

УДК 546.667'669

КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ НОВИХ ТЕРНАРНИХ АНТИМОНІДІВ LuPdSb ТА LuPd₂Sb

О. Жак, І. Гладка

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

Рентгеноструктурним методом порошку вивчено кристалічні структури двох нових тернарних антимонідів лютетію і паладію: LuPdSb (структурний тип MgAgAs, просторова група $F-43m$, символ Пірсона $cF12$, $a = 0,64523(2)$ нм, $R_1 = 0,0277$, $R_p = 0,0626$) та LuPd₂Sb (структурний тип MnCu₂Al, просторова група $Fm-3m$, символ Пірсона $cF16$, $a = 0,66261(3)$ нм, $R_1 = 0,0364$, $R_p = 0,1184$).

Ключові слова: кристалічна структура, структурний тип, лютетій, паладій, антимонід.

Аналіз літературних даних свідчить про значне зацікавлення до вивчення взаємодії компонентів у потрійних системах, які містять рідкісноземельний метал (РЗМ, R), паладій та стибій [1, 2]. Проте сьогодні ізотермічний переріз діаграми стану побудовано лише для системи Er–Pd–Sb, у якій виявлено існування п'яти тернарних антимонідів [3]. Решту систем R –Pd–Sb вивчали лише з метою синтезу окремих тернарних сполук та дослідження їхніх кристалічних структур і деяких фізичних властивостей. Зокрема, за результатами вивчення магнітних і транспортних властивостей тернарних фаз складів $RPdZ$ та RPd_2Z ($Z = Sb, Bi$) прогноують можливе застосування сполук еквіатомного складу як термоелектриків, натомість фази Гейслера мають металевий тип провідності [4]. Сполуки LaPd₂Sb₂ (структура типу (СТ) CaBe₂Ge₂) та LaPdSb₂ (СТ ZrCuSi₂) виявляють надпровідні властивості за температури, нижчих від 1,4 та 2,7 К, відповідно [5, 6]. Сполуки складу CeTSb₂ ($T = Ni, Cu, Pd$ і Ag) та CePdX ($X = As, Sb$) мають незвичайні фізичні властивості, такі як ефект Кондо, змінна валентність, важкоферміонна поведінка тощо [7, 8]. Найменше тернарних антимонідів РЗМ і паладію синтезовано в системах з Європієм та Ітербієм (по два), Тулієм (три) та Лютетієм (один). Наприклад, у системі Lu–Pd–Sb відомо про існування тернарної сполуки Lu₅Pd₂Sb зі структурою типу Mo₅B₂Si [3, 4]. Тому нашою метою був синтез нових тернарних антимонідів у цій системі та дослідження їхньої кристалічної структури.

Для приготування зразків використовували метали такої чистоти (масові частки основного компонента): лютетій (0,995), паладій (0,9999) та стибій монокристалний (0,9999). Для синтезу зразків шматочки РЗМ, паладію і стибію, взяті у стехіометричному співвідношенні, сплавляли в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону (гетер Ti/Zr). З метою компенсації втрат легкого стибію під час сплавлення брали його надлишок під час зважування (2–3 мас. %). Для ліпшої

гомогенізації зразки перевертали на інший бік і повторно переплавляли. Сплавлені зразки запаювали у вакуумовані кварцові ампули та відпалювали в муфельних печах з автоматичним регулюванням температури при 600 °С не менше 1 000 год, після чого їх гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул. Склад зразків контролювали зважуванням: якщо втрати під час синтезу і відпалу не перевищували 2 %, то склад зразка вважали таким, що збігається зі складом шихти. Для деяких зразків провели кількісне визначення складу фаз методом сканувальної електронної мікроскопії (електронний мікроскоп Supra 55VP, Zeiss, Німеччина) у поєднанні з енергодисперсійним рентгеноспектральним мікроаналізом (ЕДРС).

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбиття від полікристалічних зразків для фазового та структурного аналізу отримали, застосовуючи дифрактометр STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором за схемою модифікованої геометрії Гіньє, метод на проходження (Cu $K_{\alpha 1}$ -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 виконано за допомогою пакета програм WinCSD [9]. Параметри атомів у кристалічних структурах сполук уточнювали за повнопрофільним алгоритмом Рітвельда.

У досліджених зразках уперше виявлено утворення двох нових тернарних антимонідів лютетію і паладію LuPdSb і LuPd₂Sb та рентгеноструктурним методом порошку вивчено їхні кристалічні структури. Деталі експерименту, кристалографічні характеристики сполук та кінцеві значення факторів розбіжності наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики та умови уточнення структури сполук LuPdSb та LuPd₂Sb

Емпірична формула	LuPdSb	LuPd ₂ Sb
Структурний тип	MgAgAs	MnCu ₂ Al
Просторова група, символ Пірсона	<i>F</i> -43 <i>m</i> , <i>cF</i> 12	<i>Fm</i> -3 <i>m</i> , <i>cF</i> 16
Кількість формульних одиниць, <i>Z</i>	4	4
Параметр комірки, <i>a</i> , нм	0,64523(2)	0,66261(3)
Об'єм елементарної комірки, <i>V</i> , нм ³	0,26862(2)	0,29092(3)
Обчислена густина, г/см ³	9,9669(6)	11,632(1)
Абсорбційний коефіцієнт, см ⁻¹	2016,56	2362,38
Дифрактометр	STOE STADI P	
Випромінювання і довжина хвилі, нм	Cu $K_{\alpha 1}$, $\lambda = 0,154056$	
Спосіб уточнення	Повнопрофільний	
Кількість атомів у комірці	12	16
Кількість позицій	3	3
Кількість параметрів для уточнення	6	6
$2\theta_{\max}$, $(\sin\theta/\lambda)_{\max}$	111, 0,534	110, 0,528
Параметр текстурування	[0 0 1] 0,60(3)	[0 0 1] 3,3(1)
Кінцеві <i>R</i> -фактори: R_1 ; R_p	0,0277; 0,0626	0,0364; 0,1184

У зразках вихідних складів $\text{Lu}_{33}\text{Pd}_{33}\text{Sb}_{33}$ та $\text{Lu}_{25}\text{Pd}_{25}\text{Sb}_{50}$ відбиття головної фази успішно проіндексували в кубічній сингонії (просторова група $F-43m$) з параметрами елементарної комірки, наведеними в табл. 1. Аналіз літературних даних про кристалічні структури відомих тернарних антимонідів РЗМ і паладію та порівняння експериментальних і теоретично розрахованих дифрактограм сполук дали підстави припустити ізоструктурність нової сполуки з відомими антимонідами складу LnPdSb ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}-\text{Yb}$) [1–3], які кристалізуються у структурі типу MgAgAs . Для уточнення кристалічної структури сполуки LuPdSb використано дифрактограму зразка еквімолярного складу (рис. 1).

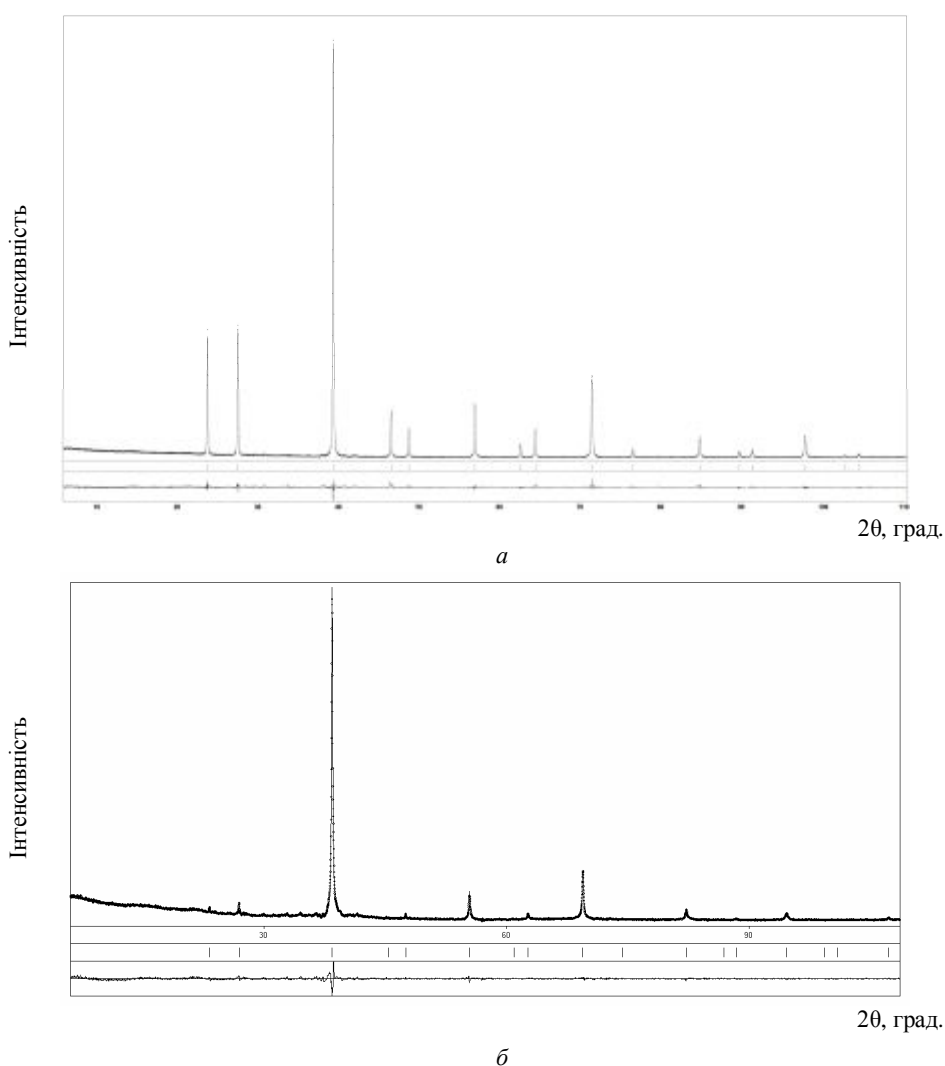


Рис. 1. Експериментальні (точки), розраховані (лінія) дифрактограми сполук LuPdSb (а) і LuPd_2Sb та різницева діаграма ($\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання).

Оскільки в літературі нема даних щодо розподілу різних типів атомів у правильних системах точок структури сполук $LnPdSb$ (тип $MgAgAs$), то ми перевірили різні варіанти заселення атомами лютецію, паладію та стибію кристалографічних позицій у структурі. Найліпший результат отримано для розподілу, який наведено в табл. 2. Зазначимо, що аналогічний розподіл атомів виявлено для ізоструктурного тернарного арсеніду $ErPdAs$, кристалічну структуру якого вивчали рентгенівським методом монокристала [3].

Таблиця 2

Координати і параметри теплового зміщення атомів у структурах сполук $LuPdSb$ і $LuPd_2Sb$

Атом	Позиція	x/a	y/b	z/c	$B_{iso}, \text{нм}^2 \times 10^2$
$LuPdSb$					
Lu	$4a$	0	0	0	0,32(3)
Pd	$4c$	1/4	1/4	1/4	1,22(3)
Sb	$4b$	1/2	1/2	1/2	1,63(4)
$LuPd_2Sb$					
Lu	$4b$	1/2	1/2	1/2	1,6(2)
Pd	$8c$	1/4	1/4	1/4	2,5(1)
Sb	$4a$	0	0	0	1,1(1)

Дифрактограма зразка вихідного складу $Lu_{25}Pd_{50}Sb_{25}$, окрім незначної кількості відбиттів сполуки $LuPdSb$, містила низку відбиттів головної фази, які проіндексували в кубічній сингонії (просторова група $Fm-3m$) з параметром комірки, наведеним у табл. 1. З літературних даних відомо про існування сполук $LnPd_2Sb$ із структурою типу $MnCu_2Al$, де $Ln = Y, Dy-Er, Yb$ [6], тому ми припустили ізоструктурність нового тернарного антимоніду з цими сполуками. Як вихідну модель узято координати атомів у структурі антимоніду YPd_2Sb [1, 2], значення кінцевих факторів розбіжності наведено у табл. 1, параметри атомів у структурі – у табл. 2. Отримана експериментально та розрахована дифрактограми зразка $Lu_{25}Pd_{50}Sb_{25}$ добре узгоджуються між собою (див. рис. 1). Простежено також добру кореляцію між розрахованими складами синтезованих сполук та результатами, що отримані методом ЕДРС.

Міжатомні віддалі у структурах нових сполук $LuPdSb$ та $LuPd_2Sb$ (табл. 3) добре корелюють з відповідними сумами атомних радіусів чистих компонентів ($r_{Lu} = 0,1740$ нм, $r_{Pd} = 0,1376$ нм, $r_{Sb} = 0,141$ нм [10]). Найбільше скорочення віддалей, яке простежується між атомами лютецію та паладію в структурі антимоніду $LuPdSb$, не перевищує 10 % від суми атомних радіусів компонентів, що є прийнятним для сполук з переважним внеском металевого типу зв'язку.

Сьогодні відомо близько 60 тернарних антимонідів РЗМ та паладію, які кристалізуються у 13 структурних типах, з них п'ять сполук мають кристалічну структуру власного типу. Усі відомі тернарні антимоніди РЗМ та паладію можна розділити на сім груп, ґрунтуючись на класифікації структурних типів П. Крип'якевича [11], у якій за основу взято координаційні багатогранники атомів найменшого розміру (у структурах антимонідів такі поліедри відповідають атомам стибію, який зазвичай займає позиції атомів найменшого розміру у структурах-прототипах). Зазначимо, що найбільше сполук належить до класів з тетрагонально-антипризматичною (структури типу $HfCuSi_2$, $CaBe_2Ge_2$ і $Ce_3Pd_6Sb_5$) або тригонально-призматичною (структури типу $CaIn_2$ та його надструктура $LiGaGe$, $TiNiSi$) координацією.

Таблиця 3

Міжатомні віддалі δ та координаційні числа (КЧ) атомів у структурах сполук LuPdSb та LuPd₂Sb

Атоми	δ , нм	КЧ	Атоми	δ , нм	КЧ
LuPdSb			LuPd₂Sb		
Lu – 4Pd	0,27939(1)	10	Lu – 8Pd	0,28692(1)	14
6Sb	0,32262(1)		6Sb	0,33131(1)	
Pd – 4Sb	0,27939(1)	8	Pd – 4Lu	0,28692(1)	8
4Lu	0,27939(1)		4Sb	0,28692(1)	
Sb – 4Pd	0,27939(1)	10	Sb – 8Pd	0,28692(1)	14
6Lu	0,32262(1)		6Lu	0,33131(1)	

Структурний тип MgAgAs (або LiAlSi) належить до класу з тетраедричною координацією атомів найменшого розміру. У структурах сполук цього типу атоми металів у позиціях *4a* та *4b* мають тетраедричне оточення (перша координаційна сфера), натомість атомам, розташованим у позиціях *4c*, притаманні багатогранники у вигляді кубів. Проекцію структури сполуки LuPdSb на площину XY та координаційні поліедри атомів показано на рис. 2. У цій структурі атоми Lu та Pd займають тетраедричні пустоти у гранецентрованій упаковці з атомів стибію. Атомам великого та середнього розміру Lu і Sb притаманні поліедри у вигляді десятивершинників, багатогранник найменших за розміром атомів Pd – куб.

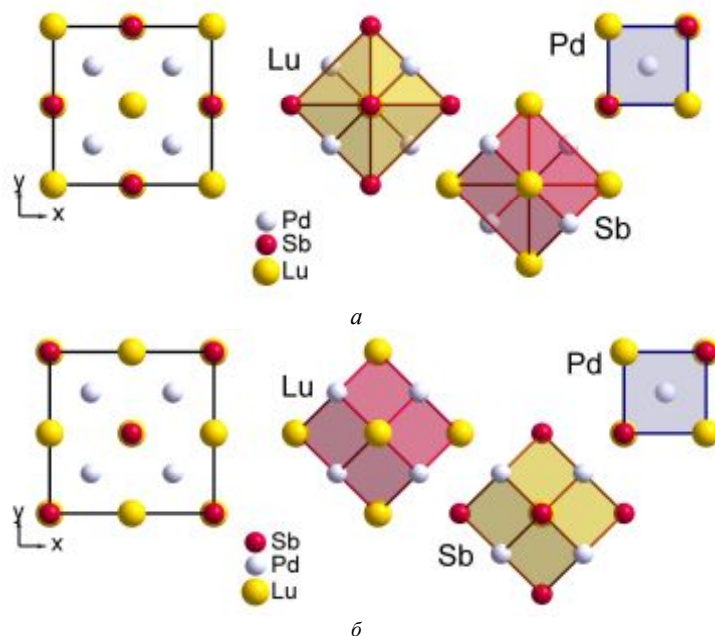


Рис. 2. Проекції структур сполук LuPdSb (а) і LuPd₂Sb (б) на площину XY та координаційні багатогранники атомів.

У кубічній структурі фаз Гейслера багатогранники атомів Sb та P3M – це ромбододекаедри, утворені поєднанням куба й октаедра, відповідно, координаційне число дорівнює 14 (див. рис. 2). Атомам паладію притаманна кубічна координація, утворена атомами лютетцію і стибію. Цікаво, що фази $LnPd_2Sb$ зі структурою типу $MnCu_2Al$ відомі лише з рідкісноземельними металами ітрієвої підгрупи, очевидно, в утворенні цієї структури важливу роль відіграє розмірний чинник.

Синтезовані нами нові тернарні антимоніди лютетцію і паладію доповнюють ізоструктурні ряди $LnPdSb$ (тип $MgAgAs$) та $LnPd_2Sb$ (тип $MnCu_2Al$), які утворюють рідкісноземельні метали ітрієвої підгрупи.

Автори вдячні ст. наук. співроб. П.Ю. Демченку (міжфакультетська науково-навчальна лабораторія рентгеноструктурного аналізу ЛНУ ім. Івана Франка) за допомогу в отриманні дифрактограм зразків.

Роботу виконано за грантом Міністерства освіти і науки України 0112U001278.

1. Villars P. Pearson's Handbook Desk Edition, Crystallographic Data for Intermetallic Phases. ASM International, Materials Park (OH 44073). 1997. Vol. 1–2.
2. Sologub O. L., Salamakha P. S. Rare Earth – Antimony Systems // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth / Ed. by K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. G. Bünzli and V. K. Pecharsky. Elsevier Science B. V. 2003. Vol. 33. P. 35–146.
3. Зелінська М. В. Синтез, кристалічна структура та властивості тернарних пніктидів у системах $Er\text{--}\{Ni, Pd\}\text{--}\{P, As, Sb\}$ та споріднених з ними: автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2007. 20 с.
4. Gofryk K., Kaczorowski D., Plackowski T. et al. Magnetic and transport properties of the rare-earth Heusler phases $RPdZ$ and RPd_2Z ($Z = Sb, Bi$) // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 094409.
5. Ganesanpotti S., Yajima T., Tohyama T. et al. $LaPd_2Sb_2$: A pnictide superconductor with $CaBe_2Ge_2$ type structure // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 583. P. 151–154.
6. Muro Y., Takeda N., Ishikawa M. Magnetic and transport properties of dense Kondo systems, $CeTSb_2$ ($T = Ni, Cu, Pd$ and Ag) // J. Alloys Compd. 1997. Vol. 257. P. 23–29.
7. Iwasaki T., Suga S., Imada S. et al. High resolution resonance photoemission, XPS and inverse photoemission spectroscopy of $CePdX$ ($X = As, Sb$) // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1998. Vol. 88–91. P. 309–314.
8. Mozharivskyj Yu., Franzen H. F. Crystal structure and bonding in the rare-earth rich ternary pnictides RE_3M_2X ($RE = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $M = Ni, Pd$; $X = Sb, Bi$) // J. Solid State Chem. 2000. Vol. 152. P. 478–485.
9. 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.
10. Wiberg N. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin: Walter de Gruyter, 1995. P. 1838–1841.
11. Крипякевич П. И. Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977.

CRYSTAL STRUCTURES OF THE TERNARY COMPOUNDS LuPdSb AND LuPd₂Sb

O. Zhak, I. Hladka

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

The crystal structures of the new ternary compounds has been studied using powder X-ray diffraction data: LuPdSb (MgAgAs type structure, space group $F-43m$, $a = 0.64523(2)$ nm, $R_1 = 0.0277$, $R_p = 0.0626$) and LuPd₂Sb (MnCu₂Al type structure, space group $Fm-3m$, $a = 0.66261(3)$ nm, $R_1 = 0.0364$, $R_p = 0.1184$).

Samples for investigation have been prepared by arc melting of constituents (lutetium 99.5 wt %, palladium and antimony 99.99 wt% of purity) with the next heat treatment at 600 °C during 1 000 hours. All samples have been studied by X-ray phase and structural analysis using STOE STADI P diffractometer (Cu $K_{\alpha 1}$ -radiation), some samples were analyzed by EDX method. For all calculations WinCSD software has been used.

For the LuPdSb the following atomic distribution in the crystal structure has been obtained: 4Lu in 4a (000), 4Sb in 4b ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$) and 4Pd in 4c ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$). The same mode of atomic arrangement was established earlier from X-ray single crystal data for the ternary arsenide ErPdAs with the same MgAgAs type structure. In the LuPd₂Sb crystal structure (MnCu₂Al type) atoms of metals occupy the following positions: 4Lu in 4b ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$), 4Sb in 4a (000) and 8Pd in 8c ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$). Calculated compositions of the new compounds are in the good agreement with the EDX data of the respective samples.

In the crystal structures of the new antimonides interatomic distances are nearly the same as the respective sum of the atomic radii of the components, the shortest distance was observed between atoms of Lu and Pd in the LuPdSb structure (0.27939(1) nm), but it is typical for the compounds with the metallic type of bond.

The ternary antimonides LuPdSb and LuPd₂Sb are the new members of the series of the isotopic compounds $LnPdSb$ (MgAgAs type) and $LnPd_2Sb$ (MnCu₂Al type) formed by the heavy rare earth metals with palladium and antimony.

Key words: crystal structure, structure type, lutetium, palladium, antimonide.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014