

УДК 546.665'683'62

## ГРАНИЧНІ СКЛАДИ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ АЛЮМІНІЮ В БІНАРНИХ СПОЛУКАХ СИСТЕМИ Er–Zn

Б. Стельмахович

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

Методом рентгеноструктурного аналізу визначено граничні складі твердих розчинів алюмінію на основі бінарних сполук системи Er–Zn: ErZn<sub>11,15</sub>Al<sub>0,85</sub> (СТ ThMn<sub>12</sub>,  $a = 0,88621(2)$ ,  $c = 0,52246(1)$  нм), Er<sub>3,448</sub>Zn<sub>32,19</sub>Al<sub>1,89</sub> (СТ Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>,  $a = 0,897835(7)$ ,  $c = 0,874981(9)$  нм) та Er<sub>2</sub>Zn<sub>15,72</sub>Al<sub>1,28</sub> (СТ Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>,  $a = 0,89713(2)$ ,  $c = 1,31102(4)$  нм). З'ясовано спосіб розподілу атомів у структурі сполуки Er<sub>3,448</sub>Zn<sub>32,19</sub>Al<sub>1,89</sub> (СТ Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>).

*Ключові слова:* рентгеноструктурний аналіз, твердий розчин заміщення, кристалічна структура.

У ході дослідження фазових рівноваг системи Er–Zn–Al з'ясовано, що бінарні сполуки ErZn<sub>12</sub> (СТ ThMn<sub>12</sub>, ПГ  $I4/mmm$ ,  $a = 0,8850$ ,  $c = 0,5195$  нм), βEr<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> (СТ Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>, ПГ  $R-3m$ ,  $a = 0,8942$ ,  $c = 1,3118$  нм), αEr<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> (СТ Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>, ПГ  $P6_3/mmc$ ,  $a = 0,8947$ ,  $c = 0,8745$  нм) [1] розчиняють незначні кількості алюмінію, утворюючи тверді розчини заміщення. Наша мета – визначення граничних складів твердих розчинів методом рентгеноструктурного аналізу.

Зразки для дослідження синтезували спіканням спресованих у таблетки порошоків вихідних компонентів у корундових тиглях, поміщених у вакуумовані кварцові ампули, за умов повільного нагрівання до 700 К. Одержані зразки розтирали в порошки, повторно пресували і гомогенізували при 500 К упродовж 250 год. Дослідження проводили за дифрактограмами порошку, одержаними на автоматичних дифрактометрах ДРОН–3 М (Cu Kα –випромінювання, Ni β-фільтр) та STOE STADI P Cu Kα1-випромінювання, увігнутий Ge-монохроматор). Фазовий аналіз та уточнення кристалічних структур виконували з використанням комплексу програм WinCSD [3].

Фазовий аналіз трьох зразків з великим вмістом цинку (табл. 1) свідчить про наявність у потрійних зразках фаз, які належать до трьох структурних типів, а дещо збільшені значення параметрів комірок порівняно з параметрами бінарних сполук системи Er–Zn – про утворення твердих розчинів заміщення.

Таблиця 1

Склади та фазовий аналіз зразків системи Er–Zn–Al в області, багатій на цинк

Склад зразка	Фазовий аналіз	Параметри ґратки, нм
Er <sub>7</sub> Zn <sub>85</sub> Al <sub>8</sub>	ErZn <sub>12-x</sub> Al <sub>x</sub> (СТ ThMn <sub>12</sub> )	$a = 0,8861(1)$ , $c = 0,5226(1)$
	ErZn <sub>12-x</sub> Al <sub>x</sub> (СТ ThMn <sub>12</sub> )	$a = 0,8864(1)$ , $c = 0,5227(1)$
Er <sub>9</sub> Zn <sub>83</sub> Al <sub>8</sub>	Er <sub>2</sub> Zn <sub>17-x</sub> Al <sub>x</sub> (СТ Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub> )	$a = 0,8978(1)$ , $c = 0,8865(1)$
Er <sub>11</sub> Zn <sub>81</sub> Al <sub>8</sub>	Er <sub>2</sub> Zn <sub>17-x</sub> Al <sub>x</sub> (СТ Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub> )	$a = 0,8971(1)$ , $c = 1,3110(1)$

Рентгенофазовий аналіз дифрактограми зразка складу  $\text{Er}_7\text{Zn}_{85}\text{Al}_8$  (табл. 2) засвідчив його однофазовість. Уточнення параметрів атомів у моделі структури типу  $\text{ThMn}_{12}$  виявило незначне заміщення атомів цинку атомами алюмінію в положенні 8(i), що підтверджує утворення твердого розчину на основі сполуки  $\text{ErZn}_{12}$ , граничний склад якого описує формула  $\text{ErZn}_{11,15(2)}\text{Al}_{0,85(2)}$ . Остаточним факторам достовірності відповідають координати атомів та їхні теплові параметри, наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Результати рентгеноструктурного аналізу зразка складу $\text{Er}_7\text{Zn}_{86}\text{Al}_7$						
Фаза	$\text{ErZn}_{11,15}\text{Al}_{0,85}$					
Структурний тип	$\text{ThMn}_{12}$					
Просторова група	$I4/mmm$					
Параметри ґратки, нм	$a = 0,88621(2), c = 0,52246(1)$					
Об'єм комірки, нм <sup>3</sup>	0,41032(3)					
Кількість атомів у комірці	26,0					
Густина (розрахована), г/см <sup>3</sup>	7,4739(4)					
Випромінювання, нм	$\text{Cu K}\alpha \quad \lambda = 0,154185$					
Спосіб уточнення	Full profile (метод Рітвельда)					
$2\theta_{\text{макс}}, \sin\theta_{\text{макс}}/\lambda$	113,50 0,542					
Скалярний чинник	0,21877(9)					
$R_i, R_p$	0,0672, 0,0942					
Атомні параметри в структурі сполуки $\text{ErZn}_{11,15}\text{Al}_{0,85}$						
Атом	КЗП, %	ПСТ	Координати атомів			$B_{\text{ізо}} 10^2, \text{нм}^2$
			x	y	z	
Er	100 Er	2(a)	0	0	0	1,34(1)
X1	100 Zn	8(f)	1/4	1/4	1/4	1,52(1)
X2	100 Zn	8(j)	0,2842(3)	1/2	0	1,49(1)
X3	78,8(7)Zn+11,2(7)Al	8(i)	0,3553(3)	0	0	1,71(1)

Двофазовість зразка складу  $\text{Er}_9\text{Zn}_{83}\text{Al}_8$  (див. табл. 1) підтверджено методом рентгеноструктурного аналізу. Основною фазою є сполука зі структурою типу  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ . Кристалографічна позиція 12(j) заповнена статистичною сумішшю атомів цинку та алюмінію, склад сполуки описує формула  $\text{Er}_{3,448(4)}\text{Zn}_{32,19(2)}\text{Al}_{1,89(1)}$  (табл. 3). Результати уточнення другої фази (СТ  $\text{ThMn}_{12}$ ) добре узгоджуються з результатами попередніх досліджень (див. табл. 2). Експериментальна, розрахована та різницєва дифрактограми двофазового зразка  $\text{Er}_9\text{Zn}_{84}\text{Al}_7$  показані на рис. 1.

Дифракційні максимуми рентгенограми зразка складу  $\text{Er}_{11}\text{Zn}_{81}\text{Al}_8$  проіндексовані в ромбодричній сингонії (ПГ  $R-3m$ ) з параметрами ґратки, наведеними в табл. 1. Розрахунок інтенсивностей підтвердив належність структури сполуки до структурного типу  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (табл. 4). Кристалографічна позиція 6(c) зайнята статистичною сумішшю атомів цинку та алюмінію і склад сполуки описує формула  $\text{Er}_2\text{Zn}_{15,72(3)}\text{Al}_{1,28(3)}$ .

Проаналізовано міжатомні віддалі в структурах досліджених сполук. Вони добре корелюють з сумами атомних радіусів компонентів ( $r_{\text{Al}} = 0,1431$  нм,  $r_{\text{Zn}} = 0,1332$  нм,  $r_{\text{Er}} = 0,1757$  нм [3]) (табл. 5). Максимальні скорочення спостерігають між атомами меншого розміру (цинку та алюмінію) і не перевищують 5–7 %, що закономірно для міжатомних віддалей у структурах інтерметалічних сполук.

Особливістю кристалічної структури фази зі структурою типу  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  є наявність альтернативних позицій 2(b) і 4(e), частково зайнятих атомами ербію і цинку, відповідно, та 2(c) і 4(f), які є дефектними по цинку (табл. 3). Подібний спосіб розподілу атомів у структурі вже відомий у бінарних сполуках  $\text{YNi}_{9,41}$ ,  $\text{ErCo}_{9,00}$ ,  $\text{ThNi}_{9,50}$  [4] і тернарній сполуці  $\text{Dy}_{2-x}\text{Ag}_y(\text{Ag}_{0,44}\text{Al}_{0,56})_{17}$  ( $x = 0,26$ ,  $y = 0,25$ ) [5], які мають частково заповнені кристалографічні позиції 2(b) (0 0 1/4) атомами рідкісноземельного і 4(e) (0 0 z) атомами перехідного металу. У структурі сполуки  $\text{Er}_{3,448}\text{Zn}_{32,19}\text{Al}_{1,89}$  є ще дві позиції, які взаємно виключають одна одну: 2(c) (1/3 2/3 1/4) та 4(f) (1/3 2/3 z), частково зайняті атомами цинку. Отже, для сполуки  $\text{Er}_{3,448}\text{Zn}_{32,19}\text{Al}_{1,89}$  характерне часткове заповнення кристалографічних позицій атомами, розташованими в каналах 0 0 Z і 1/3 2/3 Z (рис. 2). Такий спосіб розподілу атомів у структурі  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  спостерігають уперше.

Таблиця 3

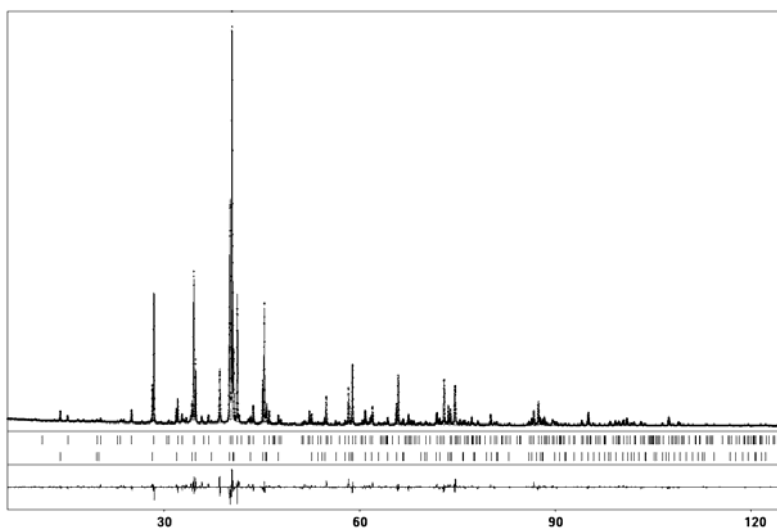
Результати рентгеноструктурного аналізу двофазового зразка складу  $\text{Er}_9\text{Zn}_{84}\text{Al}_7$ 

Фаза	$\text{Er}_{3,448}\text{Zn}_{32,19}\text{Al}_{1,89}$		$\text{ErZn}_{11}\text{Al}$			
Структурний тип	$\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$		$\text{ThMn}_{12}$			
Просторова група	$P6_3/mmc$		$I4/mmm$			
Параметри ґратки, нм	$a = 0,897835(7)$ $c = 0,874981(9)$		$a = 0,886486(9)$ $c = 0,522667(8)$			
Об'єм комірки, нм <sup>3</sup>	0,61083(2)		0,41074(2)			
Кількість атомів у комірці	34,7		26,0			
Густина (розрахована), г/см <sup>3</sup>	7,6578(2)		7,3757(3)			
Випромінювання, нм	Cu $K\alpha 1$ $\lambda = 1,54056$					
Спосіб уточнення	Full profile (метод Рітвельда)					
$2\theta_{\text{макс}}$ , $\sin\theta_{\text{макс}}/\lambda$	125,52 0,577					
Скалярний чинник	0,23527		0,26528			
$R_i$ , $R_p$	0,0952 0,1301		0,1754 0,1301			
Вміст фази (мас. %)	75,2		24,8			
Атомні параметри в структурі сполуки $\text{Er}_{3,448}\text{Zn}_{32,19}\text{Al}_{1,89}$						
Атом	КЗП, %	ПСТ	Координати атомів			$V_{\text{ізо}} 10^2$ , нм <sup>2</sup>
			x	y	z	
Er1	72,4(3)Er	2(b)	0	0	1/4	1,16(2)
X1	27,6(3)Zn	4(e)	0	0	0,089(3)	1,00(2)
Er2	100Er	2(d)	1/3	2/3	3/4	1,01(2)
X2	50,7(4)Zn	2(c)	1/3	2/3	1/4	0,99(2)
X3	49,3(4)Zn	4(f)	1/3	2/3	0,0990(7)	1,08(2)
X4	100Zn	6(g)	1/2	0	0	1,00(2)
X5	84,2(3)Zn+15,8(3)Al	12(j)	0,3311(3)	0,3599(3)	1/4	1,08(2)
X6	100Zn	12(k)	0,1646(2)	2x	0,5148(2)	1,03(2)
Атомні параметри в структурі сполуки $\text{ErZn}_{11}\text{Al}$						
Атом	КЗП, %	ПСТ	Координати атомів			$V_{\text{ізо}} 10^2$ , нм <sup>2</sup>
			x	y	z	
Er	100 Er	2(a)	0	0	0	0,80(1)
X1	100Zn	8(f)	1/4	1/4	1/4	1,35(1)
X2	100Zn	8(j)	0,2845(4)	1/2	0	1,48(1)
X3	74,3(6)Zn+25,7(6)Al	8(i)	0,3536(5)	0	0	1,49(1)

Таблиця 4

Результати рентгеноструктурного аналізу зразка складу  $\text{Er}_{11}\text{Zn}_{81}\text{Al}_8$ 

Фаза	$\text{Er}_2\text{Zn}_{15,72}\text{Al}_{1,28}$					
Структурний тип	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$					
Просторова група	$R-3m$					
Параметри ґратки, нм	$a = 0,89713(2), c = 1,31102(4)$					
Об'єм комірки, $\text{нм}^3$	0,91379(7)					
Кількість атомів у комірці	57,0					
Густина (розрахована), $\text{г/см}^3$	7,7229(6)					
Випромінювання, нм	Cu $K\alpha$ $\lambda = 0,154185$					
Спосіб уточнення	Full profile (метод Рітвельда)					
$2\theta_{\text{макс}}, \sin\theta_{\text{макс}}/\lambda$	120,00	0,562				
Скалярний чинник	0,5017(1)					
Текстура (напрямок, параметр)	[1 1 1]	0,881(5)				
$R_1, R_p$	0,0753	0,1555				
Атомні параметри в структурі сполуки $\text{Er}_2\text{Zn}_{15,72}\text{Al}_{1,28}$						
Атом	КЗП, %	ПСТ	Координати атомів			$V_{\text{iso}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
			x	y	z	
Er	100 Er	6(c)	0	0	0,3353(3)	1,05(2)
X1	62,0(9)Zn+38,0(9)Al	6(c)	0	0	0,0989(6)	1,22(2)
X2	100Zn	9(d)	1/2	0	1/2	1,11(2)
X3	100Zn	18(h)	0,4952(3)	-x	0,1543(3)	1,27(2)
X4	100Zn	18(f)	0,6978(4)	0	0	1,24(2)

Рис. 1. Експериментальна, розрахована та різницєва дифрактограми двофазового зразка  $\text{Er}_9\text{Zn}_{84}\text{Al}_7$  (Cu  $K\alpha_1$ -випромінювання)

Згідно з [1], у системі Er–Zn сполука  $\text{Er}_2\text{Zn}_{17}$  має дві поліморфні модифікації:  $\alpha\text{Er}_2\text{Zn}_{17}$  (СТ  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ) і  $\beta\text{Er}_2\text{Zn}_{17}$  (СТ  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ), температура поліморфного переходу якої не визначена. Наші дослідження дають змогу висловити припущення, що при температурі 500 С існують обидві модифікації бінарної сполуки, які незначно

відрізняються за складами внаслідок часткового заповнення атомами ербію кристалографічної позиції 2(b), тобто наявний не температурний, а концентраційний поліморфізм. Можна припустити також, що фаза  $\text{Er}_2\text{Zn}_{15.72}\text{Al}_{1.28}$  утворюється внаслідок стабілізації незначними кількостями алюмінію високотемпературної модифікації бінарної сполуки  $\beta\text{Er}_2\text{Zn}_{17}$  (СТ  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ). Висловлені припущення потребують додаткових досліджень фазових рівноваг у системі  $\text{Er-Zn}$ , що буде предметом наших подальших досліджень.

Таблиця 5

Найкоротші міжатомні віддалі в структурах сполук  $\text{ErZn}_{11.15}\text{Al}_{0.85}$ ,  $\text{Er}_{3.448}\text{Zn}_{32.19}\text{Al}_{1.89}$ ,  $\text{Er}_2\text{Zn}_{15.72}\text{Al}_{1.28}$ .

$\text{ErZn}_{11.15}\text{Al}_{0.85}$		$^*\text{Er}_{3.448}\text{Zn}_{32.19}\text{Al}_{1.89}$		$\text{Er}_2\text{Zn}_{15.72}\text{Al}_{1.28}$	
АТОМ	$\sigma$ , нм	АТОМ	$\sigma$ , нм	АТОМ	$\sigma$ , нм
Er – X3	0,3147(3)	Er1 – X5	0,3143(3)	Er – X1	0,3112(8)
X1 – X2	0,25896(3)	Er2 – X2	0,3061(7)	X1 – X1	0,2566(11)
X2 – X1	0,25896(3)	X1 – X5	0,2745(3)	X2 – X4	0,2584(1)
X3 – X3	0,2568(4)	X2 – X4	0,2735(2)	X3 – X3	0,2537(3)
		X3 – X6	0,2633(4)	X4 – X2	0,2584(1)
		X4 – X5	0,2603(2)		
		X5 – X4	0,2603(2)		
		X6 – X6	0,2558(3)		

\* Без урахування віддалей між атомами, які займають “альтернативні” позиції і не входять до координаційної сфери

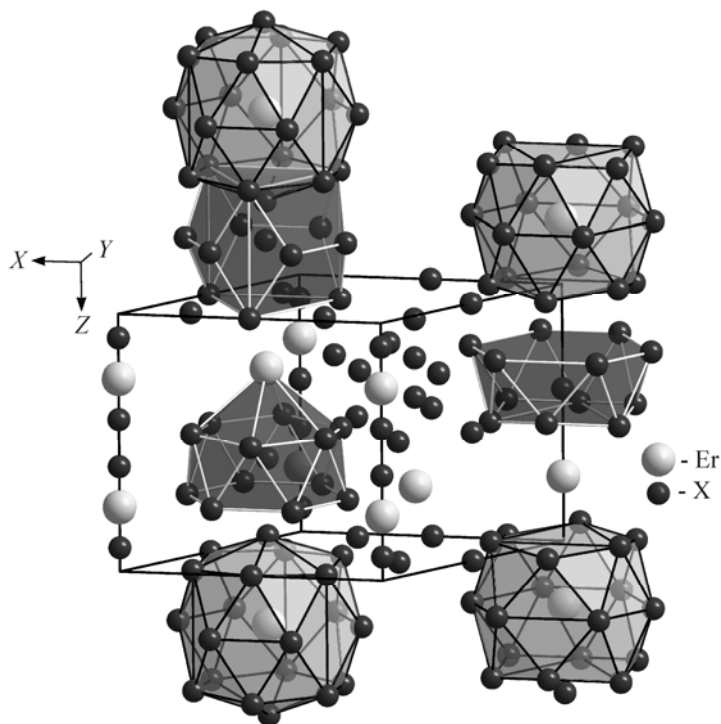


Рис. 2. Укладка координаційних многогранників атомів  $[\text{Er}1\text{X}_{18}]$ ,  $[\text{X}1\text{X}_{12}]$  у каналі  $0\ 0\ Z$  та  $[\text{ErX}_{20}]$ ,  $[\text{X}2\text{X}_{12}]$ ,  $[\text{X}3\text{X}_{12}\text{Er}2]$  у каналі  $1/3\ 2/3\ Z$

1. *Okamoto H.* Er–Zn (Erbium-Zinc) // J. Phase Equilib. 2007. Vol. 28(3). P. 316.
2. *Aksel'rud L.G., Grin Yu.N., Zavalij P.Yu.* CSD97-Universal program package for single crystal and powder data treatment. Version 4. 1997.
3. *Emsley John.* Die Elemente. – Walter de Gruyter. Berlin, New York. 1994. 247 p.
4. *Givord D., Givord F., Lemaire R., et al.* Evidence of disordered substitutions in the “Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>-Type” structure. Exact structure determination of the Th-Ni, Y-Ni and Er-Co systems // J. Less-Common Metals. 1972. Vol. 29. N 4. P. 389–386.
5. *Стельмахович Б.М., Кузьма Ю.Б.* Новые соединения со структурой Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> в системах редкоземельный металл-серебро-алюминий. // Докл. АН УРСР. 1991. № 7. С. 135–137.

### THE LIMIT COMPOSITION OF THE SOLID SOLUTIONS OF ALUMINIUM IN BINARY COMPOUNDS OF THE Er–Zn SYSTEM

**B. Stelmakhovych**

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

The limit composition of the solid solutions of Aluminium in binary compounds of the Er–Zn system were determined by means of the X-ray structure analysis: ErZn<sub>11.15</sub>Al<sub>0.85</sub> (ThMn<sub>12</sub>-type of structure,  $a = 0.88621(2)$ ,  $c = 0.52246(1)$  nm), Er<sub>3.448</sub>Zn<sub>32.19</sub>Al<sub>1.89</sub> (Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>-type of structure,  $a = 0.897835(7)$ ,  $c = 0.874981(9)$  nm) and Er<sub>2</sub>Zn<sub>15.72</sub>Al<sub>1.28</sub> (Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>-type structure,  $a = 0.89713(2)$ ,  $c = 1.31102(4)$  nm). The way of atoms distribution was defined in the structure of Er<sub>3.448</sub>Zn<sub>32.19</sub>Al<sub>1.89</sub> compound (Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>-type of structure).

*Key words:* X-Ray structure analysis, substitution type solid solution, crystal structure.

### ГРАНИЧНЫЕ СОСТАВЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ АЛЮМИНИЯ В БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ СИСТЕМЫ Er–Zn.

**Б. Стельмахович**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия 6, 79005 Львов, Украина  
e-mail: bstelmakhovych@gmail.com*

Методами рентгеноструктурного анализа определено граничные составы твердых растворов алюминия на основе бинарных соединений системы Er–Zn: ErZn<sub>11.15</sub>Al<sub>0.85</sub> (СТ ThMn<sub>12</sub>,  $a = 0.88621(2)$ ,  $c = 0.52246(1)$  нм), Er<sub>3.448</sub>Zn<sub>32.19</sub>Al<sub>1.89</sub> (СТ Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>,  $a = 0.897835(7)$ ,  $c = 0.874981(9)$  нм) и Er<sub>2</sub>Zn<sub>15.72</sub>Al<sub>1.28</sub> (СТ Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>,  $a = 0.89713(2)$ ,  $c = 1.31102(4)$  нм). Установлено способ распределения атомов в структуре соединения Er<sub>3.448</sub>Zn<sub>32.19</sub>Al<sub>1.89</sub> (СТ Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>).

*Ключевые слова:* рентгеноструктурный анализ, твердый раствор замещения, кристаллическая структура.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2012  
Прийнята до друку 26.10.2012