_3\text{Pd}_{20}\text{P}_6$  with  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  structure // *Abstr. 8<sup>th</sup> Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd. Lviv, September 25–28, 2002.* P. 87.
4. *Akselrud L., Grin Yu., Pecharsky V. et al.* Use of the CSD program package for structure determination from powder data // *Materials Science Forum, Proceedings of the Second European Powder Diffraction Conference (EPDIC 2), Enschede, The Netherlands, Trans. Tech. Pub. 1993. Pt. 1.* P. 335–340.
5. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent developments of the program FULLPROF // *Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26.* P. 12–19.
6. *Zelinska M., Pivan J.-Y., Oryshchyn S. et al.* Crystal Structure of the Erbium Palladium Phosphor (3:20:6),  $\text{Er}_3\text{Pd}_{20}\text{P}_6$  // *Z. Kristallogr. NCS.* 2006. Vol. 221. P. 435–436.
7. *Wiberg N.* *Lehrbuch der Anorganischen Chemie.* Berlin–New-York: Walter de Gruyter, 1995. P. 1838–1841.
8. *Крпнякевич П.И.* Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977.
9. *Кузьма Ю.Б.* Кристаллохимия боридов. Львов: Вища школа, 1983.
10. *Stadelmaier H.H., Draughn R.A., Hofer G.* Die Struktur der ternären Boride vom Chromkarbid -  $\text{C}_{23}\text{C}_6$ -Typ // *Z. Metallkd.* 1963. Bd. 54. S. 640–644.
11. *Пирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. Ч. 1.

## CRYSTAL STRUCTURE OF THE NEW PHOSPHIDE $\text{Y}_3\text{Pd}_{20}\text{P}_6$

**O. Zhak, V. Pasternitska, Kr. Malanyak**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: olgazhak@yahoo.com*

Crystal structure of the new phosphide  $\text{Y}_3\text{Pd}_{20}\text{P}_6$  has been studied by powder X-ray method:  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  type structure, space group  $Fm-3m$ ,  $a = 1.21248(8)$  nm,  $R_1 = 0.0479$ ,  $R_p = 0.1104$ .

*Key words:* crystal structure, rare-earth metal, palladium, phosphide.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ФОСФИДА $Y_3Pd_{20}P_6$

**О. Жак, В. Пастерницкая, К. Маланяк**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина  
e-mail: olgazhak@yahoo.com*

Кристаллическую структуру нового тройного фосфида  $Y_3Pd_{20}P_6$  исследовано рентгеноструктурным методом порошка: структурный тип  $C_{123}C_6$ , пространственная группа  $Fm-3m$ ,  $a = 1,21248(8)$  нм,  $R_1 = 0,0479$   $R_p = 0,1104$ .

*Ключевые слова:* кристаллическая структура, редкоземельный металл, палладий, фосфид.

Стаття надійшла до редколегії 26.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012