

УДК 748.736.4

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕРНАРНОГО АЛЮМІНІДУ $Tm_6Cu_{15,6}Al_{7,4}$

М. Федина¹, Л. Федина², А. Федорчук³

¹Національний лісотехнічний університет України,
вул. Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна;

²Львівський інститут економіки і туризму,
вул. Менцинського, 8, 79007 Львів, Україна;

³Львівський національний університет ветеринарної
медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького,
вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна
e-mail: fmf@ua.fm

Рентгенівським дифракційним методом порошку (Huber G670 Imaging Plate Guinier camera, $CuK\alpha_1$ -випромінювання) досліджено кристалічну структуру тернарного алюмініду $Tm_6Cu_{15,6}Al_{7,4}$ (структурний тип $Mg_6Cu_{16}Si_7$, символ Пірсона $cF116$, просторова група $Fm-3m$, $a = 12,2208(1) \text{ \AA}$, $V = 1825,16(6) \text{ \AA}^3$, $R_I = 0,0688$, $R_P = 0,1065$). Визначено, що за температури 870 К сполука є в рівновазі з фазами $TmCuAl$ (СТ ZrNiAl), $Tm(Cu,Al)_5$ (СТ CaCu₅) та $TmCu_2$ (СТ KHg₂). У структурі сполуки $Tm_6Cu_{15,6}Al_{7,4}$, як і в спорідненому структурному типі $Sc_3Ni_6Si_2$, атоми найменш електронегативного атома РЗМ об'єднуються у порожні октаедри, які, по-різному сполучаючись у каркаси, заповнюють простір. Проаналізовано взаємозв'язок структури тернарного алюмініду $Tm_6Cu_{15,6}Al_{7,4}$ зі структурами типів $Gd_3Ru_4Al_{12}$, $Sc_3Ni_{11}Ge_4$ та $Sc_3Ni_{11}Si_4$ за координаційним оточенням менших за розміром атомів.

Ключові слова: Тулій, Купрум, Алюміній, рентгенівський метод порошку, кристалічна структура.

Уперше про тернарні алюмініди складу $R_6(Cu,Al)_{23}$ ($R = Dy-Lu$) повідомили автори праці [1], в якій для сполуки $Lu_6(Cu_{0,7}Al_{0,3})_{23}$ було повністю розшифровано кристалічну структуру, для решти знайдених інтерметалідів – наведено результати лише першого етапу структурного дослідження. У праці [2] вивчено структурні параметри для ще одного тернарного алюмініда Гольмію з цією ж структурою та складом з меншим вмістом Купруму – $Ho_6Cu_{15,4}Al_{7,6}$. Структурний тип (СТ) Th_6Mn_{23} досі не реалізувався у жодній із досліджених систем $R-Cu-X$, де $R - p$ -елемент III-VA груп періодичної системи.

Під час дослідження системи $Tm-Cu-Al$ підтверджено утворення тернарної сполуки $Tm_6(Cu,Al)_{23}$ та вивчено її структурні параметри. Вздовж ізоконцентрати Tm 20,5 ат. % виготовлено сплави з вмістом Алюмінію 10; 24; 26,5; 29,5 та 30 ат. %.

Сплави масою 1 г одержано в електродуговій печі з вольфрамовим невитрачуванним електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону з металів високої чистоти: тулію TuM-1 (99,82 мас. % Tm), міді МОК (99,99 мас. % Cu) та алюмінію А999 (осч, 99,999 мас. % Al). Як гетер,

використано губчастий титан. Зразки гомогенізовано при 870 К протягом 900 год у вакуумованих кварцових ампулах з подальшим гартуванням у холодній воді.

Кристалічну структуру синтезованої сполуки досліджено рентгенівським методом полікристала за масивом дифракційних даних зразка складу $Tm_{20,5}Cu_{53}Al_{26,5}$, одержаним на дифрактометрі Guinier Huber G 670 за методом Гіньє на проходження (випромінювання $CuK\alpha_1$), який виявився однофазним. Профільні і структурні параметри уточнено методом Рітвельда – порівнянням теоретично розрахованих профілів дифрактограм з експериментальними. Усі розрахунки проведено з використанням комплексу програм WinCSD [3].

Внаслідок уточнення структурних параметрів підтверджено належність структури тернарної сполуки $Tm_6Cu_{15,6}Al_{7,4}$ до структурного типу $Mg_6Cu_{16}Si_7$, який є впорядкованою надструктурою до СТ Th_6Mn_{23} [4]. Положення атомів Mg ПСТ 24(e) займають атоми Tm, атомів Si1 4(a) – атоми Al, Cu2 32(f) – атоми Cu, тоді як інші дві ПСТ 24(d) та 32(f), які у вихідній структурі зайняті атомами Силіцію та Купруму, відповідно, у структурі алюмініду заповнені двома статистичними сумішами з атомів Al та Cu. Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми однофазного зразка $Tm_{20,5}Cu_{53}Al_{26,5}$ зображено на рис. 1. Умови одержання масивів дифракційних даних та результати уточнення структури сполуки наведено в табл. 1, координати та ізотропні параметри коливання атомів – у табл. 2, міжатомні віддалі – у табл. 3, а координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $Tm_6Cu_{15,6}Al_{7,4}$ – на рис. 2.

Таблиця 1

Умови проведення експерименту та результати уточнення структури
сполуки $Tm_6Cu_{15,6}Al_{7,4}$

Склад зразка	$Tm_{20,5}Cu_{53}Al_{26,5}$
Склад сполуки	$Tm_6Cu_{15,6}Al_{7,4}$
Структурний тип	$Mg_6Cu_{16}Si_7$
Просторова група	$Fm-3m$
Символ Пірсона	$cF116$
Параметр комірки a , Å	12,2208(1)
Об'єм комірки V , Å ³	1825,16(6)
Густина D_x , г·см ⁻³	8,0214(3)
Дифрактометр	Huber G 670
Випромінювання	Cu $K\alpha_1$
Метод сканування	$\theta/2\theta$
Інтервал 2θ , °	5-100
Фактори достовірності: R_1	0,0688
R_p	0,1065

Інші сплави виявилися дво- або трифазними. Унаслідок проведеного рентгенофазового аналізу визначено, що за температури дослідження (870 К) сполука є в рівновазі з фазами $TmCuAl$ (СТ $ZrNiAl$), $Tm(Cu,Al)_5$ (СТ $CaCu_5$) та $TmCu_2$ (СТ KHg_2).

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри коливання атомів у структурі сполуки $Tm_6Cu_{15,6}Al_{7,4}$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{iso}, \text{Å}^2$
Tm	24(e)	0,28968(7)	0	0	1,53(3)
Cu	32(f)	0,12070(10)	0,12070(10)	0,12070(10)	1,40(5)
M1	32(f)	0,32740(9)	0,32740(9)	0,32740(9)	1,17(5)
M2	24(d)	0	1/4	1/4	1,02(9)
Al	4(a)	0	0	0	1,2(3)

$M1 = 0,865(9)Cu + 0,135(9)Al$. $M2 = 0,113(8)Cu + 0,887(8)Al$.

Таблиця 3

Міжатомні віддалі δ скорочення міжатомних віддалей $\Delta\delta$ та координаційні числа атомів у структурі сполуки $Tm_6Cu_{15,6}Al_{7,4}$

Атоми	$\delta, \text{Å}$	$\Delta\delta, \%$	КЧ	Атоми	$\delta, \text{Å}$	$\Delta\delta, \%$	КЧ	
Tm–	– 4M1	2,935(1)	–3,45	17	M1– – 1Al	2,555(1)	–6,41	13
	– 4M2	3,018(3)	–4,19		– 3Cu	2,677(1)	3,76	
	– 4Cu	3,0935(2)	2,43		– 3M2	2,680(2)	–1,11	
	– 1Al	3,5402(9)	11,69		– 3Tm	2,935(1)	–3,45	
	– 4Tm	3,6349(2)	4,45		– 3M1	2,951(2)	13,50	
Cu–	– 4M2	2,498(1)	–7,13	12	M2– – 3Cu	2,498(1)	–7,13	12
	– 4M1	2,677(1)	3,76		– 3M2	2,675(2)	–5,14	
	– 4 Tm	3,0935(2)	2,43		– 3 M1	2,680(2)	–1,11	
					– 3Tm	3,018(1)	–4,19	
Al–	– 8M1	2,555(1)	–6,41	14				
	– 6Tm	3,5402(9)	11,69					

$M1 = 0,865(9)Cu + 0,135(9)Al$. $M2 = 0,113(8)Cu + 0,887(8)Al$.

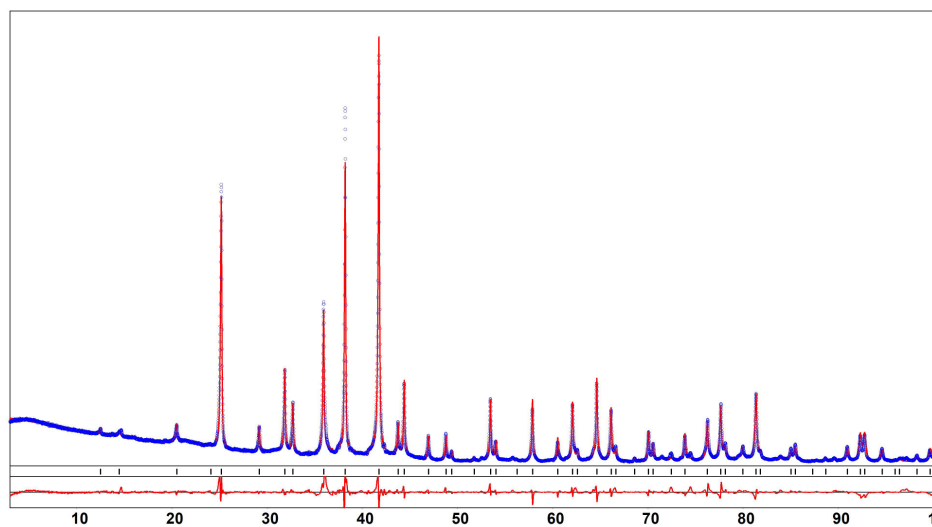


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми зразка $Tm_{20,5}Cu_{53}Al_{26,5}$. Вертикальні риси означають положення відбить hkl сполуки $Tm_6Cu_{15,6}Al_{7,4}$

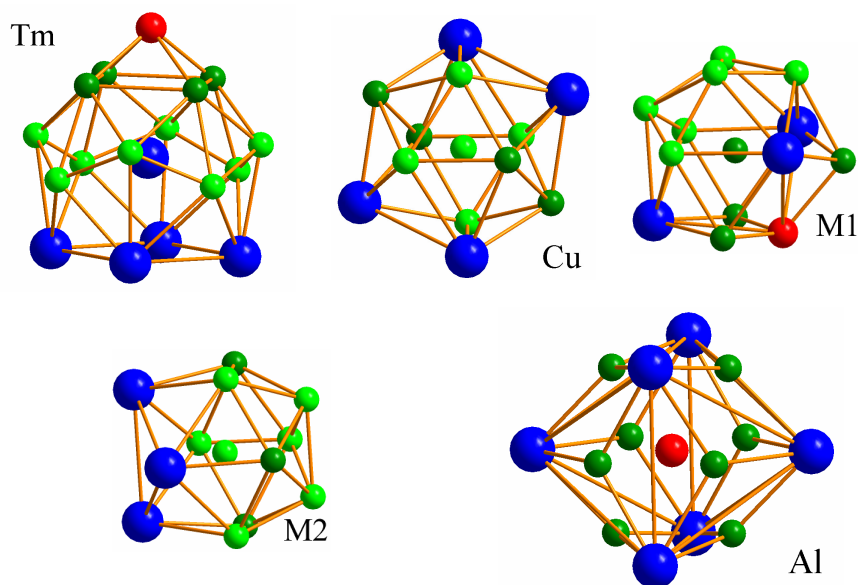
Значення розрахованих міжатомних віддалей добре корелюють з сумами атомних радіусів компонентів (табл. 3). Найбільше скорочення міжатомних віддалей ($\Delta = (\delta - \Sigma r) / \Sigma r \cdot 100 \%$; ($r_{Tm} = 1,74 \text{ \AA}$, $r_{Cu} = 1,28 \text{ \AA}$, $r_{Al} = 1,43 \text{ \AA}$, $r_{M1} = 1,30 \text{ \AA}$ та $r_{M2} = 1,41 \text{ \AA}$) [5]) виявлено між атомами Cu–M2 (~7%), Al–M1 (~6,4%), M2–M2 (~5%) та M2–Tm (~4%), що може свідчити про незначну частку ковалентного зв'язку між ними.

Параметри елементарної комірки дослідженого тернарного алюмініду корелюють з параметрами інших сполук зі структурою типу $Mg_6Cu_{16}Si_7$ (табл. 4) [1, 2]. Однак структурні параметри для $Tm_6Cu_{15,6}Al_{7,4}$ дещо відрізняються від параметрів, які у [1] вивчені для $Lu_6(Cu_{0,70}Al_{0,30})_{23}$: положення ПСТ 4(a) зайняте атомами Cu, а 24(d), 32(f) та 32(f) зайняте статистичною сумішшю атомів Cu і Al; у структурі $Ho_6Cu_{15,4}Al_{7,6}$ всі положення ПСТ, крім 24(e), займає статистична суміш атомів $0,670Cu + 0,330Al$ [2]. За розподілом атомів у ПСТ досліджена структура $Tm_6Cu_{15,6}Al_{7,4}$ є найближчою до вихідного структурного типу $Mg_6Cu_{16}Si_7$, так як у її структурі простежується найбільш впорядкований варіант заповнення.

Таблиця 4

Кристалграфічні характеристики сполук $R_6(Cu,Al)_{23}$ [1, 2]

Сполука	$a, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	Літе- ратура	Сполука	$a, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	Літе- ратура
$Dy_6Cu_{16,1}Al_{6,9}$	12,275	1850	1	$Tm_6Cu_{15,6}Al_{7,4}$	12,2208(1)	1825,16(6)	–
$Ho_6Cu_{15,4}Al_{7,6}$	12,277	1850	2	$Tm_6Cu_{16,1}Al_{6,9}$	12,215	1823	1
$Ho_6Cu_{16,1}Al_{6,9}$	12,258	1842	1	$Yb_6Cu_{16,1}Al_{6,9}$	12,234	1831	1
$Er_6Cu_{16,1}Al_{6,9}$	12,240	1834	1	$Lu_6Cu_{16,1}Al_{6,9}$	12,198	1815	1

Рис. 2. Координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $Tm_6Cu_{15,6}Al_{7,4}$

Координаційні многогранники (рис. 2) для атомів Tm – пентагональні призми з усіма центрованими гранями, для атомів Cu, $M2$ – ікосаедри, атомів $M1$ – деформовані ікосаедри з одним додатковим атомом. Координаційне оточення атомів Al – деформовані ромбододекаедри.

Структуру сполуки $Tm_6Cu_{15,6}Al_{7,4}$ можна зобразити як укладання порожніх октаедрів з атомів Тулю, кубів з атомів Купруму, центрованих атомами Алюмінію, та каркасу з атомів статистичної суміші Купруму та Алюмінію. Структурною особливістю цієї сполуки є утворення статистичною сумішшю атомів $M2$ порожніх тетраедрів, що зв'язані між собою окремими атомами Cu (рис. 3, *a*). Аналогічними кластерами з атомів РЗМ у формі порожніх октаедрів вирізняється і структура тернарного силіциду Церію та Нікелю $Ce_3Ni_6Si_2$ [6]. Атоми Ni у ній також формують октаедри, які зв'язують октаедри з атомів Церію з одночасним почерговим поворотом на 90° (рис. 3, *б*).

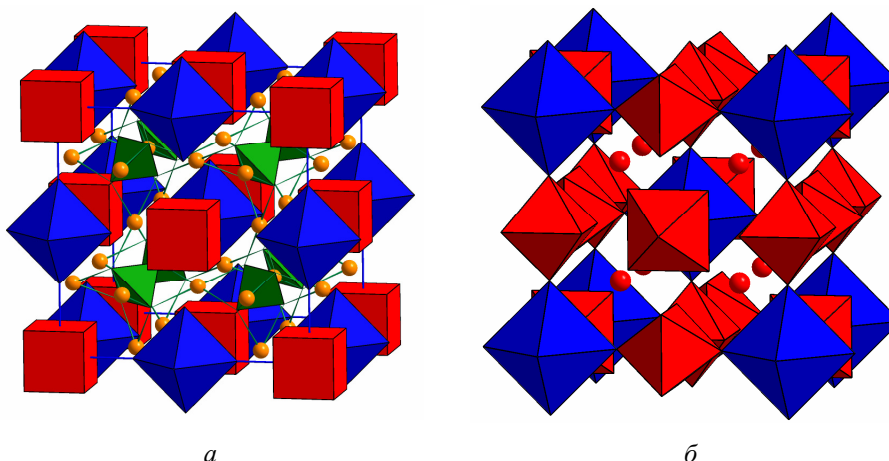


Рис. 3. Укладання порожніх октаедрів з атомів Tm у структурі $Tm_6Cu_{15,6}Al_{7,4}$ (СТ $Mg_6Cu_{16}Si_7$) (*a*) та октаедрів з атомів Ce у структурі $Ce_3Ni_6Si_2$ (BCT) (*б*)

У дослідженій структурі вздовж напрямку $[111]$ по тілесній діагоналі куба можна виділити гофровані сітки Кагоме та плоскі сітки з атомів РЗМ та Купруму, між якими є включення у формі плоских трикутників з атомів статистичної суміші Купруму та Алюмінію (рис. 4, *a*, *б*). Аналогічні сітки можна виділити і в структурних типах $Gd_3Ru_4Al_{12}$ [7], $Sc_3Ni_{11}Ge_4$ [8] та $Sc_3Ni_{11}Si_4$ [9]. Сітки Кагоме у них є вздовж напрямку $[001]$ на висоті $z = 0$ (рис. 4, *б*), тоді як плоскі сітки – на висоті $z = 1/4$ (рис. 4, *a*). Останні формуються з атомів Gd та Al у структурі $Gd_3Ru_4Al_{12}$, у структурних типах $Sc_3Ni_{11}Ge_4$ та $Sc_3Ni_{11}Si_4$ – з атомів усіх трьох сортів (трикутники з атомів Ni). Сітки Кагоме практично ідентичні для структурних типів $Mg_6Cu_{16}Si_7$, $Gd_3Ru_4Al_{12}$ та $Sc_3Ni_{11}Ge_4$: відмінність полягає лише в сорті атомів, які займають вузли. Для структури типу $Sc_3Ni_{11}Si_4$ положення атомів Si є почергово незаповненими, тому вздовж напрямку $[1-10]$ кожний другий шестикутник є нецентрованим, а вздовж напрямку $[110]$ – кожен третій.

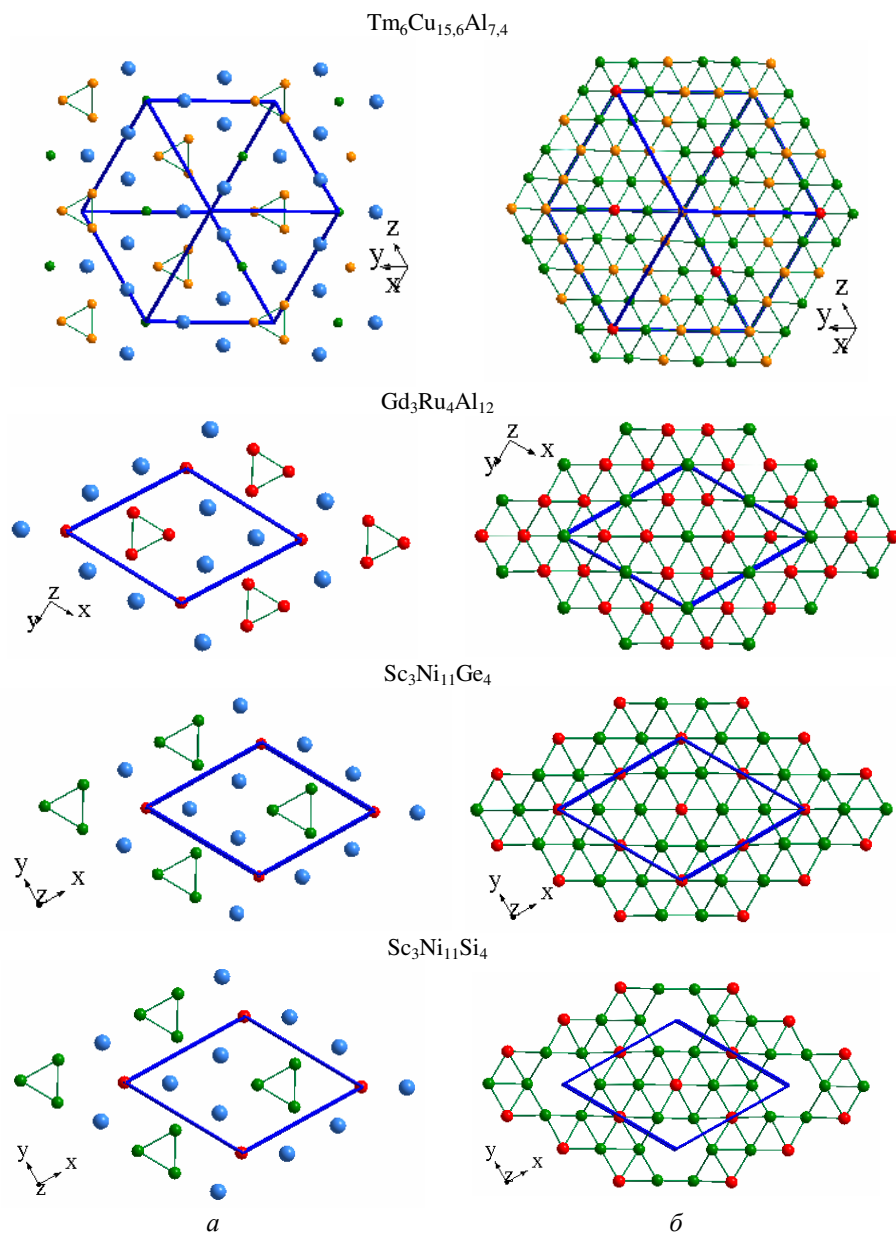


Рис. 4. Гофровані сітки Кагоме (*a*) та плоскі сітки з трикутними кластерами у структурах сполук $\text{Tm}_6\text{Cu}_{15,6}\text{Al}_{7,4}$, $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$, $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$ і $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Si}_4$

1. *Стельмахович Б. М., Кузьма Ю. Б.* Нові сполуки $Ln_6(\text{Cu,Al})_{23}$ та їх кристалічна структура // Доп. АН УРСР. Сер. Б. 1990. № 6. С. 60–62.
2. *Riani P., Arrighi L., Marazza R.* et al. The isothermal section at 500°C of the Al–Cu–Ni ternary system // *Intermetallics*. 2005. Vol. 13. P. 669–680.
3. *Akselrud L., Grin Yu.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr.* 2014. Vol. 47. P. 803–805.
4. *Nagorsen G., Witte H.* Die Kristallstruktur des $\text{Mg}_6\text{Si}_7\text{Cu}_{16}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1953. Bd. 271. S. 144–149.
5. *Эмсли Дж.* Элементы. М: Мир. 1993. 256 с.
6. *Gladyshevskii E. I., Kryukavych P. I., Bodak O. I.* Die Kristallstruktur von $\text{Ce}_3\text{Ni}_6\text{Si}_2$ und verwandten Verbindungen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1966. Bd. 344. S. 95–101.
7. *Gladyshevskii R. E., Strusievicz O. R., Cenzual K., Parthé E.* Structure of $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$, a new member of the $\text{EuMg}_{5.2}$ structure family with minority-atom clusters // *Acta Crystallogr. B*. 1993. Vol. 49. P. 474–478.
8. *Андрусак П. І.* Кристаллическая структура германіда $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$ // Кристаллографія. 1988. – Т. 33. С. 599–600.
9. *Котур Б. Я., Сикирица М., Бодак О. І., Гладышевский Е. І.* Кристаллическая структура $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Si}_4$ // Кристаллографія. 1983. Т. 28. С. 658–661.

CRYSTAL STRUCTURE OF TERNARY ALUMINIDE $\text{Tm}_6\text{Cu}_{15.6}\text{Al}_{7.4}$

M. Fedyna¹, L. Fedyna², A. Fedorchuk³

¹ *National University of Forest and Wood Technology of Ukraine,
Chuprynky Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine;*

² *Lviv Institute of Economics and Tourism,
Mentsynskoho Str., 8, 79007 Lviv, Ukraine;*

³ *S. Z. Gzhytskyj Lviv National University of Veterinary
Medicine and Biotechnologies,
Pekarska Str., 50, 79010 Lviv, Ukraine
e-mail: fmf@ua.fm*

The crystal structure of ternary aluminide $\text{Tm}_6\text{Cu}_{15.6}\text{Al}_{7.4}$ was determined by X-ray powder diffraction (Huber G670 Imaging Plate Guinier camera, $\text{CuK}\alpha_1$ -radiation): structure type $\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$, space group $Fm\text{-}3m$, Pearson symbol $cF116$, $a = 12.2208(1) \text{ \AA}$, $V = 1825.16(6) \text{ \AA}^3$, $R_I = 0.0688$, $R_p = 0.1065$). The most ordered version of atom distribution in Wyckoff positions is observed in the structure of compound $\text{Tm}_6\text{Cu}_{15.6}\text{Al}_{7.4}$. Only positions 32(*f*) and 24(*d*) are occupied by statistical mixtures of Cu and Al atoms in researched structure. Wyckoff position 4(*a*) is occupied by Cu atoms, position 24(*d*) and two positions 32(*f*) are occupied by statistical mixtures of Cu and Al atoms in the

structure of compound $\text{Lu}_6\text{Cu}_{16.1}\text{Al}_{6.9}$, whereas all Wyckoff positions except $24(e)$ are occupied by statistical mixture of atoms ($0.670\text{Cu} + 0.330\text{Al}$) in the structure of $\text{Ho}_6\text{Cu}_{15.4}\text{Al}_{7.6}$. It was established that compound $\text{Tm}_6\text{Cu}_{15.6}\text{Al}_{7.4}$ is in equilibrium with three phases TmCuAl (ST ZrNiAl), $\text{Tm}(\text{Cu},\text{Al})_5$ (ST CaCu_5) and TmCu_2 (ST KHg_2) at 870 K.

Atoms of the least electronegative element R are integrated in different connected empty octahedra in the structure of compound $\text{Tm}_6\text{Cu}_{15.6}\text{Al}_{7.4}$ as well as in related structure $\text{Ce}_3\text{Ni}_6\text{Si}_2$. The structure correlation between $\text{Tm}_6\text{Cu}_{15.6}\text{Al}_{7.4}$ and $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$, $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$, $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Si}_4$ structure types by coordination environment of smaller atoms was analyzed.

Key words: thulium, copper, silicon, X-ray powder diffraction, ternary compound, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016

Прийнята до друку 04.01.2017