

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 лютетію 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 ³ | 1,78216(3) | 1,7802(2) |
| Кількість формульних одиниць, Z | 4 | |
| Кількість атомів в елементарній комірці | 116 | |
| Обчислена густина, г/см ³ | 9,603 | 9,630 |
| Дифрактометр | STOE STADI P | Guinier |
| Випромінювання і довжина хвилі | Cu $K_{\alpha 1}$, $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ | |
| Спосіб уточнення структури | Повнопрофільний | |
| Кількість атомних позицій | 5 | |
| Кількість параметрів, які уточнювали | 10 | 11 |
| Межі 2θ | 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 $Y_3Pd_{20}P_6$.

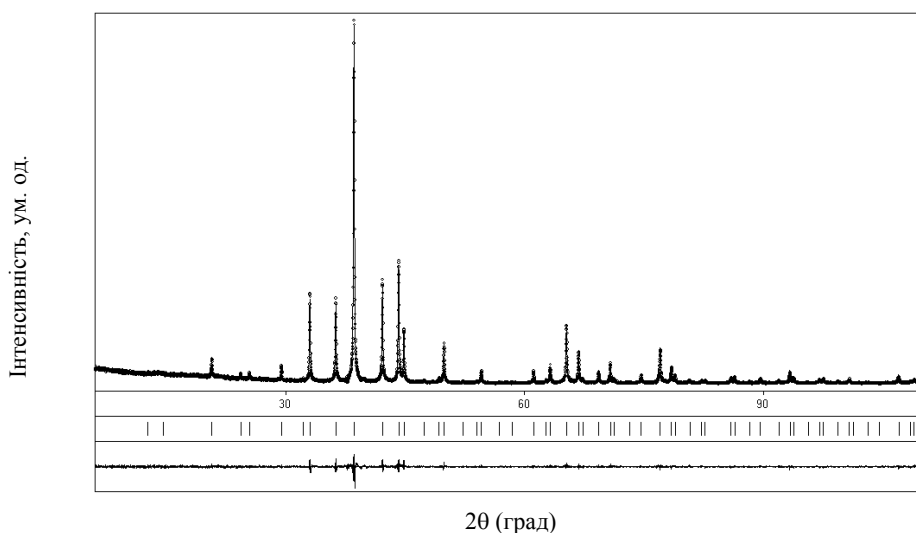


Рис. 1. Експериментальна (точки), обчислена (суцільна лінія) дифрактограми зразка $Y_{10,3}Pd_{69}P_{20,7}$ та різницєва діаграма (внизу). Вертикальними рисками позначено відбиття фази $Y_3Pd_{20}P_6$

Міжатомні віддалі у структурі тернарного фосфіду $Y_3Pd_{20}P_6$ (табл. 3) близькі до відповідних сум атомних радіусів чистих компонентів ($r_Y = 0,1766$ нм, $r_{Pd} = 0,1376$ нм, $r_P = 0,110$ нм [7]). Зменшення віддалей, яке простежується між атомами Pd1 і P ($\delta = 0,2360(5)$ 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, ($\delta = 0,2828(1)$ 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 (δ) та координаційні числа атомів у структурі $Y_3Pd_{20}P_6$

| Атоми | δ , нм | КЧ | Атоми | δ , 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.

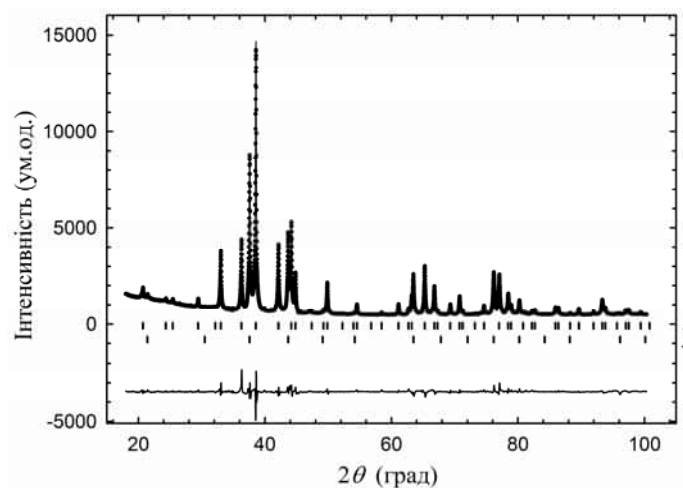


Рис. 2. Експериментальна (точки), обчислена (суцільна лінія) дифрактограми зразка $Y_{14,3}Pd_{57,1}P_{28,6}$ та різницева діаграма (внизу): 1 – відбиття фази $Y_3Pd_{20}P_6$; 2 – відбиття фази YPd_3P_x ($x = 0,15$)

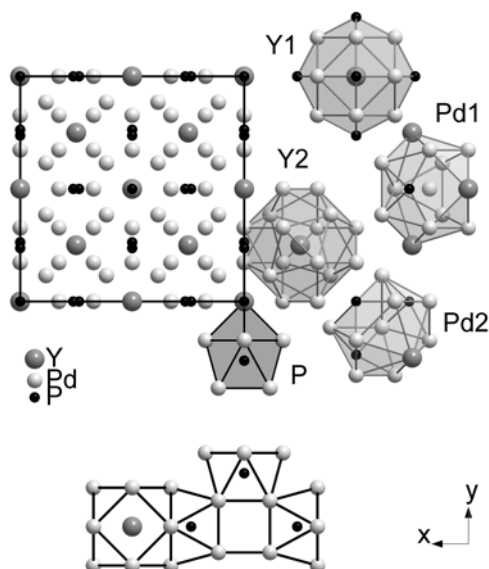


Рис. 3. Проекція структури сполуки $Y_3Pd_{20}P_6$ на площину XY та координаційні поліедри атомів

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 $[YPd_8]$. 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 ThCr_2Si_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 Cr_{23}C_6 structure // *Abstr. 8th 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 - C_{23}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: Cr_{23}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