

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.11.067>

УДК 546:548.312

**Н.М. Муць, Л.Г. Аксельруд, Р.Є. Гладішевський**

Львівський національний університет ім. Івана Франка

E-mail: natalia.muts@gmail.com

## Кристалохімічні особливості інтерметаліду $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,3}\text{Ge}_{0,5})_{1,8}$

*Представлено членом-кореспондентом НАН України Р.Є. Гладішевським*

*Рентгенівським методом монокристала визначено кристалічну структуру  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,3}\text{Ge}_{0,5})_{1,8}$  з двома векторами модуляції, вздовж векторів  $b$  і  $c$ , базової структури типу  $\text{AlB}_2$ :  $PA2\ m\bar{1}(p00,0q0)t0t$ ,  $a = 4,221(2)$  Å,  $b = 4,255(2)$  Å,  $c = 7,370(3)$  Å,  $p = 0,1540(1)$ ,  $q = 0,3384(1)$ . Модуляції структури виникають внаслідок упорядкування атомів Ni, Al та Ge; виявлено модуляції заміщення та зміщення атомів з ідеальних положень; упорядкування атомів малого розміру має власну симетрію, яка не відповідає симетрії базової структури типу  $\text{AlB}_2$ .*

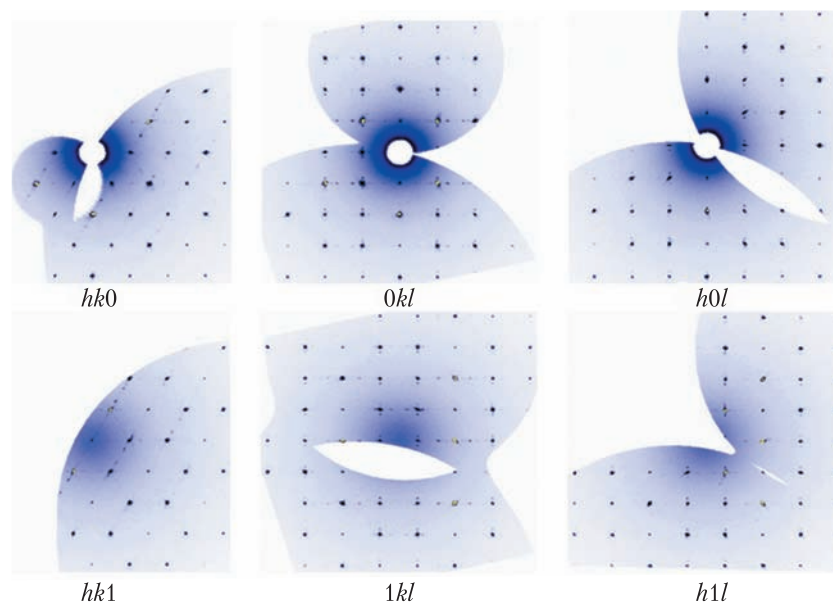
**Ключові слова:** германід, рентгенівська дифракція, кристалічна структура.

Аналіз літературних відомостей показав, що серед рідкісноземельних елементів ( $R$ ) церієвої підгрупи тільки самарій і гадоліній утворюють з германієм сполуки зі структурою типу  $\text{AlB}_2$  (символ Пірсона  $hP3$ , просторова група  $P6/mmm$ ) (табл. 1). Цей структурний тип реалізується також у потрійних системах  $R\text{—Al—Ge}$  та  $R\text{—Ni—Ge}$  на ізоконцентраційному перерізі 33,3 ат. % рідкісноземельного елемента. Окремі сполуки ( $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$  (35 ат. %),  $\text{Eu}$  для систем з алюмінієм та  $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Gd}$  для систем з нікелем) мають області гомогенності (див. табл. 1). Попередні наші дослідження були спрямовані на встановлення фазових рівноваг у чотирикомпонентній системі  $\text{Pr—Ni—Al—Ge}$  при 870 К [7]. Зокрема, на ізоконцентраційному перерізі 33,3 ат.%  $\text{Pr}$  утворюються протяжні та широкі тверді розчини на основі бінарної дефектної сполуки  $\text{PrGe}_{1,50-1,58}$  з тетрагональною структурою типу  $\alpha\text{-ThSi}_2$  ( $tI12$ ,  $I4_1/amd$ ), а також на основі тернарної сполуки  $\text{Pr}(\text{Al}_{0,71-0,49}\text{Ge}_{0,29-0,51})_2$  (структурний тип  $\alpha\text{-ThSi}_2$ ) та дефектної  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,42-0,28}\text{Ge}_{0,58-0,72})_{1,86}$  (структурний тип  $\text{AlB}_2$ ) [8–10]. Показано, що у разі високого вмісту германію в твердому розчині алюмінію в тернарній сполуці  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,42-0,28}\text{Ge}_{0,58-0,72})_{1,86}$  простежується сильна взаємодія між атомами малого розміру (має місце деформація тригональних призм структури типу  $\text{AlB}_2$ ; при великому вмісті германію вони видовжені вздовж напрямку  $[001]$ ) [7]; також уточнено кристалічну структуру тетрарної фази  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,23}\text{Al}_{0,03}\text{Ge}_{0,74})_{1,85}$  і запропоновані різні моделі

© Н.М. Муць, Л.Г. Аксельруд, Р.Є. Гладішевський, 2017

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2017. № 11

67



**Рис. 1.** Площини оберненої ґратки монокристалу  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,3}\text{Ge}_{0,5})_{1,8}$ , отримані за допомогою пластини зображення (Mo  $K_\alpha$ )

заповнення положення атомів малого розміру (правильна система точок  $2d$  просторової групи  $P6/mmm$ ) атомами статистичної суміші (Ni, Al та Ge) [8].

У цій роботі наведено результати уточнення кристалічної структури тетрарної фази  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,3}\text{Ge}_{0,5})_{1,8}$ .

Зразок  $\text{Pr}_{33,3}\text{Ni}_{13,3}\text{Al}_{33,4}\text{Ge}_{20,0}$  виготовляли методом електродугового сплавлення. Для синтезу використовували чисті полікристалічні прості речовини: Pr із масовим вмістом основного компонента не менше ніж 99,85 %, Ni – 99,9 %, Al – 99,985 %, Ge – 99,999 %.

Для вирощування монокристалів застосовували спеціальну термічну обробку зразка. Литий сплав у евакуйованій ампулі нагрівали до 1270 K, повільно (50 K/год) охолоджували до 870 K і без витримки повторювали цикл нагрівання – повільне охолодження тричі. Після цього сплав витримували при 870 K протягом 250 год і загартовували. За результатами рентгенофазового аналізу у сплаві встановлено дві фази, склад однієї з яких відповідає граничному складу (з найбільшим вмістом алюмінію) твердого розчину на основі тетрарної сполуки  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,42-0,28}\text{Ge}_{0,58-0,72})_{1,86}$ .

Структура монокристалу, відбраного із синтезованого зразка  $\text{Pr}_{33,3}\text{Ni}_{13,3}\text{Al}_{33,4}\text{Ge}_{20,0}$ , визначена на основі масиву дифракційних даних, одержаних на дифрактометрі Stoe IPDS II. Як видно з рис. 1, дифракційні картини монокристалу містять додаткові відбиття, що є сателітами до основних відбиттів. Уточнення структури проводили, використовуючи програму WinCSD [11].

Основні відбиття індексуються в гексагональній комірниці з параметрами  $a = 4,255(2)$  Å,  $c = 4,221(2)$  Å, які є дещо більшими за параметри комірки, визначені для граничних складів твердого розчину методом порошку. Сателіти на зображеннях оберненої ґратки розміщуються вздовж базових векторів  $\mathbf{b}^*$  та  $\mathbf{c}^*$ ; їм відповідають вектори модуляції 0,3384(1) та 0,1540(1). Інтенсивність цих відбиттів, які в основному є сателітами першого та другого

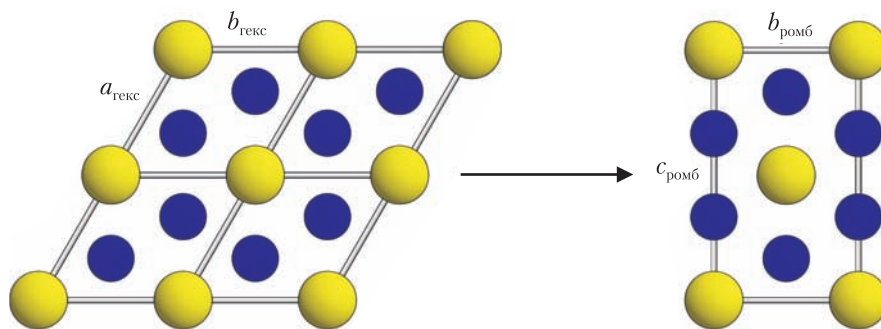
порядку, становить не більше 12 % інтенсивності основних піків. Таким чином, структура монокристала є модульованою в двох кристалографічних напрямках, і тому її уточнення проводили в п'ятивимірному надпросторі.

Оскільки напрями [100] та [010] виявилися відмінними по відношенню до модуляції (модуляція має місце лише вздовж вектора **b**, тоді як вектор **a** залишається “немодульованим”), ми перевели гексагональну (примітивну) комірку базової структури типу  $\text{AlB}_2$  (просторова група  $P6/mmm$ ) у ромбічну базоцентровану комірку в такий спосіб:  $P6/mmm$  ( $a_{\text{гекс}} = 4,255$ ,  $c_{\text{гекс}} = 4,221$  Å)  $\Rightarrow Ammm \Rightarrow A2mm$  (нестандартна установка просторової групи  $Cmm2$ ) [12, 13] ( $a_{\text{ромб}} = c_{\text{гекс}} = 4,221$  Å,  $b_{\text{ромб}} = b_{\text{гекс}} = 4,255$  Å,  $c_{\text{ромб}} = \sqrt{3} a_{\text{гекс}} = 7,370$  Å; рис. 2). Атоми займають два положення (Pr у правильній системі точок  $2a$  та атоми статистичної суміші – в  $4e$ ) просторової групи  $A2mm$ . Отже, в ромбічній  $A$ -центрованій комірці модуляції виявляються вздовж векторів **a** та **b**.

Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,3}\text{Ge}_{0,5})_{1,8}$  такі:

Надпросторова група	$PA2mm(p00,q0)m0m$
Параметри комірки	
$a$ , Å	4,221 (2)
$b$ , Å	4,255 (2)
$c$ , Å	7,370 (3)
$V$ , Å <sup>3</sup>	132,4 (2)
Вектори модуляції	
p	0,1540 (1)
q	0,3384 (1)
Кількість формульних одиниць $Z$	2
$F(000)$	209
Густина, г/см <sup>3</sup>	6,063 (8)
Коефіцієнт абсорбції, мм <sup>-1</sup>	30,368
Розмір кристала, мм	0,053 × 0,046 × 0,016
Форма кристала	Пластинка
Колір	Сірий з металічним блиском
Проміння, довжина хвилі, Å	Mo $K_{\alpha}$ , 0,71073
Максимальне значення кута, ° $\theta$	37,83
Фактори достовірності	
$R$ (основні відбиття)	0,0376 (561)
$R$ (сателіти)	0,2627 (914)
$R$ (всі відбиття)	0,0814 (1475)
$S$	0,990
Метод сканування	$\phi$ -обертання
Уточнення на основі	$F$
Кількість уточнюваних параметрів	12
Коефіцієнт екстинкції	0,0090 (6)

Уточнення проводили вважаючи, що положення малих за розміром атомів займає статистична суміш атомів Al, які характеризуються найменшою кількістю електронів порівняно з двома іншими атомами (Ni та Ge), та атомів Ge – із найбільшою кількістю електронів. Коефіцієнт заповнення положення для атомів малого розміру був зафіксований з 100 % зайнятістю, а уточнювалося співвідношення Al/Ge.



**Рис. 2.** Перехід від гексагональної (показано чотири комірки в площині (001)) до ромбічної комірки; великі кулі – атоми Pr, малі кулі – статистична суміш атомів Ni, Al та Ge

Згідно з результатами уточнення, склад статистичної суміші малих за розміром атомів такий:  $M = Al_{0,487(2)}Ge_{0,513(2)}$ , що відповідає гіпотетичному атому з  $\sim 23$  електронами. Таку саму кількість електронів має статистична суміш  $M = Ni_{0,18}Al_{0,27}Ge_{0,45}\square_{0,10}$  (10 % вакансій у положенні), яка відповідає граничному складу твердого розчину Al в  $Pr(Ni_{0,42-0,28} \times Ge_{0,58-0,72})_{1,86}$ ; тому для досліджуваного кристала наводимо склад  $Pr(Ni_{0,18}Al_{0,27}Ge_{0,45}\square_{0,10})_2$  ( $\square$  – вакансія) або  $Pr(Ni_{0,2}Al_{0,3}Ge_{0,5})_{1,8}$ .

У надпросторовій групі  $PA2mm(p00,0q0)m0m$  систематичні погашення відсутні. Координати, еквівалентні та анізотропні параметри зміщення (теплого коливання) атомів у структурі  $Pr(Ni_{0,2}Al_{0,3}Ge_{0,5})_{1,8}$  подані в табл. 2, 3.

Модуляції, що мають місце вздовж двох кристалографічних напрямів, відповідають зміщенням атомів з ідеальних положень – положень базової структури типу  $AlB_2$ . Таким чином, “переходячи” від комірки до комірки базової структури типу  $AlB_2$ , відстані між атомами змінюються. Нами встановлено усереднені міжатомні відстані в структурі  $Pr(Ni_{0,2}Al_{0,3}Ge_{0,5})_{1,8}$ , стандартні відхилення  $<0,010 \text{ \AA}$ ;  $M = Al_{0,487(2)}Ge_{0,513(2)}$ ,  $\delta, \text{ \AA}$ :

для атома Pr		для атома M	
-4 M	3,214	-1 M	2,451
-2 M	3,217	-2 M	2,459
-4 M	3,262	-2 Pr	3,214
-2 M	3,265	-1 Pr	3,217
-2 Pr	4,221	-2 Pr	3,262
-6 Pr	4,255	-1 Pr	3,265

Для атома Pr координати в п’ятивимірному надпросторі змінюються за такими рівняннями:

$$\begin{aligned}
 x &= x_0 + \cos(x_4)0,0092(4) + \cos(x_5)0,0121(2) + \cos(2x_4)0,0117(3) - [\cos(2x_4 + x_5) + \\
 &+ \cos(2x_4 - x_5)]0,0008(4) - [\sin(2x_4 + x_5) + \sin(2x_4 - x_5)]0,0054(4), \\
 y &= y_0 + [\cos(x_4 + x_5) - \cos(x_4 - x_5)]0,0099(3) + [\cos(2x_4 + x_5) - \cos(2x_4 - x_5)]0,0097(3), \\
 z &= z_0,
 \end{aligned}$$

де  $x_0, y_0$  та  $z_0$  – усереднені значення координат атома (див. табл. 2),  $x_4$  та  $x_5$  – четверта та п’ята координати атома, що описують модуляцію структури вздовж напрямів  $[100]$  і  $[010]$  відповідно.

Для положення M статистичної суміші атомів меншого розміру координати змінюються за такими рівняннями:

Таблиця 1. Параметри елементарних комірок сполук  $RGe_{2-x}RAl_{2-x}Ge_x$  та  $RNi_xGe_{2-x}$  зі структурою типу  $AlB_2$ 

Сполука	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Літ.
SmGe <sub>1,5</sub>	4,002	4,244	[1]
GdGe <sub>1,56</sub>	3,972	4,203	[1]
La(Al <sub>0,90-0,75</sub> Ge <sub>0,10-0,25</sub> ) <sub>2</sub>	4,397–4,338	4,397–4,390	[2]
Ce(Al <sub>0,80-0,75</sub> Ge <sub>0,20-0,25</sub> ) <sub>2</sub>	4,36–4,33	4,29–4,32	[3]
Pr(Al <sub>0,775-0,740</sub> Ge <sub>0,225-0,260</sub> ) <sub>2</sub>	4,328–4,324	4,267–4,255	[3]
Nd(Al <sub>0,75</sub> Ge <sub>0,25</sub> ) <sub>2</sub>	4,308	4,201	[2]
Sm(Al <sub>0,75</sub> Ge <sub>0,25</sub> ) <sub>2</sub>	4,2812	4,1379	[4]
Eu(Al <sub>0,54-0,50</sub> Ge <sub>0,46-0,50</sub> ) <sub>2</sub>	4,3207–4,2775	4,5907–4,5182	[5]
La(Ni <sub>0,35-0,25</sub> Ge <sub>0,65-0,75</sub> ) <sub>2</sub>	4,202–4,193	4,306–4,336	[3, 6]
Ce(Ni <sub>0,35-0,25</sub> Ge <sub>0,65-0,75</sub> ) <sub>2</sub>	4,1734–4,1618	4,1926–4,2665	[3, 6]
Pr(Ni <sub>0,42-0,28</sub> Ge <sub>0,58-0,72</sub> ) <sub>1,86</sub>	4,158–4,150	4,134–4,220	[3]
Nd(Ni <sub>0,3</sub> Ge <sub>0,7</sub> ) <sub>2</sub>	4,157	4,145	[6]
Sm(Ni <sub>0,3</sub> Ge <sub>0,7</sub> ) <sub>2</sub>	4,135	4,059	[6]
Eu(Ni <sub>0,250-0,175</sub> Ge <sub>0,750-0,825</sub> ) <sub>2</sub>	4,184–4,169	4,485–4,480	[3]
Gd(Ni <sub>0,35-0,30</sub> Ge <sub>0,65-0,70</sub> ) <sub>2</sub>	4,111–4,101	4,033–4,053	[3]
Pr(Ni <sub>0,3-0,2</sub> Al <sub>0,2-0,3</sub> Ge <sub>0,5</sub> ) <sub>2</sub>	4,192–4,207	4,138–4,189	[7]
Pr(Ni <sub>0,23</sub> Al <sub>0,03</sub> Ge <sub>0,74</sub> ) <sub>1,85</sub>	4,1622 (1)	4,2157 (2)	[8]
Pr(Ni <sub>0,25</sub> Al <sub>0,25-0,10</sub> Ge <sub>0,50-0,65</sub> ) <sub>2</sub>	4,1987–4,1732	4,192–4,209	[7]
Pr(Ni <sub>0,35-0,25</sub> Al <sub>0,10</sub> Ge <sub>0,55-0,65</sub> ) <sub>2</sub>	4,1675–4,1732	4,155–4,209	[7]

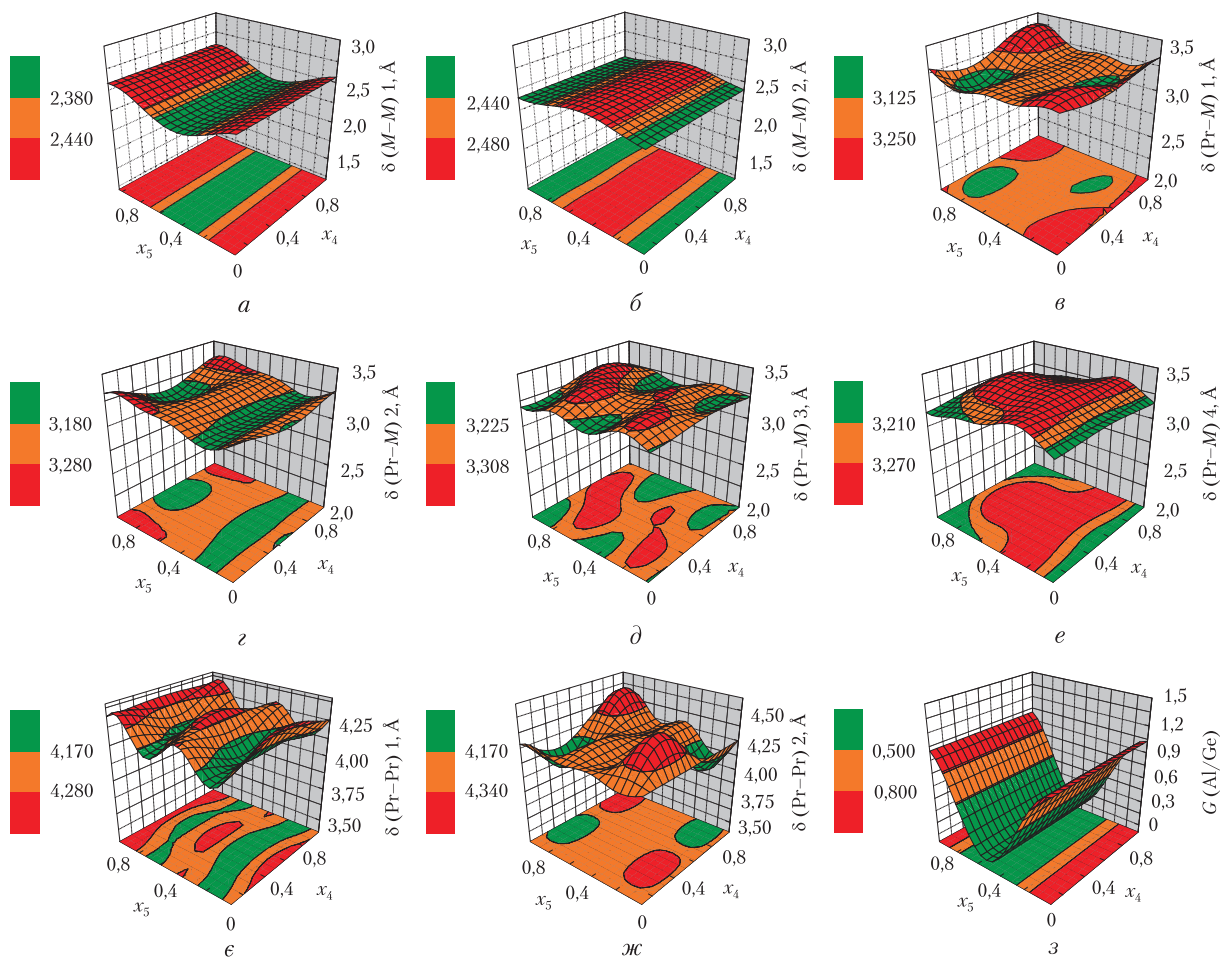
Таблиця 2. Усереднені координати та еквівалентні параметри зміщення (теплого коливання) атомів у структурі  $Pr(Ni_{0,2}Al_{0,3}Ge_{0,5})_{1,8}$  (символ Пірсона  $oS6$ , просторова група  $A2mt$ ,  $a = 4,221(2) \text{ Å}$ ,  $b = 4,255(2) \text{ Å}$ ,  $c = 7,370(3) \text{ Å}$ ,  $Z = 2$ )

Атом	Правильна система точок	Координати атомів			$B_{\text{екв}}, \text{Å}^2$
		$x_0$	$y_0$	$z_0$	
Pr	$2a$	0	0	0	0,76(1)
M	$4e$	0,5088(12)	0	0,3337(2)	0,95(2)

Примітка.  $M = Al_{0,487(2)}Ge_{0,513(2)}$ .Таблиця 3. Анізотропні параметри зміщення (теплого коливання) атомів ( $\text{Å}^2$ ) в структурі  $Pr(Ni_{0,2}Al_{0,3}Ge_{0,5})_{1,8}$ 

Атом	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Pr	0,50(1)	0,79(2)	0,98(2)	0	0	0
M	1,22(5)	0,99(3)	0,63(4)	0	0,19(8)	0

Примітка.  $M = Al_{0,487(2)}Ge_{0,513(2)}$ .



**Рис. 3.** Залежності міжатомних відстаней (а–ж) і заповнення положення атомами Al та Ge (з) в структурі  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,3}\text{Ge}_{0,5})_{1,8}$  від координати  $x_4$  та  $x_5$  надпростору (відповідають кристалографічним напрямом  $[001]$  і  $[010]$  базової гексагональної структури типу  $\text{AlB}_2$  або напрямом  $[100]$  і  $[010]$  усередненої ромбічної структури)

$$x = x_0 + \cos(x_4)0,0040(9) + \sin(x_4)0,003(2) - \cos(x_5)0,0053(9) + [\cos(2x_4+x_5) + \cos(2x_4-x_5)]0,0021(9) + [\sin(x_4+x_5) + \sin(x_4-x_5)]0,011(1) - [\sin(2x_4+x_5) + \sin(2x_4-x_5)]0,002(1),$$

$$y = y_0,$$

$$z = z_0 - \cos(x_4)0,0088(6);$$

коефіцієнт заповнення положення атомами Al/Ge:

$$G = \cos(x_5)0,517(2).$$

Кількість електронів у положенні  $M = \text{Al}_{0,487(2)}\text{Ge}_{0,513(2)}$  добре узгоджується зі складом монокристала  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,3}\text{Ge}_{0,5})_{1,8}$  ( $\text{Pr}_{35,71}\text{Ni}_{12,86}\text{Al}_{19,29}\text{Ge}_{32,14}$ ).

Міжатомні відстані в модульованій структурі  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,3}\text{Ge}_{0,5})_{1,8}$ , як функції додаткових координат ( $x_4$  та  $x_5$ ), наведено в табл. 4.

Відстані  $M-M$  ( $M = \text{Ni}_{0,18}\text{Al}_{0,27}\text{Ge}_{0,45}\square_{0,10}$ ) характеризують відстані між атомами малого розміру, що утворюють статистичну суміш. Як видно з рис. 3, а, б, модуляція для них про-

являється лише в одному напрямі. Атоми малого розміру утворюють гексагональні сітки в площині (001) базової структури типу  $\text{AlB}_2$  (див. рис. 2). Оскільки кристалічна структура  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,3}\text{Ge}_{0,5})_{1,8}$  характеризується двома векторами модуляції, що збігаються з напрямками [010] та [001] базової структури, то очевидно, що відстані  $M-M$  зазнають модуляції лише в напрямі **b**. Відсутність модуляції відстаней  $M-M$  вздовж **c** можна пояснити відсутністю зв'язків між атомами малого розміру вздовж цього напрямку базової структури.

Координаційним многогранником для атома великого розміру (Pr) є гексагональна призма, вибудована атомами малого розміру, всі грані якої центровані атомами великого розміру. Таким чином, відстані Pr–M характеризують відстані від центрального атома гексагональної призми до атомів, що є в її вершинах. Як видно з рис. 3,  $v-e$ , ці відстані зазнають модуляції в двох напрямках, [010] та [001], базової структури, що є компонентами векторів, вздовж яких зв'язуються атоми R та M.

Для відстаней Pr–Pr (див. рис. 3,  $e, \text{ж}$ ) модуляція характерна також у двох напрямках. Для відстані (Pr–Pr)1 прояв модуляції вздовж напрямку **b** базової структури є більшим порівняно з **c**, тоді як для відстані (Pr–Pr)2 така закономірність не спостерігається.

На рис. 3, з наведена функція заповнення положення атомів малого розміру від координат надпростору, яка однозначно вказує на модуляцію вздовж напрямку **b**.

Усереднений атомний радіус статистичної суміші  $M = \text{Ni}_{0,18}\text{Al}_{0,27}\text{Ge}_{0,45}\square_{0,10}$  дорівнює 1,227 Å, що узгоджується із значеннями міжатомних відстаней у досліджуваній структурі (див. табл. 4). При розрахунку використано такі значення атомних радіусів:  $r(\text{Ni}) = 1,246$  Å,  $r(\text{Al}) = 1,432$  Å,  $r(\text{Ge}) = 1,369$  Å [14]. Розрахована контактна відстань між великим атомом Pr ( $r(\text{Pr}) = 1,828$  Å [14]) та статистичною сумішшю малих за розміром атомів M становить  $r(\text{Pr}) + r(M) = 3,055$  Å, а між атомами малого розміру –  $2r(M) = 2,454$  Å.

Аналізуючи відстані Pr–M (див. табл. 4 і рис. 3), можна зробити припущення, що найбільше значення відповідає відстаням між атомами Pr та Al і знаходиться в межах від  $\delta_{\text{макс}}$  до 3,260 Å ( $r(\text{Pr}) + r(\text{Al})$ ). Наступний інтервал відстаней, 3,260–3,197 Å, ймовірно, відповідатиме відстаням між атомами Pr та Ge, інтервал 3,197–3,074 Å – відстаням Pr–Ni, а інтервал 3,074 до  $\delta_{\text{мін}}$  – відстаням Pr–□. Таким чином, усі зміщення атомів з ідеальних положень базової структури викликані впорядкуванням атомів малого розміру (і вакансій).

Досліджений твердий розчин алюмінію у тернарній сполуці  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,42-0,28}\text{Ge}_{0,58-0,72})_{1,86}$  у системі Pr–Ni–Al–Ge має досить складну кристалічну структуру, незважаючи на те, що базова структура належить до одного з найпростіших типів інтерметалічних сполук – гексагонального типу  $\text{AlB}_2$  з трьома атомами в елементарній комірці. Заміщення третини ато-

Таблиця 4. Окремі міжатомні відстані та різниця між їхніми максимальним і мінімальним значеннями в модульованій структурі  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,3}\text{Ge}_{0,5})_{1,8}$

Атоми	$\delta_{\text{макс}}, \text{Å}$	$\delta_{\text{мін}}, \text{Å}$	$\Delta\delta, \text{Å}$	Атоми	$\delta_{\text{макс}}, \text{Å}$	$\delta_{\text{мін}}, \text{Å}$	$\Delta\delta, \text{Å}$
(Pr–M)1	3,425	3,019	0,406	(Pr–Pr)1	4,357	4,070	0,287
(Pr–M)2	3,367	3,080	0,287	(Pr–Pr)2	4,510	4,001	0,509
(Pr–M)3	3,391	3,143	0,248	(M–M)1	2,580	2,323	0,257
(Pr–M)4	3,389	3,127	0,262	(M–M)2	2,526	2,397	0,129

мів Ni та Ge на атоми Al в частково вакантному положенні структури тернарної фази спричиняє зміну трансляційної симетрії структури, яку можна описати як несумірно модульовану. Таким чином, впорядкування атомів малого розміру та вакансій має власну симетрію, яка не відповідає симетрії структури типу  $AlB_2$ .

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Pauling File. Inorganic Materials Database. Villars P., Cenzual K., Daams J.L.C., Hulliger F., Massalski T.B., Okamoto H., Osaki K., Prince A., Berndt M., Brandenburg K., Putz H., Iwata S. (Eds.). Ohio: ASM International, Materials Park, 2002.
2. Raman A., Steinfink H. Crystal chemistry of  $AB_2$  structures. Investigation on  $AB_2$  section in the ternary systems rare-earth – aluminium – silicon – germanium and tin. *Inorg. Chem.* 1967. **6**. P. 1789–1791.
3. Villars P., Cenzual K., Gladyshevskii R. Handbook of Inorganic Substances 2016. Berlin: De Gruyter, 2016. 1877 p.
4. Луцишин Ю.Я., Мельник І.Т., Янсон Т.І., Гладисhevський Р.Є. Кристалічна структура та області гомогенності алюмогерманідів  $RAl_xGe_{2-x}$  ( $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ ). *Тези доп. XV Укр. конф. неорган. хімії*. Київ, 2001. С. 56.
5. Наконечна Н., Салаш Л., Франкевич Д., Гладисhevський Є. Алюмогерманіди РЗМ церієвої підгрупи. *Львівські хімічні читання – 99: Тези доп. 7 наук. конф.* Львів, 1999. С. 10.
6. Гладисhevський Є.І., Бодак О.І. Сполуки із структурами типу  $AlB_2$  в системі Ce–Ni–Si і споріднених системах. *Доп. АН УРСР*. 1965. № 5. С. 601–603.
7. Муць Н., Дендюк К., Гладисhevський Є., Гладисhevський Р. Потрійна система  $PrNi_2-PrAl_2-PrGe_2$  в області, багатій на  $PrGe_2$  при 873 К. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2005. **46**. С. 39–47.
8. Lyaskovska N., Gladyshevskii R. Solid solutions in the  $PrNi_2-PrAl_2-PrGe_2$  system. *Acta Cryst.* 2005. **A61**. P. C368.
9. Muts N., Akselrud L., Gladyshevskii R. Structural refinement of  $Pr(Ni,Al,Ge)_{2-x}$  in 5D space. *Тези доп. міжнар. конф. з кристалохімії інтерметалічних сполук*. Львів, 2005. С. 151.
10. Muts N., Shcherban O., Gladyshevskii R. Crystal structure of the quaternary phase  $Pr(Ni,Al,Ge)_{2-x}$  at the composition  $Pr(Ni_{0.23}Al_{0.03}Ge_{0.74})_{1.85}$ . *Chem. Met. Alloys*. 2012. **5**. P. 166–172.
11. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Crystallogr.* 2014. **47**. P. 803–805.
12. International Tables for Crystallography. Vol. A. Hahn Th. (Ed.). Dordrecht: Kluwer, 2002. 911 p.
13. International Tables for Crystallography. Vol. C. Wilson A.J.C., Prince E. (Eds.). Dordrecht: Kluwer, 1999. 992 p.
14. Teatum E., Gschneidner K. Compilation of calculated data useful in predicting metallurgical behavior of the elements in binary alloy systems. Los Alamos, N. M.: Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, 1960. 225 p.

Надійшло до редакції 27.06.2017

#### REFERENCES

1. Villars, P., Cenzual, K., Daams, J. L. C., Hulliger, F., Massalski, T. B., Okamoto, H., Osaki, K., Prince, A., Berndt, M., Brandenburg, K., Putz, H. & Iwata, S. (Eds.). (2002). Pauling File. Inorganic Materials Database. Ohio: ASM International, Materials Park.
2. Raman, A. & Steinfink, H. (1967). Crystal chemistry of  $AB_2$  structures. Investigation on  $AB_2$  section in the ternary systems rare-earth – aluminium – silicon – germanium and tin. *Inorg. Chem.*, 6, pp. 1789-1791.
3. Villars, P., Cenzual, K. & Gladyshevskii, R. (2016). Handbook of Inorganic Substances 2016. Berlin: De Gruyter.
4. Lutsyshyn, Yu. Ya., Melnyk, I. T., Yanson, T. I. & Gladyshevskii, R. E. (2001). Crystal structure and region homogeneity alimohammadi  $RAl_xGe_{2-x}$  ( $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ ). Proceedings of the XV Ukrainian Conference Inorganic chemistry (p. 56), Kiev (in Ukrainian).



5. Nakonechna, N., Salash, L., Frankevych, D. & Gladyshevskii, E. (1999). Alimohammadi REE cerium subgroup. Proceedings of the 7th Scientific Conference Lviv Chemical Readings—99 (p. 10), Lviv (in Ukrainian).
6. Gladyshevskii, E. I. & Bodak, O. I. (1965). Connection with the  $\text{AlB}_2$ -type structures in the system Ce–Ni–Si and related systems. Dop. AN URSR, No. 5, pp. 601-603 (in Ukrainian).
7. Muts, N., Dendyuk, K., Gladyshevskii, E. I. & Gladyshevskii, R. E. (2005). Triple  $\text{PrNi}_2$ – $\text{PrAl}_2$ – $\text{PrGe}_2$  in a region rich in  $\text{PrGe}_2$  at 873 K. Visn. Lviv. Univ., Ser. Khim., 46, pp. 39-47 (in Ukrainian).
8. Lyaskovska, N. & Gladyshevskii, R. (2005). Solid solutions in the  $\text{PrNi}_2$ – $\text{PrAl}_2$ – $\text{PrGe}_2$  system. Acta Cryst., A61, p. C368.
9. Muts, N., Akselrud, L. & Gladyshevskii, R. (2005). Structural refinement of  $\text{Pr}(\text{Ni},\text{Al},\text{Ge})_{2-x}$  in 5D space. Proceedings of the IX International Conference Crystal chemistry intermetallic compounds (p.151), Lviv.
10. Muts, N., Shcherban, O. & Gladyshevskii, R. (2012). Crystal structure of the quaternary phase  $\text{Pr}(\text{Ni},\text{Al},\text{Ge})_{2-x}$  at the composition  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,23}\text{Al}_{0,03}\text{Ge}_{0,74})_{1,85}$ . Chem. Met. Alloys., 5, pp. 166-172.
11. Akselrud, L. & Grin, Yu. (2014). WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). J. Appl. Crystallogr., 47, pp. 803-805.
12. Hahn, T. (Ed.). (2002). International Tables for Crystallography. Vol. A. Dordrecht: Kluwer.
13. Wilson, A. J. C. & Prince, E. (Eds.). (1999). International Tables for Crystallography. Vol. C. Dordrecht: Kluwer.
14. Teatum, E., Gschneidner, K. (1960). Compilation of calculated data useful in predicting metallurgical behaviour of the elements in binary alloy systems. Los Alamos, N. M.: Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California.

Received 27.06.2017

*Н.М. Муць, Л.Г. Аксельруд, Р.Е. Гладышевский*

Львовский национальный университет им. Ивана Франко

E-mail: natalia.muts@gmail.com

#### КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕНОСТИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,3}\text{Ge}_{0,5})_{1,8}$

Рентгеновским методом монокристалла установлено существование модулированной структуры  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,3}\text{Ge}_{0,5})_{1,8}$  с двумя векторами модуляции, вдоль векторов **b** и **c**, базовой структуры типа  $\text{AlB}_2$ :  $\text{P}A2mm$  (p00,0q0)m0m,  $a = 4,221(2)$  Å,  $b = 4,255(2)$  Å,  $c = 7,370(3)$  Å,  $p = 0,1540(1)$ ,  $q = 0,3384(1)$ . Модуляции структуры возникают вследствие упорядоченного размещения атомов Ni, Al и Ge; обнаружены модуляции замещения и смещения атомов с идеальных положений; упорядоченное размещение атомов малого размера имеет собственную симметрию, которая не соответствует симметрии базовой структуры типа  $\text{AlB}_2$ .

**Ключевые слова:** германид, рентгеновская дифракция, кристаллическая структура.

*N.M. Muts, L.G. Akselrud, R.E. Gladyshevskii*

Ivan Franko National University of Lviv

E-mail: natalia.muts@gmail.com

#### CRYSTAL CHEMICAL PECULIARITIES OF THE INTERMETALLIC COMPOUND $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,3}\text{Ge}_{0,5})_{1,8}$

The crystal structure of the  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,3}\text{Ge}_{0,5})_{1,8}$  compound was refined based on X-ray single-crystal diffraction data: modulated structure (basic structure type  $\text{AlB}_2$ ) superspace group  $\text{P}A2mm$  (p00,0q0)m0m with modulation wave vectors  $p = 0.1540(1)$ ,  $q = 0.3384(1)$ ,  $a = 4.221(2)$  Å,  $b = 4.255(2)$  Å,  $c = 7.370(3)$  Å. The structural modulations are induced by the ordering of different sorts of atoms; the modulations of the substitution and displacement of atoms from the ideal positions were observed; the ordering of small-size atoms has own symmetry, which does not correspond to the symmetry of the parent  $\text{AlB}_2$ -type structure.

**Keywords:** germanide, X-ray diffraction, crystal structure.