

УДК 546.63'73'682

## НОВІ ПРЕДСТАВНИКИ СТРУКТУРНИХ ТИПІВ $\text{Lu}_3\text{Co}_{2-x}\text{In}_4$ ТА $\text{Ho}_{10}\text{Ni}_9\text{In}_{20}$ У СИСТЕМІ Sc–Co–In

Н. Гулай, Ю. Тиванчук, Я. Каличак

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

За результатами рентгенівського методу порошку визначено кристалічну структуру двох нових інтерметалідів:  $\text{Sc}_3\text{Co}_{1,69}\text{In}_4$  та  $\text{Sc}_{10}\text{Co}_9\text{In}_{19,6}$ . Сполука  $\text{Sc}_3\text{Co}_{1,69}\text{In}_4$  належить до структурного типу  $\text{Lu}_3\text{Co}_{2-x}\text{In}_4$ , просторова група  $P\bar{6}$ ,  $a=7,6598(5)$ ,  $c=3,3617(3)$  Å. Координати атомів уточнені до  $R_f=4,74$  %,  $R_{\text{Bragg}}=7,02$  % і  $B_{\text{overal}}=1,9(2)$  Å<sup>2</sup>. Сполука  $\text{Sc}_{10}\text{Co}_9\text{In}_{19,6}$  належить до типу  $\text{Ho}_{10}\text{Ni}_9\text{In}_{20}$ , просторова група  $P4/nmm$ ,  $a=12,8220(7)$ ,  $c=9,0338(6)$  Å. Координати атомів уточнені до  $R_f=6,06$  %,  $R_{\text{Bragg}}=8,63$  % і  $B_{\text{overal}}=1,4(1)$  Å<sup>2</sup>. Досліджені сполуки продовжують серії ізоструктурних сполук  $R_3\text{Co}_{2-x}\text{In}_4$  ( $R=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ),  $R_{10}\text{Co}_9\text{In}_{20}$  ( $R=\text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ) і  $R_{10}\text{Ni}_9\text{In}_{20}$  ( $R=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ).

*Ключові слова:* Скандій, Кобальт, Індій, тернарна сполука, кристалічна структура.

Дослідження потрійних систем рідкісноземельних металів (РЗМ або  $R$ ) з перехідними металами, особливо Co, Ni, Cu та Індієм, проводять доволі інтенсивно з огляду на те, що ці системи є багаті на інтерметалічні сполуки з різноманітними кристалічними структурами та унікальними магнітними властивостями [1]. З усіх систем РЗМ–Co–In повністю дослідженими системами, для яких побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану, є системи Ce–Co–In [2] та Er–Co–In [3]. У решті систем досліджено лише окремі склади з метою пошуку сполук ізоструктурних до відомих структурних типів.

Систему Sc–Co–In раніше практично не досліджували. До цього часу виявлено і визначено кристалічну структуру лише двох сполук:  $\text{Sc}_6\text{Co}_{2,18}\text{In}_{0,82}$  [4] та  $\text{Sc}_5\text{Co}_2\text{In}_4$  [5]. Ми під час систематичного дослідження взаємодії компонентів у системі Sc–Co–In виявили існування ще декількох нових тернарних сполук. Мета нашої праці – визначити їх кристалічну структуру.

Для отримання сплавів системи Sc–Co–In використовували метали високого ступеня чистоти: скандій – 99,9; кобальт – 99,92; індій – 99,99 мас. %. Зразки масою до 1 г сплавили в електродуговій печі з мідним охолоджуванним водою подом і вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону під тиском  $0,5 \times 10^5$  Па. Сплави відпалювали у вакуумованій кварцовій ампулі за температури 870 К упродовж 60 діб і гартували у холодній воді разом з ампулою.

Фазовий аналіз та уточнення кристалічної структури сполук виконано за допомогою програми FullProf [6] на основі порошкових рентгенограм (дифрактометр STOE STADI P,  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінювання, зігнутий Ge-монохроматор типу Іоганна, геометрія на пропускання, інтервал  $6 \leq 2\theta \leq 110^\circ$ , крок  $0,015^\circ$ , час сканування в кроці 320 с).

За результатами рентгенофазового аналізу у зразку  $\text{Sc}_{30}\text{Co}_{25}\text{In}_{45}$  виявлено співіснування трьох фаз, двох нових представників відомих раніше структурних типів –  $\text{Sc}_3\text{Co}_{1,69}\text{In}_4$  і  $\text{Sc}_{10}\text{Co}_9\text{In}_{19,6}$ , а також бінарної –  $\text{ScIn}_3$ . Дифрактограму зразка  $\text{Sc}_{30}\text{Co}_{25}\text{In}_{45}$  зображено на рис. 1. Уточнення кристалічної структури тернарних сполук проведено на основі аналізу трифазного зразка.

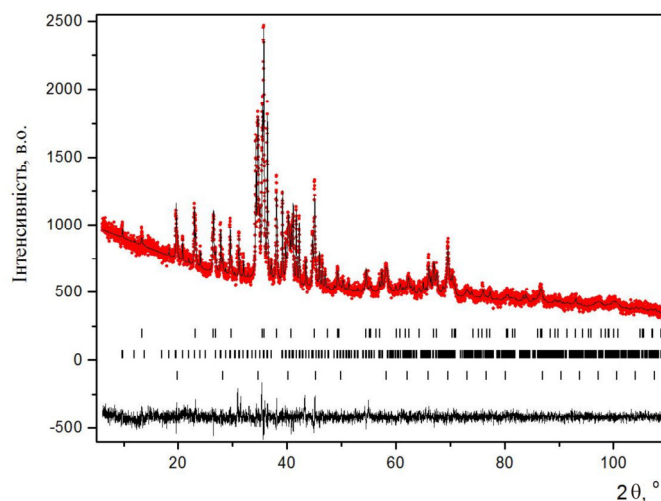


Рис. 1. Експериментальна (+), розрахована (–) та різницева дифрактограми сплаву  $\text{Sc}_{30}\text{Co}_{25}\text{In}_{45}$ . Верхні позначки відповідають відбиттям сполуки  $\text{Sc}_3\text{Co}_{1,69}\text{In}_4$ ; середні –  $\text{Sc}_{10}\text{Co}_9\text{In}_{19,6}$ ; нижні –  $\text{ScIn}_3$

Сполука  $\text{Sc}_3\text{Co}_{1,69}\text{In}_4$  (31,2 мас. % у зразку) належить до структурного типу  $\text{Lu}_3\text{Co}_{2-x}\text{In}_4$  ( $x=0,13$ ) [7], просторова група  $P\bar{6}$ , із уточненими значеннями періодів елементарної комірки:  $a=7,6598(5)$  і  $c=3,3617(3)$  Å. Уточнені до  $R_f=4,74\%$ ,  $R_{\text{Bragg}}=7,02\%$  і  $B_{\text{overall}}=1,9(2)$  Å<sup>2</sup> координати атомів наведено у табл. 1. Як і для прототипу, для сполуки зі Скандієм наявна дефектність під час заповнення положення  $1d$  атомами Co2, однак тут вона є вищою ( $x=0,31$  відносно  $x=0,13$  у сполуці з Лютецієм).

Таблиця 1

Координати атомів у структурі сполуки  $\text{Sc}_3\text{Co}_{1,69}\text{In}_4$

Атом	Заповнення	П. С. Т.	x/a	y/b	z/c
Sc	1	3k	0,288(3)	0,040(2)	1/2
Co1	1	1a	0	0	0
Co2	0,69(2)	1d	1/3	2/3	1/2
In1	1	1e	2/3	1/3	0
In2	1	3f	0,079(3)	0,669(2)	0

На рис. 2. зображено проекцію елементарної комірки сполуки  $\text{Sc}_3\text{Co}_{1,69}\text{In}_4$  на площину  $XY$  та координаційні многогранники атомів. Координаційним многогранником для Sc (КЧ=15) є пентагональна призма з п'ятьма додатковими атомами (двома навпроти верхньої та нижньої граней та трьома навпроти бічних граней). Атоми Co1 та Co2 розташовані всередині тригональних призм з додатковими атомами навпроти всіх бічних граней (КЧ=9). Атоми In1 також перебувають у тригональних призмах з центрованими бічними гранями, однак до координаційної сфери цього атома можна включити два атоми In1 навпроти основ на віддалі періоду комірки  $c=3,3617(3)$  (КЧ=11). Координаційне оточення атома In2 формує викривлений тетрагексаedr (КЧ=14).

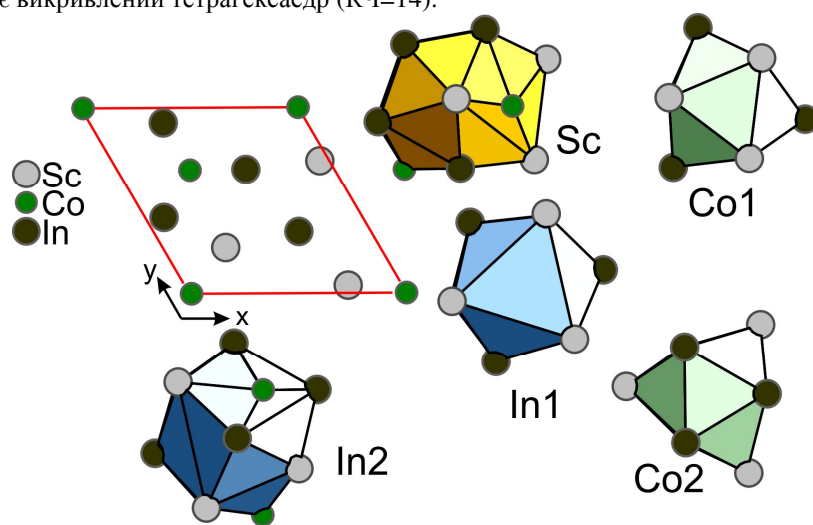


Рис. 2. Проекція елементарної комірки на площину  $XY$  та координаційні многогранники атомів сполуки  $\text{Sc}_3\text{Co}_{1,69}\text{In}_4$

Сполука  $\text{Sc}_{10}\text{Co}_9\text{In}_{19,6}$  (64,7 мас. % у зразку) кристалізується у структурному типі  $\text{Ho}_{10}\text{Ni}_9\text{In}_{20}$  [8], просторова група  $P4/nmm$ , зі значеннями періодів елементарної комірки:  $a=12,8220(7)$ ,  $c=9,0338(6)$  Å. Уточнені до  $R_f=6,06$  %,  $R_{\text{Bragg}}=8,63$  % і  $B_{\text{overall}}=1,4(1)$  Å<sup>2</sup> координати атомів наведено у табл. 2. Як і в попередньому випадку, для сполуки  $\text{Sc}_{10}\text{Co}_9\text{In}_{19,6}$  наявна дефектність, щоправда, не для перехідного металу, а для атомів In4 (табл. 2). Подібне явище простежується і для ізоструктурної сполуки  $\text{Sc}_{10}\text{Ni}_9\text{In}_{19,44}$ , уточненої методом монокристала [4]. Остання сполука має ще одну особливість, а саме розщеплення положення атомів In4 з його сумарним заповненням 0,86. Варто також зазначити, що для типу  $\text{Ho}_{10}\text{Ni}_9\text{In}_{20}$  відомі структури з відхиленням від стехіометрії, яке пов'язане з додатковими дефектними положеннями, зайнятими атомами перехідних металів, наприклад,  $\text{Tb}_{10}\text{Ni}_{9,34}\text{In}_{20}$  і  $\text{Dy}_{10}\text{Ni}_{9,32}\text{In}_{20}$  [9].

Проекція елементарної комірки сполуки  $\text{Sc}_{10}\text{Co}_9\text{In}_{19,6}$  на площину  $XY$  та координаційні многогранники атомів зображені на рис. 3. Координаційними многогранниками для атомів Sc1–Sc3 є пентагональні призми з шістьма додатковими атомами (КЧ=16). Атом Sc4 розташований усередині пентагональної призми з

додатковими атомами, розміщеними навпроти усіх граней (КЧ=17). Восьмигранник з атомів In, який оточує атом Co1 (КЧ=8), можна розглядати як дві деформовані тригональні призми, розташовані взаємно перпендикулярно, які мають спільну бічну грань. Координаційними многогранниками для атомів Co2 та Co3 є тетрагональні антипризми з двома додатковими атомами навпроти верхньої та нижньої граней (КЧ=10). В атомів In1 та In2 координаційними многогранниками є деформовані кубооктаедри (КЧ=12), а для атомів In3 та In5 – деформовані кубооктаедри з одним додатковим атомом (КЧ=13). Координаційне оточення атома In4 формує деформований ікосаедр (КЧ=12).

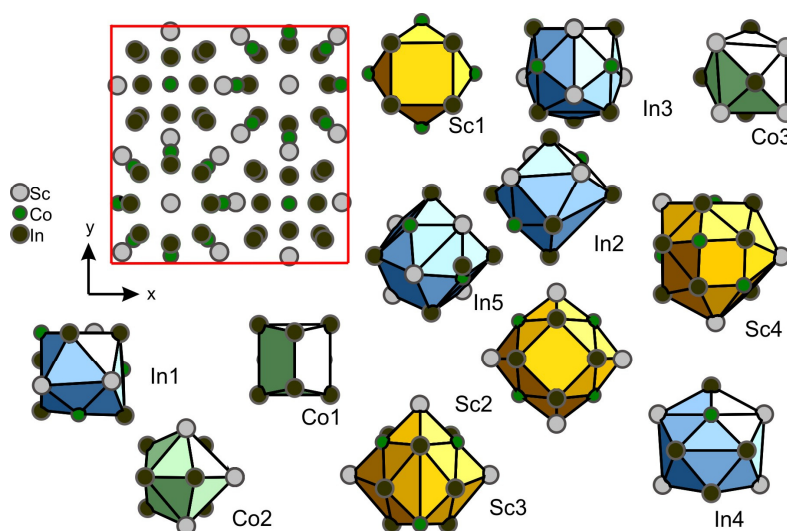


Рис. 3. Проекція елементарної комірки на площину XY та координаційні многогранники атомів сполуки  $Sc_{10}Co_9In_{19,6}$

Таблиця 2

Координати атомів у структурі сполуки  $Sc_{10}Co_9In_{19,6}$

Атом	Заповнення	П. С. Т.	x/a	y/b	z/c
Sc1	1	2c	1/4	1/4	0,665(6)
Sc2	1	2c	1/4	1/4	0,153(7)
Sc3	1	8i	1/4	0,517(2)	0,239(5)
Sc4	1	8j	0,455(1)	0,455(1)	0,734(4)
Co1	1	2a	1/4	3/4	0
Co2	1	8i	1/4	0,028(2)	0,607(4)
Co3	1	8j	0,601(2)	0,601(2)	0,897(3)
In1	1	8g	0,092(1)	0,908(1)	0
In2	1	8h	0,618(1)	0,382(1)	1/2
In3	1	8i	1/4	0,085(1)	0,910(2)
In4	0,90(4)	8i	1/4	0,867(1)	0,766(2)
In5	1	8j	0,379(1)	0,379(1)	0,408 (3)

В обох структурах міжатомні віддалі перебувають у межах, що незначно відхиляються від суми радіусів атомів [11]. Деяке скорочення міжатомних віддалей у структурі  $\text{Sc}_3\text{Co}_{1.69}\text{In}_4$  існує для атомних пар Sc–Co1 (6,7 %), Sc–In2 (7,6 %), Co2–In2 (10,4 %) та In1–In2 (10,5 %). У структурі  $\text{Sc}_{10}\text{Co}_9\text{In}_{19.6}$  можна відзначити наступні скорочення: Sc3–In5 (11,5 %), Co2–In4 (12,5 %), Co1–In4 (10,0 %), Co3–In3 (10,0 %), Co3–In1 (7,9 %), In2–In4 (9,5 %), In1–In4 (8,6 %), In4–In4 (8,0 %), In3–In3 (7,8 %).

Бінарна сполука  $\text{ScIn}_3$  (4,1 мас. %) має структуру типу  $\text{AuCu}_3$ , просторова група  $Pm\bar{3}m$ ,  $a=4,4782(5)$  Å.

Досліджені сполуки продовжують серії ізоструктурних сполук з Кобальтом  $R_3\text{Co}_{2-x}\text{In}_4$  ( $R=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ) [7],  $R_{10}\text{Co}_9\text{In}_{20}$  ( $R=\text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ) [10] та Нікелем  $R_{10}\text{Ni}_9\text{In}_{20}$  ( $R=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ) [4, 8, 9]. У системі Ce–Co–In [2] сполук, ізоструктурних до досліджених, не виявлено, зате вони існують у Er–Co–In [3]. Зі згаданого можна зробити висновок про спорідненість Sc–Co–In до систем з важкими РЗМ ітрієвої підгрупи.

Дифрактограму сплаву  $\text{Sc}_{30}\text{Co}_{25}\text{In}_{45}$  знято в “Міжфакультетській науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу” ЛНУ імені Івана Франка.

1. *Kalychak Ya. M., Zaremba V. I., Pöttgen R. et al.* Rare Earth–Transition Metal–Indides, in: K. A. Gschneider Jr., V. K. Pecharsky, J.-C. Bünzli (Eds.). Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol. 34. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 1–133.
2. *Каличак Я. М.* Система Ce–Co–In // Вісник. Львів. у-ту. Сер. хім. 1999. Вип. 38. С. 70–73.
3. *Dzevenko M., Hanyk A., Tyvanchuk Y., Kalychak Y.* Phase equilibria in the Er–Co–In system and crystal structure of  $\text{Er}_8\text{CoIn}_3$  compound // Cent. Eur. J. Chem. 2013. Vol. 11. No. 4. P. 604–609.
4. *Zaremba R. I., Kalychak Ya. M., Rodewald U. Ch. et al.* New Indides  $\text{Sc}_6\text{Co}_{2.18}\text{In}_{0.82}$ ,  $\text{Sc}_{10}\text{Ni}_9\text{In}_{19.44}$  and  $\text{ScCu}_4\text{In}$  – Synthesis, Structure, and Crystal Chemistry // Z. Naturforschung. 2006. Bd. 61b. P. 942–948.
5. *Tyvanchuk Yu., Gulay N., Bigun I. et al.* The crystal structure of  $\text{Sc}_5\text{Co}_2\text{In}_4$  // Z. Naturforschung. 2015. Bd. 70b. P. 283–287.
6. *Rodriguez–Carvajal J.* Recent developments of the program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
7. *Заремба В. І., Каличак Я. М., Завалій П. Ю., Соколов О. М.* Кристалічна структура сполуки  $\text{Lu}_3\text{Co}_{2-x}\text{In}_4$  ( $x=0,13$ ) та споріднених сполук // Доп. АН УРСР. Сер. Б. 1989. № 2. С. 37–39.
8. *Заремба В. І., Бельський В. К., Каличак Я. М. та ін.* Кристалічна структура сполук РЗМ $_{10}\text{Ni}_9\text{In}_{20}$  (РЗМ = Ho, Er, Tm, Lu) // Доп. АН УРСР. Сер. Б. 1987. № 3. С. 42 – 45.
9. *Zaremba V. I., Muts I. R., Rodewald U. Ch. et al.* Syntheses and Structures of  $\text{RE}_{10}\text{Ni}_{9+x}\text{In}_{20}$  ( $\text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}$ ) and  $\text{YbNiIn}_2$  // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. Vol. 630. P. 1903–1907.

10. Dubenskii V. P., Kalychak Ya. M., Zaremba V. I., Goreshnik E. A. The crystal structure of  $R_{10}\text{Co}_9\text{In}_{20}$  ( $R = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ) compounds // *J. Alloys Compd.* 1998. Vol. 280. P. 199–203.
11. Emsley J. *The Elements*, 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1991. 264 p.

### NEW COMPOUNDS WITH STRUCTURE TYPES $\text{Lu}_3\text{Co}_{2-x}\text{In}_4$ AND $\text{Ho}_{10}\text{Ni}_9\text{In}_{20}$ IN Sc–Co–In SYSTEM

N. Gulay, Yu. Tyvanchuk, Ya. Kalychak

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

During systematic studies of the Sc–Co–In ternary system existence of the new  $\text{Sc}_3\text{Co}_{1.69}\text{In}_4$  and  $\text{Sc}_{10}\text{Co}_9\text{In}_{19.6}$  compounds have been revealed. The alloys have been prepared by arc-melting of the high purity (Sc–99.9 wt. %; Co–99.9 wt. %; In–99.99 wt. %) metals under an argon atmosphere and annealed at 870 K in evacuated sealed quartz tubes during 60 days. Crystal structures have been studied using X-ray powder diffraction data of three phase sample (diffractometer STOE STADI P,  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  – radiation, range  $6 \leq 2\theta \leq 110^\circ$  and FullProf program). Crystal structure of  $\text{Sc}_3\text{Co}_{1.69}\text{In}_4$  belongs to  $\text{Lu}_3\text{Co}_{1.87}\text{In}_4$  type (space group  $P\bar{6}$ ,  $a=7.6598(5)$  and  $c=3.3617(3)$  Å) and refined to  $R_f=4.74$  % and  $R_{\text{Bragg}}=7.02$  % with  $B_{\text{overall}}=1.9(2)$  Å<sup>2</sup>. Crystal structure of  $\text{Sc}_{10}\text{Co}_9\text{In}_{19.6}$  belongs to  $\text{Ho}_{10}\text{Ni}_9\text{In}_{20}$  type (space group  $P4/nmm$ ,  $a=12.8220(7)$ ,  $c=9.0338(6)$  Å) and refined to  $R_f=6.06$  % and  $R_{\text{Bragg}}=8.63$  % with  $B_{\text{overall}}=1.4(1)$  Å<sup>2</sup>. Both compounds have defective crystal structure and prolong  $\text{R}_3\text{Co}_{2-x}\text{In}_4$  ( $R=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ),  $\text{R}_{10}\text{Co}_9\text{In}_{20}$  ( $R=\text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ) and  $\text{R}_{10}\text{Ni}_9\text{In}_{20}$  ( $R=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ) series.

*Key words:* scandium, cobalt, indium, ternary compound, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016

Прийнята до друку 04.01.2017