УДК 5546.6’98’181.1

https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2021.66.125

Оксана КАРИЧОРТ, Ольга ЖАК

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ФОСФІДІВ RPd_2P_2 (R = Gd, Tb, Dy ТА Er)

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

Тернарні фосфіди рідкісноземельних металів і паладію RPd_2P_2, де R = Gd, Tb, Dy та Er, з упорядкованою структурою типу $CeAl_2Ga_2$ (просторова група I4/mmm) синтезовано дворазовим спіканням з вихідних компонентів. Параметри атомів у структурі двох фосфідів уточнено рентгеноструктурним методом полікристала: a = 0,40822(2) нм, c = 0,98566(4) нм, R_I = 0,0544; R_P = 0,0455; wR_P = 0,0639 для $GdPd_2P_2$; a = 0,40672(1) нм, c = 0,98620(4) нм, R_I = 0,0504; R_P = 0,0459; wR_P = 0,0607 для $ErPd_2P_2$; a = 0,40230(1) нм.

Ключові слова: кристалічна структура, тернарний фосфід, рідкісноземельний метал, паладій.

Вступ

Синтез сполук із заданими властивостями має важливе значення, бо на їхній основі можна виготовляти матеріали з певними фізичними властивостями, наприклад, магнітними чи електричними. Системи *R*–Pd–P, де *R* – рідкісноземельний метал (РЗМ) ітрієвої підгрупи, багатообіцяючі стосовно фізичних властивостей, але, незважаючи на це, вивчені недостатньо. Ізотермічні перерізи діаграм стану побудовано лише для систем Er–Pd–P [1] та Yb–Pd–P [2]. У цих системах виявлено утворення помітної кількості потрійних сполук, зокрема у системі з Ербієм виявлено сім тернарних сполук, для п’яти з яких повністю вивчено кристалічну структуру [1], а в системі з Ітербієм – шість тернарних фосфідів [2], кристалічну структуру визначено для усіх сполук.

Структурний тип $BaAl_4$ та споріднені до нього типи є чи не найпоширенішими серед бінарних і тернарних інтерметалідів. Чимало їхніх представників трапляється в системах *R–M–X*, де *R* – лужні, лужноземельні та рідкісноземельні метали; *M* – перехідні метали; *X* – металоїди та неметали [3]. Найпоширеніший серед спорідненних до цієї структури – структурний тип $CeAl_2Ga_2$ (також відомий як $ThCr_2Si_2$). Найбільше сполук, які кристалізуються у цій тетрагональній структурі, виявлено у системах з силіцієм, германієм і бором, їх налічується понад 300, багато з них мають низку цікавих фізичних властивостей, зокрема про такі дослідження повідомляють у працях [4–8]. Не поступаються кількістю сполук із такою структурою і системи з

фосфором, арсеном та стибієм [9–12]. Відомо, що така кристалічна структура є надструктурою другого роду до типу $BaAl_4$, яка утворюється внаслідок упорядкованого розташування усіх сортів атомів у правильних системах точок просторової групи $I4/mmm$. У бінарній структурі $BaAl_4$ існують дві позиції атомів алюмінію, тому формулу цієї сполуки можна зобразити як $BaAl_2Al_2$ [13]. Таке розмежування реалізується в тернарному варіанті цієї структури, тип $CeAl_2Ga_2$ (або $ThCr_2Si_2$) утворюється внаслідок заміщення в цих позиціях алюмінію на різні за хімічною природою атоми [3].

Тип $CeAl_2Ga_2$ також один із найпоширеніших структурних типів у системах *R*–Pd–P. У цій тетрагональній структурі кристалізується сім тернарних сполук складу RPd_2P_2, де *R* = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er таYb [12].

Сполуки зі структурою $CeAl_2Ga_2$ цікаві тим, що вони мають незвичайні фізичні властивості, а саме за низьких температур їм притаманні магнітні упорядкування [5, 6 10, 11, 14–16], змінна валентність, ефект Кондо, фазові переходи [17] та надпровідність [5–7, 10, 18]. Серед тернарних фосфідів РЗМ та паладію складу RPd_2P_2 сполуки з Y та La володіють надпровідними властивостями та є діамагнетиками за низьких температур. Для сполук з Ce та Pr характерне феромагнітне впорядкування, тоді як фази RPd_2P_2, де *R* = Nd–Ho, за температур, близьких до абсолютного нуля, є парамагнетиками. Фосфіди складу RPd_2P_2, де *R* = Eu–Dy, мають парамагнітні властивості. Також відомо, що для сполуки $CePd_2P_2$ властивий Кондо-ефект [19], а за низьких температур наявні феромагнітні впорядкування [20–25].

Оскільки в літературі наявні лише часткові дані про кристалічну структуру сполук RPd_2P_2, де *R* – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи, а повного вивчення їхньої структури не проводили, то наша мета – синтез цих тернарних фосфідів, вивчення їхньої кристалічної структури рентгенівськими методами аналізу.

Методика експерименту

Як вихідні матеріали використовували порошки рідкісноземельних металів (гадолінію, тербію, диспрозію та ербію), паладію та червоного фосфору (усі чистотою понад 0,9998 масової частки основного компонента). Для синтезу зразків порошки вихідних компонентів, узяті у стехіометричному співвідношенні (вихідний склад кожного зразка був $R_{20}Pd_{40}P_{40}$), ретельно перемішували і пресували у сталевій пресформі під тиском 5 МПа.

Наважку розраховували на 0,5 г. Спресовані брикети запаювали у вакуумовані кварцові ампули та спікали у муфельній печі з автоматичним регулюванням температури за поступового (~200 град./добу) підвищення температури від кімнатної до 1070 K і витримували за цієї температури протягом 2–3 діб. Потім зразки повільно охолоджували разом із піччю, ампули розбивали, для ліпшої гомогенізації ретельно перетирали спечені брикети, знову спресовували, запаювали у вакуумовані ампули і гомогенізували за 870 K протягом 700–1000 год. Гомогенізовані зразки гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул.

Масиви експериментальних інтенсивностей і кутів відбить 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 $K_{\alpha1}$-випромінювання, увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна, $2\theta/\omega$-сканування, інтервал кутів $6° \le 2\theta \le 110°$

із кроком 0,015° 2θ, крок детектора 0,480° 2θ, час сканування в кроці 200 с). Рентгенівський профільний аналіз і рентгеноструктурний аналіз виконано за допомогою пакета програм WinCSD [26]. Параметри атомів у кристалічних структурах сполук уточнювали за повнопрофільним алгоритмом Рітвельда [27].

Результати дослідження та їхнє обговорення

З метою синтезу та вивчення кристалічної структури тернарних фосфідів рідкісноземельних металів і паладію виготовлено низку трикомпонентних сполук однакового вихідного складу $R_{20}Pd_{40}P_{40}$ (R = Gd, Tb, Dy, Er) за описаною вище методикою.

Дифрактограми зразків вихідного складу $Gd_{20}Pd_{40}P_{40}$ та $Er_{20}Pd_{40}P_{40}$ містили, як головну фазу, низку інтенсивних відбить, які проіндексували в тетрагональній сингонії (просторова група $I4/mmm$) з параметрами елементарних комірок, що наведені в табл. 1. Аналіз відносних інтенсивностей відбить і способу їхнього розміщення на підставі наявних літературних даних дав змогу припустити утворення в цих зразках тернарних фосфідів складу RPd$_2$P$_2$ з тетрагональною кристалічною структурою типу $CeAl_2Ga_2$ (або $ThCr_2Si_2$). Зразки з Gd і Er були практично однофазовими і не містили помітних кількостей домішок інших фаз, тому ми виконали уточнення координат атомів, коефіцієнтів заселення кристалографічних позицій та параметрів теплового зміщення атомів у кристалічних структурах фосфідів GdPd$_2$P$_2$ та ErPd$_2$P$_2$. Умови проведення експериментального дослідження та уточнені кристалографічні характеристики досліджених сполук наведено в табл. 1, а кінцеві координати атомів, коефіцієнти заповнення правильних систем точок і параметри теплового зміщення атомів в ізотропному наближенні – у табл. 2.

Зразок вихідного складу $Tb_{20}Pd_{40}P_{40}$ був двофазовим і, крім сполуки TbPd$_2$P$_2$ з тетрагональною структурою типу $CaAl_2Ga_2$ (параметри елементарної комірки a = 0,4023(1) нм, c = 0,9838(1) нм), містив як головну фазу новий фосфід $Tb_5Pd_{19}P_{12}$ з гексагональною структурою типу $Ho_5Pd_{19}P_{12}$. У зразку вихідного складу $Dy_{20}Pd_{40}P_{40}$, окрім головної фази DyPd$_2$P$_2$ (СТ $CaAl_2Ga_2$, a = 0,4056(1) нм, c = 0,9851(1) нм), виявлено значні домішки тернарного фосфіду складу $Dy_5Pd_9P_7$ з гексагональною структурою типу $Yb_5Pd_9P_7$ [2] (уточнені параметри елементарної комірки для сполуки $Dy_5Pd_9P_7$ дорівнюють a = 0,9953(2) нм, c = 0,3992(2) нм). Результати вивчення кристалічної структури нових тернарних фосфідів $Tb_5Pd_{19}P_{12}$ та $Dy_5Pd_9P_7$ будуть об'єктом окремих публікацій.

Як бачимо з табл. 2, усі атоми впорядковано займають три правильні системи точок просторової групи $I4/mmm$, тобто кристалічна структура фосфідів RPd$_2$P$_2$ справді належить до структурного типу $CeAl_2Ga_2$, що є надструктурою другого роду до бінарного типу $BaAl_4$. У структурі типу $CeGa_2Al_2$ простежується упорядкування у заповненні положень 4e і 4d атомами меншого розміру. Обчислення коефіцієнтів заселення атомами кристалографічних позицій під час уточнення кристалічної структури сполук не виявило дефектів і випадків статистичного заповнення положень атомами різних типів.

Експериментальні, розраховані та різницеві дифрактограми сполук RPd$_2$P$_2$ (R = Gd, Er) зображено на рис. 1. Простежується добре узгодження між теоретично розрахованими дифрактограмами сполук GdPd$_2$P$_2$ та ErPd$_2$P$_2$ і експериментально отриманими для відповідних зразків вихідного складу $R_{20}Pd_{40}P_{40}$.

Міжатомні відстані (табл. 3) у кристалічній структурі фосфідів GdPd$_2$P$_2$ і ErPd$_2$P$_2$ добре узгоджуються з відповідними сумами атомних радіусів чистих

компонентів (r_{Gd} = 0,1787 нм, r_{Er} = 0,1743 нм, r_{Pd} = 0,1376 нм, r_P = 0,110 нм [14]). Найкоротші відстані, які простежуються між атомами металів та атомами Фосфору, практично збігаються з сумами металевих радіусів відповідних компонентів, що є свідченням переважного внеску металевого типу зв'язку у цих сполуках.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики та умови уточнення структури фосфідів RPd_2P_2 (*R* = Gd, Er)

Table 1

Experimental details and crystallographic data for the phosphides RPd_2P_2 (*R* = Gd, Er)

Сполука	**$GdPd_2P_2$**	**$ErPd_2P_2$**
Структурний тип	$CaAl_2Ga_2$	
Просторова група	*I*4/*mmm*	
Число формульних одиниць, Z	*Z* = 2	
Параметри комірки:		
a, нм	0,40822(2)	0,40672(1)
c, нм	0,98566(4)	0,98620(4)
V, нм^3	1,6425(1)	1,6314(2)
Обчислена густина, г/см^3	8,734	8,9972(9)
Абсорбційний коефіцієнт, см$^{-1}$	2241,20	1441,98
Дифрактометр	STOE STADI P	
Випромінювання і довжина хвилі	Cu$K_{\alpha1}$, λ = 0,154056 нм	
Кількість атомів у комірці / позицій	10 / 3	
Кількість параметрів для уточнення	43	
$2\theta_{max}$ і $(\sin\theta/\lambda)_{max}$	108,51, 0,527	
Кінцеві *R*-фактори:		
R_i	0,0544	0,0504
R_P	0,0455	0,0459
wR_P	0,0639	0,0607

Таблиця 2

Координати та параметри теплового зміщення атомів у структурах фосфідів RPd_2P_2 (*R* = Gd, Er)

Table 2

Atomic positional and isotropic displacement parameters for the RPd_2P_2 (*R* = Gd, Er) structures

Атоми	ПСТ	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$B_{ізо}$, нм$^2\times10^2$
$GdPd_2P_2$					
Gd	2*a*	0	0	0	1,19(12)
Pd	4*d*	0	1/2	1/4	1,43(11)
P	4*e*	0	0	0,3938(12)	1,2(2)
$ErPd_2P_2$					
Er	2*a*	0	0	0	1,01(8)
Pd	4*d*	0	1/2	1/4	0,97(7)
P	4*e*	0	0	0,3928(8)	0,5(2)

Примітка. ПСТ – правильна система точок.

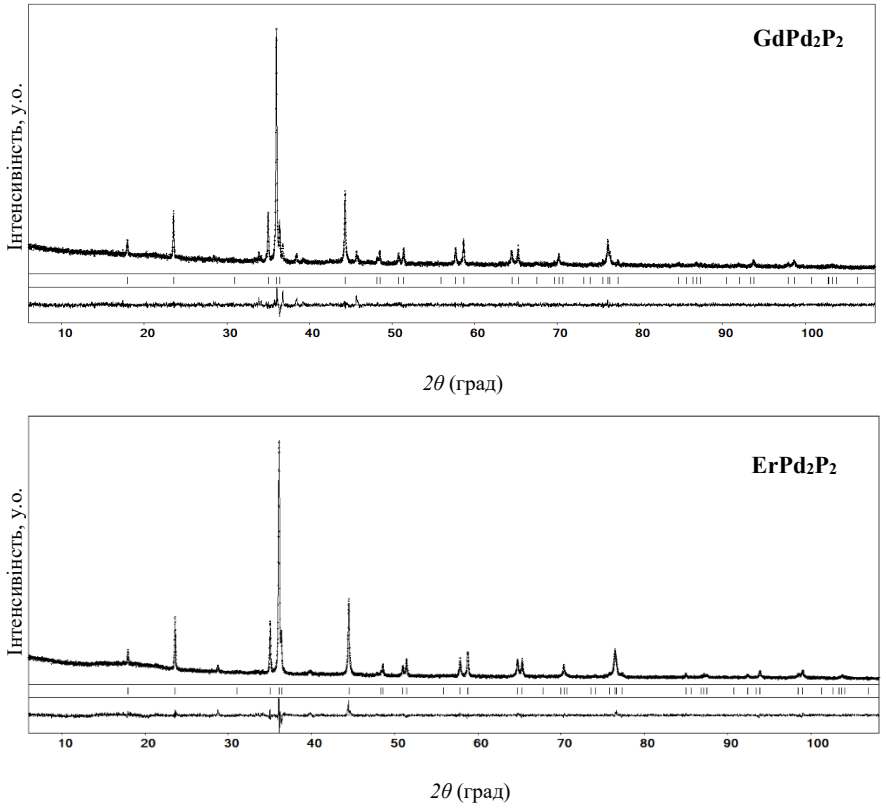


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (внизу рисунка) дифрактограми зразків $R_{20}Pd_{40}P_{40}$ (R = Gd, Er).

Fig. 1. Observed (points), calculated (solid line) and difference X-ray diffraction patterns of the samples $R_{20}Pd_{40}P_{40}$ (R = Gd, Er).

Проекцію структури фосфідів RPd$_2$P$_2$ (R = Gd, Er) на площину XZ та координаційні поліедри атомів зображено на рис. 2, *а*. Найбільші за розміром атоми рідкісноземельних металів мають великі координаційні числа (КЧ), їм відповідають поліедри у вигляді 22-вершинників, атоми Pd містяться у деформованих кубооктаедрах (КЧ = 12), а найменші за розміром атоми фосфору – у тетрагональних антипризмах, де одна з основ центрована додатковим атомом P (КЧ = 9). Загалом структуру фосфідів RPd$_2$P$_2$ (R = Gd, Er) можна зобразити як побудовану з шарів тетрагональних антипризм складу [PR_4Pd$_4$] (рис. 2, *б*).

Представники структурного типу CaAl$_2$Ge$_2$ (ПГ $I4/mmm$) та похідних від нього і близькоспоріднених структурних типів, зокрема CaBe$_2$Ge$_2$ (ПГ $P4/nmm$) та HfCuSi$_2$ (ПГ $P4/nmm$), найпоширеніші серед тернарних сполук у потрійних системах РЗМ–M–{P, As, Sb}, де M – перехідний метал [28, 29]. Атомам p-елемента у цих структурах притаманна тетрагонально-антипризматична координація з атомів металів.

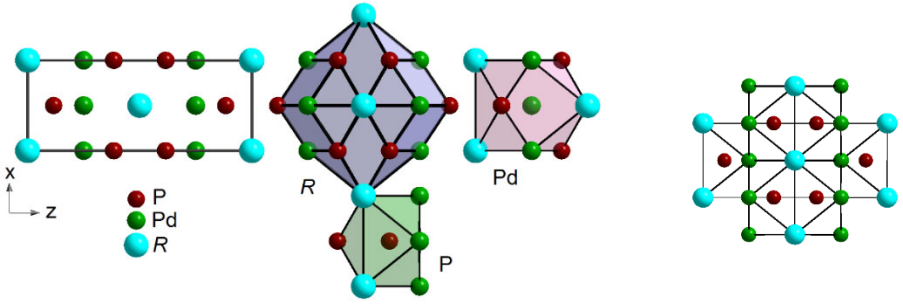
Таблиця 3

Міжатомні відстані (δ, нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі фосфідів RPd$_2$P$_2$ (R = Gd, Er)

Table 3

Interatomic distances (δ, nm) and coordination numbers (CNs) of atoms in the structure of phosphides RPd$_2$P$_2$ (R = Gd, Er)

Атоми		δ, нм для GdPd$_2$P$_2$	δ, нм для ErPd$_2$P$_2$	КЧ
R	– 8P	0,3070(4)	0,3064(3)	22
	– 8Pd	0,31997(1)	0,31960(1)	
	– 2P	0,3884(11)	0,3874(8)	
	– 4*R*	0,40822(1)	0,40672(1)	
Pd	– 4P	0,2486(6)	0,2474(5)	12
	– 4Pd	0,28865(1)	0,28760(1)	
	– 4*R*	0,31997(1)	0,31960(1)	
P	– 1P	0,2090(12)	0,2114(11)	9
	– 4Pd	0,2486(6)	0,2474(5)	
	– 4*R*	0,3070(4)	0,3064(3)	



а *б*

Рис. 2. Проекція структури фосфідів RPd$_2$P$_2$ (R = Gd, Er) на площину XZ, координаційні поліедри атомів (*а*) і спосіб укладання антипризм [PR_4Pd$_4$] у структурі (*б*).

Fig. 2. Projection of the phosphides RPd$_2$P$_2$ (R = Gd, Er) structure onto XZ-plane, coordination polyhedra of the atoms (*a*), and mode of Archimedean cubes [PR_4Pd$_4$] stacking (*b*).

Висновок

Тернарні фосфіди рідкісноземельних металів і паладію RPd$_2$P$_2$, де R = Gd, Tb, Dy, Er, синтезовано методом дворазового спікання відповідних стехіометричних сумішей вихідних компонентів. Для фосфідів GdPd$_2$P$_2$ і ErPd$_2$P$_2$ вперше уточнено параметри атомів у кристалічній структурі рентгеноструктурним методом полікристала. Усі атоми в структурах зазначених фосфідів впорядковано займають три правильні системи точок просторової групи $I4/mmm$, що підтверджує належність синтезованих тернарних сполук до структурного типу CeAl$_2$Ga$_2$. Атоми фосфору у

досліджених сполуках мають тетрагонально-антипризматичну координацію, що є типовим для фосфідів з вмістом Р понад 0,33 мол. част.

Подяка

Автори вдячні старшому науковому співробітнику П.Ю. Демченку (міжфакультетська науково-навчальна лабораторія рентгеноструктурного аналізу ЛНУ імені Івана Франка) за допомогу в отриманні дифрактограм полікристалічних зразків.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Zelinska M., Oryshchyn S., Zhak O., Pivan J.-Y., Potel M., Tougait O., Noël H.* The Er–Pd–{P, As, Sb} systems: phase equilibria, structures and magnetic properties. Book of Abstr. of XI Scientific Conf. “Lviv Chemistry Reading-2007”, Lviv, May, 30 – June, 1, 2007. H33.
2. *Budnyk S. L.* Phase equlibria and crystal structure of the compounds in the {Ce,Yb}–{Co,Ni}–P systems and some related ones. Thesis for a degree of Candidate of Sciences in Chemistry. Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2002.
3. *Shatruk M.* $ThCr_2Si_2$ structure type: The «perovskite» of intermetallics. J. Solid State Chem. 2019. Vol. 272. P. 198–209. (https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.02.012).
4. *Szytula A., Penc B., Hoffman M., Przewoznik J.* Antiferromagnetism of $ThCr_2Si_2$. Solid State Commun. 2012. Vol. 152. P. 1027–1029. (https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.03.015).
5. *Kneidinger F., Salamakha L., Bauer E., Zeiringer I., Rogl P., Blaas-Schenner C., Reith D., Podloucky R.* Superconductivity in noncentrosymmetric $BaAl_4$ derived structures. Phys. Rew. B. 2014. Vol. 90, 024504. (https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.024504).
6. *Mathur N.D., Grosche F.M., Julian S.R., Walker I.R., Freye D.M., Haselwimmer R.K.W., Lonzarich G.G.* Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds. Nature. 1998. Vol. 394. P. 39–43. (https://doi.org/10.1038/27838).
7. *Yuan H.Q., Grosche F.M., Deppe M., Geibel C., Sparn G., Steglich F.* Observation of Two Distinct Superconducting Phases in $CeCu_2Si_2$. Science. 2003. Vol. 302. P. 2104–2107. (https://doi.org/10.1126/science.1091648).
8. *Holmes T.A., Jacard D., Miyake K.* Signatures of valence fluctuations in $CeCu_2Si_2$ under high pressure. Phys. Rew. B. 2004. Vol. 69. P. 024508. (https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.024508).
9. *Shang T., Chen Y.H., Jiang W.B., Chen Y., Jiao, L., Zhang J.L., Weng Z.F., Lu X., Yuan H.Q.* Tunable magnetic orders in $CePd_2As_{2-x}P_x$. J. Physics: Condes. Matter. 2014. Vol. 26(4). P. 045601. (https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/4/045601).
10. *Rahmam Md. A., Ali Sh. Md.* The physical properties $ThCr_2Si_2$-type nickel-based superconductors $BaNi_2T_2$ (T = P, As): An ab-initio study. Chinese J. Phys. 2018. Vol. 59. P. 58–69. (https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.12.026).
11. *Nambudripad N., Sampathkumaran E. V., Vijayaraghavan R., Stang I. S., Lüders K.* Investigation of 4f-magnetism in $CeNi_2P_2$, $EuNi_2P_2$ and $YbNi_2P_2$ by susceptibility and NMR studies. Solid State Commun. 1986. Vol. 60. P. 625–628. (https://doi.org/10.1016/0038-1098(86)90255-3).
12. *Jeitschko W. Hofmann W.K.* Ternary alkaline-earth and rare-earth metal palladium phosphides with $ThCr_2Si_2$ type and $La_6Ni_6P_{17}$-type structures. J. Less-Common Met. 1983. Vol. 95(2). P. 317–322. (https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90526-X).
13. *Ban Z., Sikirica M.* The crystal structure of ternary silicides ThM_2Si_2 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu). Acta Cryst. 1965. Vol. 18. P. 594–599. (https://doi.org/10.1107/S0365110X6500141X).

14. *Cabrera-Pascaa G. A., Carbonari A. W., Saxenaa R. N., Bosch-Santos B., Coaquira J.A.H., Filho J.A.* Magnetic hyperfine field at highly diluted Ce impurities in the antiferromagnetic compound $GdRh_2Si_2$ studied by perturbed gamma-gamma angular correlation spectroscopy. J. Alloys Compd. 2012. Vol. 515. P. 44–48. (https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.077).
15. *Barana S., Bałanda M., Gondek Ł., Hoser A., Nenkove K., Penc B., Szytuła A.* Nature of magnetic phase transitions in $TbCu_2X_2$ (X = Si, Ge) and $HoCu_2Si_2$ compounds. J. Alloys Compd. 2010. Vol. 507. P. 16–20. (https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.167).
16. *Reehuis M., Jeitschko W., Kotzyba G., Zimmer B., Hu X.* Antiferromagnetic order in the $ThCr_2Si_2$ type phosphides $CaCo_2P_2$ and $CeCo_2P_2$. J. Alloy. Compd. 1998. Vol. 266. P. 54–60. (https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00486-6).
17. *Chowdhury U.K., Rahman A., Rahman A., Das P.K., Salma M.U., Ali Sh., Roy D.Ch.* The physical properties of $ThCr_2Si_2$ -type Ru-based compounds $SrRu_2X_2$ (X = P, Ge, As): An ab-inito investigation. Physica C: Superconductivity and its applications. 2019. Vol. 562. P. 48–55. (https://doi.org/10.1016/j.physc.2018.11.002).
18. *Rahaman Md.Z., Rahman Md.A.* $ThCr_2Si_2$-type Ru-based superconductors $LaRu_2M_2$ (M = P and As): An ab-initio investigation. J. Alloys Compd. 2017. Vol. 695. P. 2827–2834. (https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.418).
19. *Drachuck G., Böhmer A.E., Bud'ko S.L., Canfield P.C.* Magnetization and transport properties of single crystalline RPd_2P_2 (R = Y, La–Nd, Sm–Ho, Yb). J. Magn. Magn. Mater. 2016. Vol. 417. P. 1–19. (https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.089).
20. *Elmslie T.A., Van Gennep D., Bi W., Lai Y., Weir S.T., Vohra, Y.K., Baumbach R.E., Hamlin J.J.* Pressure-induced suppression of ferromagnetism in $CePd_2P_2$. Phys. Rev. B. 2020. Vol. 102. P. 125146. (https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.125146).
21. *Tran V. H., Bukowski Z.* Ferromagnetism in the Kondo-lattice compound $CePd_2P_2$. J. Physics: Condes. Matter. 2014. Vol. 26. P. 255602. (https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/25/255602).
22. *Hafner D., Rai B.K., Banda J., Kliemt K., Krellner C., Sichelschmidt J., Morosan E., Geibel C., Brando M.* Kondo-lattice ferromagnets and their peculiar order along the magnetically hard axis determined by the crystalline electric field. Phys. Rew. B. 2019. Vol. 99. P. 201109(R). (https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.201109).
23. *Tran V. H., Bukowski Z. L., Tran L., Zaleski A.* Magnetic Phase Transition in $CePd_2P_2$. Acta Phys. Pol. A. 2014. Vol. 126. P. 334–335. (https://doi.org/10.12693/APhysPolA.126.334).
24. *Ikeda Y., Yoshizawa H., Konishi S., Araki S., Kobayashi T.C., Yokoo T., Ito S.* Characterization of ferromagnetic order in $CePd_2P_2$. J. Phys.: Conf. Ser. 2015. Vol. 592. P. 012013. (https://doi.org/10.1088/1742-6596/592/1/012013).
25. *Lai Y., Bone S.E., Minasian S., Ferrier M.G., Lezama-Pacheco J., Mocko V., Ditter A.S., Kozimor S.A., Seidler G.T., Nelson L.W., Chiu Y.-C., Huang K., Potter W., Graf D., Albrecht-Schmitt T.E., Baumbach R.E.* Ferromagnetic quantum critical point in $CePd_2P_2$ with Pd→Ni substitution. Phys. Rev. B. 2018. Vol. 97. P. 224406. (https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.224406).
26. *Akselrud L., Grin Yu.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). J. Appl. Crystallogr. 2014. Vol. 47. P. 803–805. (https://doi.org/10.1107/S16005767 14001058).
27. *Masciocchi N.* The contribution of powder diffraction methods to structural crystallography: Rietveld and ab-initio techniques. The Rigaku J. 1997. Vol. 14(2). P. 9–16.
28. *Wiberg N.* Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin–New-York: Walter de Gruyter, 1995. P. 1838–1841.
29. *Kuz'ma Yu.B., Chykhrij S.I.* Phosphides. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1996. Vol. 23. P. 285–434. (https://doi.org/ 10.1016/ S0168-1273(96)23007-7).

30. *Sologub O.L., Salamakha P.S., Gschneidner K.A., Jr., Bunzli J.-C.G.* Rare Earth – Antimony Systems. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. North-Holland, Amsterdam, 2003. Vol. 33. P. 35–146. (https://doi.org/10.1016/S0168-1273(02)33002-2).

SUMMARY

Oksana KARYCHORT, Olha ZHAK

CRYSTAL STRUCTURE OF THE PHOSPHIDES RPd$_2$P$_2$ (R = Gd, Tb, Dy, AND Er)

Ivan Franko Lviv National University,
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: olha.zhak@lnu.edu.ua

Ternary phosphides of the rare earth metals and palladium RPd$_2$P$_2$, where R = Gd, Tb, Dy, and Er, with the fully ordered crystal structure of the CeAl$_2$Ga$_2$ type (space group $I4/mmm$) have been synthesized from the mixtures of the pure components by double sintering procedure.

Starting materials for the synthesis of the samples were powders of rare earth metals (Gd, Tb, Dy, and Er), palladium, and red phosphorus, all with the purity not less than 99.98 mass %. Mixtures of the constituents in the stoichiometric ratio R_{20}Pd$_{40}$P$_{40}$ were pressed into pellets. The pellets were placed within evacuated fused silica tubes which were slowly heated to 1070 K (200 K per day), kept at this temperature during 48–72 h, and then cooled to room temperature by shutting off the furnace. The sintered samples were grounded, pressed again into pellets, and then were annealed within evacuated fused silica tubes at 870 K during 700–1000 h, and then quenched in cold water without breaking the tubes. All samples have been studied by X-ray phase and structural analysis using STOE STADI P diffractometer (Cu $K_{\alpha1}$-radiation). For all calculations the WinCSD software was used.

Atomic positional and displacement parameters in the crystal structures of the ternary phosphides GdPd$_2$P$_2$ and ErPd$_2$P$_2$ have been refined by usind X-ray powder diffraction data: CeAl$_2$Ga$_2$ type structure, space group $I4/mmm$, a = 0.40822(2) nm, c = 0.98566(4) nm, R_I = 0.0544; R_P = 0.0455; wR_P = 0.0639 for GdPd$_2$P$_2$; and a = 0.40672(1) nm, c = 0.98620(4) nm, R_I = 0.0504; R_P = 0.0459; wR_P = 0.0607 for ErPd$_2$P$_2$. Ternary phosphides TbPd$_2$P$_2$ and DyPd$_2$P$_2$ with the same crystal structure (lattice parameters a = 0.4023(1) nm, c = 0.9838(1) nm for TbPd$_2$P$_2$; and a = 0.4056(1) nm, c = 0.9851(1) nm for DyPd$_2$P$_2$) were identified in the two-phase samples.

Interatomic distances in the structures of the phosphides GdPd$_2$P$_2$ and ErPd$_2$P$_2$ are nearly the same as the respective sums of the atomic radii of the components that indicates the predominance of the metallic type of bonding.

Structure type CaAl$_2$Ge$_2$ and related ones CaBe$_2$Ge$_2$ and HfCuSi$_2$ are the most common types among the crystal structures of the ternary compounds of the ternary systems R–M–{P, As, Sb}, where R – rare earth metal, M – transition metal.

Keywords: crystal structure, ternary phosphide, rare earth metal, palladium.

Стаття надійшла: 26.07.2021.
Після доопрацювання: 06.08.2021.
Прийнята до друку: 30.09.2021.