

УДК 748.736.4

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $Tb_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}(x \approx 2)$

Л. Федина¹, А. Федорчук², М. Федина^{3*}

¹Львівський інститут економіки і туризму,
вул. Менцинського, 8, 79007 Львів, Україна;

²Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
імені С. З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна;

³Національний лісотехнічний університет України,
вул. Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна
e-mail: fmf@ua.fm

Методом порошку досліджено кристалічну структуру тернарного антимоніду $Tb_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}(x \approx 2)$ (Huber G670 Imaging Plate Guinier camera; $CuK\alpha_1$ -випромінювання; $R_1=0,0680$; $R_p=0,1246$). Структура сполуки належить до структурного типу $Du_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}(x \approx 2)$: просторова група $F-43m$; символ Пірсона $cF272$; $a = 16,63864(9)$ Å; $Z=8$ та є структурою віднімання від структурного типу $VaHg_{11}$. Проаналізовано склад статистичних сумішей атомів в ізоструктурних антимонідах $R_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}(x \approx 2)$ ($R = Tb, Du, Tm$). Розглянуто еволюцію кубічних гранецентрованих (F) структур за щільністю заповнення простору, керуючись найближчим координаційним оточенням атомів, які розташовані у високосиметричних положеннях правильних систем точок.

Ключові слова: Тербій, Купрум, Стий, кристалічна структура, структурний тип, тернарна сполука, антимонід.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.117>

1. Вступ

Тернарні антимоніди Купруму та рідкісноземельних металів з вивченою кристалічною структурою мають безліч цікавих фізичних властивостей: так, для сполук, близьких до еківатомного складу $R_3Cu_3Sb_4$, автори [1] визначили напівпровідникові властивості, детально вивчено магнітні властивості інтерметалідів $RCuSb_2$ [2]. Тому дослідження особливостей утворення тернарних інтерметалідів та їх кристалічної структури у системах $R-Cu-Sb$ є безумовно актуальним.

Особливістю систем $R-Cu-Sb$ є те, що кількість тернарних антимонідів мало змінюється за заміни рідкісноземельного металу, однак склади та структура цих інтерметалідів досить відрізняються. Сполуки еківатомного складу для антимонідів РЗМ і Купруму є винятком: такі інтерметаліди знайдено тільки з Eu та Yb, причому кристалізуються вони у різних структурних типах (СТ) – $ZrBeSi$ та $LiGaGe$ [3]. На відміну від інших систем $R-Cu-X$, для систем зі Стийем характерними є також дуже короткі ряди сполук окремих СТ: ряд антимонідів зі структурою типу La_6MnSb_{15} обривається вже за переходу до системи з Ce [4], ряд СТ $CaBe_2Ge_2$ – з Gd [5], а

сполуки $RCu_{4-x}Sb_2$ утворюються тільки з Tm та Lu [6, 7]. Лише один представник є в СТ Ho_7Cu_5Sb [8]. У всіх без винятку системах реалізується лише СТ $HfCuSi_2$ [2]. Інтерметаліди зі структурою типу $Y_3Au_3Sb_4$ утворюються з Y, La–Sm [1], Gd–Er, а сполуки $R_3Cu_{22}Sb_9$ (СТ $Dy_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}$ ($x \approx 2$)) знайдено в системах R–Cu–Sb (R = Y, Nd–Tm) [9].

Автори [10, 11] під час дослідження систем {La,Ce,Nd}–Cu–Sb визначили існування тернарних інтерметалідів приблизного складу $\sim RCu_6Sb_3$. Внаслідок дуже вузької концентраційної області їхнього існування одержати однофазні зразки і вивчити кристалічну структуру не вдалося. За систематичного вивчення діаграм фазових рівноваг у системах {Dy, Tm}–Cu–Sb [9, 12] одержано тернарні сполуки з більшим вмістом Купруму та розшифровано новий структурний тип $Dy_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}$ ($x \approx 2$) [13]. У цій праці подано результати дослідження кристалічної структури ізоструктурного тернарного антимоніду $Tb_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}$ ($x \approx 2$) [14] та аналіз взаємозв'язків вивченої структури зі спорідненими за щільністю заповнення простору, керуючись найближчим координаційним оточенням атомів.

2. Матеріали та методика експерименту

Зразки складів, близьких до $TbCu_6Sb_3$, масою 1 г одержано сплавленням в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону на мідному водоохолоджуваному поді з невитрачуванним вольфрамовим електродом шихти, що складалася з чистих компонентів (тербію марки ТБМ-1 (з вмістом 0,9983 мас. частки Tb), міді марки МОК (0,9983 мас. часток Cu) та сурми марки Су0000 (0,9999 мас. часток Sb)). Як гетер, застосовували очищений губчастий титан. Для гомогенізації сплави відпалювали в вакуумованій кварцовій ампулі при 870 К понад 700 год і гартували у холодній воді без розбивання ампули.

Рентгенівський фазовий аналіз виконано за масивами дифракційних даних, отриманими на дифрактометрі ДРОН-3М (Cu $K\alpha$ -випромінювання, $\theta/2\theta$ метод зйомки, $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, крок сканування $0,02^\circ$, час сканування в точці 20 с). Кристалічну структуру синтезованої сполуки досліджено рентгенівським методом полікристала за масивом дифракційних даних однофазного зразка складу $Tb_3Cu_{64}Sb_{27}$, одержаним на дифрактометрі Guinier Huber G 670 за методом Гін'є на проходження (випромінювання $CuK\alpha_1$). Профільні і структурні параметри уточнено методом Рітвельда – порівнянням теоретично розрахованих профілів дифрактограм з експериментальними. Усі розрахунки проведено з використанням комплексу програм WinCSD [15].

3. Результати досліджень та їх обговорення

Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми сполуки $Tb_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}$ ($x \approx 2$) зображено на рис. 1. Умови дифракційних досліджень та результати уточнення структури сполуки наведено в табл. 1, координати та ізотропні параметри коливання атомів – у табл. 2, міжатомні віддалі та координаційні числа атомів – у табл. 3, тоді як заповнення простору многогранниками у структурі сполуки $Tb_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}$ ($x \approx 2$) – на рис. 2.

Структура сполуки $Tb_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}$ ($x \approx 2$) належить до структур з ікосаедричною та кубооктаедричною координацією атомів меншого розміру за систематикою Крип'якевича П. І. Координаційний многогранник атома Тербію – вісімнадцятивершинник $[Tb(Sb_4)_4(Cu_4)_4(Cu_2)_2(Cu_3)_2(Sb_5)_2(Sb_3)_2(Cu_1)_2]$; Стибію 1 і 2 – кубооктаедри з атомів Купруму $[Sb_1(Cu_3)_{12}]$, $[Sb_2(Cu_2)_{12}]$; Стибію 3 і 5 – ікосаедри

[Sb₃(Cu₄)₃(Sb₅)₃(Cu₂)₃(Tb)₃], [Sb₅(Cu₄)₃(Sb₃)₃(Cu₃)₃(Tb)₃] та Стибію 4 – дев’ятивершинник [Sb₄Cu₁(Cu₄)₂(Cu₂)₂(Cu₃)₂(Tb)₂]; Купруму 1 і 3 – деформовані ікосаедри [Cu₁(Sb₄)₃(Cu₁)₃(Tb)₃(Cu₃)₃], [Cu₃(Cu₃)₂(Cu₄)₂Sb₁(Sb₄)₂(Cu₃)₂Sb₅TbCu₁]; Купруму 4 – десятивершинник [Cu₄Sb₅Sb₃(Cu₃)₂(Sb₄)₂(Cu₂)₂(Tb)₂] та Купруму 2 – одинадцятивершинник [Cu₂(Sb₄)₂(Cu₄)₂(Cu₂)₂Sb₂(Cu₂)₂Sb₃Tb] похідні від ікосаедра. Координаційні многогранники окремих атомів у структурі тернарного антимоніду Tb₃Cu_{20+x}Sb_{11-x} ($x \approx 2$) дуже подібні до многогранників у структурі ВаHg₁₁.

Значення міжатомних віддалей добре корелюють з сумами атомних радіусів компонентів ($r_{Tb} = 1,71 \text{ \AA}$, $r_{Cu} = 1,278 \text{ \AA}$ та $r_{Sb} = 1,61 \text{ \AA}$) [16]). Найбільше скорочення міжатомних віддалей виявлено між атомами Sb–Cu (~4–12 %), Sb–Tb (~4–6 %) та Sb–Sb (~2 %), що є в межах скорочень, характерних для інтерметалічних сполук.

Таблиця 1

Умови проведення експерименту та результати уточнення структури сполуки Tb₃Cu_{20+x}Sb_{11-x} ($x \approx 2$)

Table 1

Experimental details and structure refinement results of the compound Tb₃Cu_{20+x}Sb_{11-x} ($x \approx 2$)

Склад зразка	Tb _{0,09} Cu _{0,64} Sb _{0,27}
Склад сполуки	Tb ₃ Cu _{20+x} Sb _{11-x} ($x \approx 2$)
Структурний тип	Dy ₃ Cu _{20+x} Sb _{11-x} ($x \approx 2$)
Просторова група	<i>F</i> -43 <i>m</i>
Символ Пірсона	<i>cF</i> 272
Параметри комірки <i>a</i> , Å	16,63864(9)
Об’єм комірки <i>V</i> , Å ³	4606,31(8)
Густина <i>D</i> _{розрах.} , г·см ⁻³	8,5550(1)
Дифрактометр	Huber G 670
Випромінювання	Cu <i>K</i> α ₁ , λ = 1,540562 Å
Крок (град.), час (с) сканування	0,02, 20
2θ _{макс.}	120,0
Фактори достовірності: <i>R</i> ₁ ; <i>R</i> _p	0,0680; 0,1246

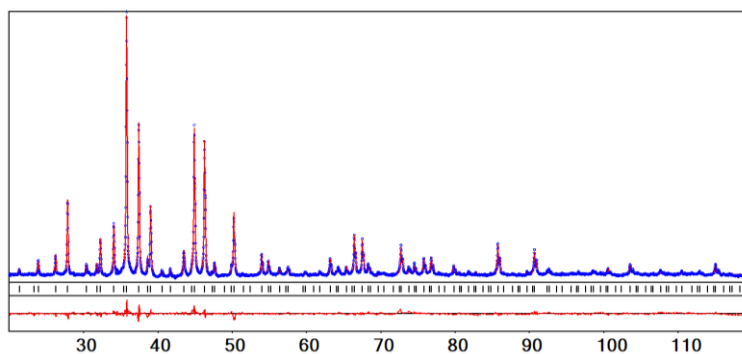


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницєва (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми зразка Tb_{0,09}Cu_{0,64}Sb_{0,27} (Cu *K*α₁-випромінювання)

Fig. 1. Experimental (dots), calculated (continuous line) and difference (continuous line at the bottom of the figure) diffractograms of the sample Tb_{0,09}Cu_{0,64}Sb_{0,27} (Cu *K*α₁-radiation)

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри зміщень атомів у структурі сполуки Tb₃Cu_{20+x}Sb_{11-x} (x≈2)

Table 2

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters in the structure of Tb₃Cu_{20+x}Sb_{11-x} (x≈2)

Атом	ПСТ	x	y	z	B _{ізо} , Å ²
Tb	24(g)	0,0053(1)	1/4	1/4	1,27(2)
Sb1	4(a)	0	0	0	0,52(7)
Sb2	4(b)	1/2	1/2	1/2	0,39(7)
Sb3*	16(e)	0,3332(1)	x	x	1,19(7)
Sb4	48(h)	0,0794(1)	x	0,7517(2)	1,28(2)
Sb5**	16(e)	0,1631(1)	x	x	1,16(7)
Cu1	16(e)	0,8234(2)	x	x	1,43(12)
Cu2	48(h)	0,1127(1)	x	0,4990(3)	1,13(6)
Cu3	48(h)	0,1174(1)	x	0,0038 (3)	1,10(6)
Cu4	48(h)	0,0774(1)	x	0,2481(5)	1,90(5)

*Sb3 0,56(1) Sb + 0,44(1) Cu.

**Sb5 0,41(1) Sb + 0,59(1) Cu.

Таблиця 3

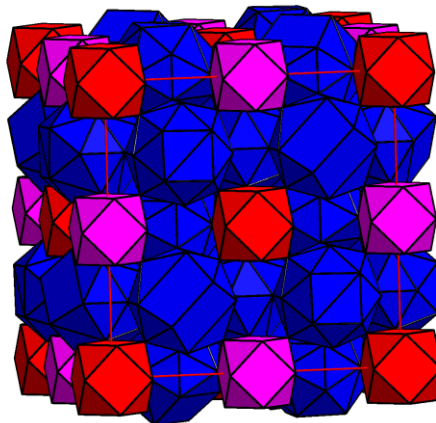
Міжатомні віддалі δ, скорочення міжатомних віддалей Δδ та координаційні числа атомів у структурі сполуки Tb₃Cu_{20+x}Sb_{11-x} (x≈2)

Table 3

Interatomic distances δ and its reduction Δδ, coordination numbers of the atoms in the structure of Tb₃Cu_{20+x}Sb_{11-x} (x≈2)

Атоми	δ, Å	*Δδ, %	КЧ	Атоми	δ, Å	Δδ, %	КЧ
Tb – 4Cu4	3,112(2)	4,08		Cu1 – 3Sb4	2,581(4)	-10,84	
– 2Cu3	3,120(2)	4,35		– 3Cu3	3,311(5)	29,34	12
– 4Sb4	3,170(1)	-6,21		– 3 Cu1	3,452(4)	34,84	
– 2Cu2	3,231(2)	8,06	18	– 3 Tb	3,485(4)	16,56	
– 2Sb3	3,324(3)	2,75		Cu2 – 2 Cu2	2,629(5)	2,70	
– 2Sb5	3,327(3)	4,46		– 1Sb2	2,652(2)	-8,24	
– 2Cu1	3,485(4)	16,56		– 2Cu2	2,675(5)	4,49	
Sb1 – 12Cu3	2,764(2)	-4,36	12	– 2Cu4	2,707(7)	5,74	11
Sb2 – 12Cu2	2,652(2)	-8,24	12	– 2Sb4	2,727(4)	-5,64	
Sb3 – 3Cu4	2,537(5)	-7,58		– 1Sb3	3,039(4)	10,71	
– 3Sb5	2,831(3)	-1,70	12	– 1Tb	3,231(2)	8,08	
– 3Cu2	3,039(4)	10,71		Cu3 – 2Cu4	2,582(7)	0,86	
– 3Tb	3,324(3)	2,75		– 2Sb4	2,558(4)	-11,49	
Sb4 – 1Cu1	2,581(4)	-10,69		– 2Cu3	2,673(5)	-4,36	
– 2Cu4	2,608(2)	-9,76		– 1Sb1	2,764(2)	-4,36	12
– 2Cu3	2,658(4)	-8,03	9	– 2Cu3	2,853(5)	11,45	
– 2Cu2	2,727(4)	-5,64		– 1Sb5	2,860(5)	-1,04	
– 2Tb	3,170(1)	-6,21		– 1Tb	3,120(2)	4,35	
Sb5 – 3Cu4	2,463(5)	-10,27		– 1Cu1	3,311(5)	29,34	
– 3Sb3	2,831(3)	-1,70	12	Cu4 – 1Sb5	2,463(5)	-8,61	
– 3Cu3	2,860(5)	6,12		– 1Sb3	2,537(5)	7,58	
– 3Tb	3,327(3)	-4,46		– 2Cu3	2,582(7)	0,86	10
				– 2Sb4	2,608(2)	-9,76	
				– 2Cu2	2,707(7)	5,74	
				– 2Tb	3,112(2)	4,08	

$$*\Delta\delta = \frac{\delta - \Sigma r}{\Sigma r} \times 100\%$$

Рис. 2. Заповнення простору многогранниками у структурі сполуки $Tb_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}$ ($x \approx 2$)Fig. 2. Space filling by polyhedra in the structure of compound $Tb_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}$ ($x \approx 2$)

Досліджена структура сполуки $Tb_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}$ ($x \approx 2$), за класифікацією структур, згідно з найближчим координаційним оточенням (НКО) атомів з найменшою електронегативністю [17], належить до гомологічного ряду структур, похідних від гексагональної призми з різною кількістю додаткових атомів. У дослідженій сполуці навколо атомів Тб формується гексагональна призма з шістьма додатковими атомами (двома проти базисних та чотирма проти бокових граней), у структурі типу $ThMn_{12}$ усі бокові грані центрують шість додаткових атомів; у $LaCu_6 - 5$; у $Y_2Co_3Ga_9 - 3$; у $ErZn_5 - 2$ [18].

La і Ce, як і Yb та Lu, завдяки особливостям електронної будови часто виявляють індивідуальні особливості у взаємодії з іншими компонентами, тоді як фазові рівноваги, кристалічні структури сполук у системах $\{Pr, Nd\}-Cu-X$ здебільшого відрізняються незначно. Тому пояснити обрив ряду ізоструктурних сполук $R_3Cu_{22}Sb_9$ у системі з Неодимом розмірним чи електронним фактором атомів РЗМ неможливо. За детального аналізу структурних параметрів тернарних антимонідів з вивченою структурою простежується збільшення вмісту Стібію з одночасним зменшенням Купруму у статистичній суміші, яка займає положення ПСТ 16(e) за збільшення порядкового номера рідкісноземельного елемента. Так, для антимоніду Тб статистичні суміші відповідають: $Sb_3 \equiv 0,56Sb + 0,44Cu$; $Sb_5 \equiv 0,41Sb + 0,59Cu$; для антимоніду Dy – $Sb_3 \equiv 0,58Sb + 0,42Cu$; $Sb_5 \equiv 0,51Sb + 0,49Cu$; для антимоніду Tm – $Sb_3 \equiv 0,66Sb + 0,34Cu$; $Sb_5 \equiv 0,49Sb + 0,52Cu$. Названі атоми утворюють тетраедри, якими структурний тип $Dy_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}$ ($x \approx 2$) відрізняється від близькоспорідненого типу $BaHg_{11}$ [13], а досягнення певного граничного вмісту статистичних сумішей може унеможливити утворення многогранників і спричинити обрив ряду сполук.

Каркас структури сполуки $Tb_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}$ ($x \approx 2$) утворюють щільно укладені поліедри навколо атомів Тербію, які в рамках просторової групи розташовані в кристалографічному положенні $24(g)$ $(0,0053(1) \frac{1}{4} \frac{1}{4})$, яке незначно зміщене від $24(d)$ $(0 \frac{1}{4} \frac{1}{4})$. Простір між ними заповнюють кубооктаедри навколо атомів Sb1 і Sb2 у положеннях $4(a)$ $(0 \ 0 \ 0)$, $4(b)$ $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$ та порожні куби навколо положення $8(c)$ $(\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4})$. Усі перелічені атоми розташовані у високосиметричних положеннях (табл. 4). Якщо розглядати еволюцію таких кубічних структур, то вихідною можна вважати структуру типу YPd_7B_2 [19], у якій перелічені положення, зайняті окремими атомами.

Положення 4(a) у структурному типі Yb_7Se_8 займають атоми Yb, навколо яких можна виділити НКО з шести атомів Se2 у формі октаедра [20]. Подібне координаційне оточення простежується навколо атомів у цьому кристалографічному положенні у структурах сполук $\text{Tm}_6\text{Cu}_{15,6}\text{Al}_{7,4}$ (СТ $\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$) [21], $\text{Sc}_{11}\text{Ir}_4$ [22] та $\text{Ca}_{19}\text{Ag}_8\text{N}_7$ [23]. Однак якщо у перших двох структурах це НКО є в комбінації з кубами навколо атомів у положенні 4(b), то для структурного типу $\text{Ca}_{19}\text{Ag}_8\text{N}_7$ – з октаедрами. Для положення 8(c) поліедри зменшують кількість атомів до чотирьох, і поліедр трансформується в тетраedr (для СТ $\text{Sc}_{11}\text{Ir}_4$ – два спарені деформовані тетраедри). Для структурного типу тернарного нітриду $\text{Ca}_{19}\text{Ag}_8\text{N}_7$ навколо незаповнених положень у кристалографічному положенні 24(d) можна виділити октаедри з атомів двох сортів – Ca3 і Ag, у двох інших структурах це положення займають окремі атоми Cu1 чи Ir3.

Таблиця 4

Заповнення положень ПСТ 4(a), 4(b), 8(c) та 24(d) у кубічних гранецентрованих (F) структурах сполук YPd_7B_2 , Yb_7Se_8 , $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ (СТ Cr_{23}C_6), $\text{Tm}_6\text{Cu}_{15,6}\text{Al}_{7,4}$ (СТ $\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$), $\text{Sc}_{11}\text{Ir}_4$, $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$ та $\text{Tb}_3\text{Cu}_{20+x}\text{Sb}_{11-x}$ ($x \approx 2$)

Table 4

Filling of the Wyckoff positions 4(a), 4(b), 8(c) and 24(d) in cubic face-centered (F) structures of compounds YPd_7B_2 , Yb_7Se_8 , $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ (СТ Cr_{23}C_6), $\text{Tm}_6\text{Cu}_{15,6}\text{Al}_{7,4}$ (СТ $\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$), $\text{Sc}_{11}\text{Ir}_4$, $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$ and $\text{Tb}_3\text{Cu}_{20+x}\text{Sb}_{11-x}$ ($x \approx 2$)

Сполука (СТ)	ПГ	Положення ПСТ			
		4(a) (0 0 0)	4(b) ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)	8(c) ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$)	24(d) (0 $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$)
YPd_7B_2	cF40	Y	Pd2	B	Pd1
Yb_7Se_8	cF64	Октаedr [Yb1 6Se2]	Yb2	Se1	Yb3
$\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ (СТ Cr_{23}C_6)	cF116	Кубооктаedr [Ce1 12Pd2]	Куб [□* 8Pd1]	Ce2	Ge
$\text{Tm}_6\text{Cu}_{15,6}\text{Al}_{7,4}$ (СТ $\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$)	cF116	Октаedr [□ 6Tm]	Куб [Al 8Cu2]	Тетраedr [□ 4Cu3]	Cu1
$\text{Sc}_{11}\text{Ir}_4$	cF120	Октаedr [Ir1 6Sc1]	Куб [Ir2 8Sc2]	2 Тетраедри [□ 4Sc2 4Sc3]	Ir3
$\text{Ca}_{19}\text{Ag}_8\text{N}_7$	cF136	Октаedr [N2 6Ca2]	Октаedr [Ca1 6N1]	Тетраedr [□ 2Ag 2Ca2]	Октаedr [□ 2Ca3 4Ag]
$\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$	cF144	Кубооктаedr [Ca4 12Ca1]	Куб [Ca3 8Ca2]	Тетраedr [□ 4Ga1]	24(e) (0,28 0 0) Ga2
$\text{Tb}_3\text{Cu}_{22}\text{Sb}_9$	cF272	Кубооктаedr [Sb1 12Cu3]	Кубооктаedr [Sb2 12Cu2]	Куб [□ 8Sb3]	24(g) (0,0053(1) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$) Гекс. призма з шістьма додатк. атомами [Tb4 4Sb4 4Cu4x x2Cu2 2Cu3 2Sb5x x2Sb3 2Cu1]

*□ – незаповнене положення ПСТ.

Якщо вибрати визначальним положення 4(a) (0 0 0), то найбільш спорідненими до структури дослідженої сполуки є структури інтерметалідів $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ (СТ Cr_{23}C_6) [24] та $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$ [25], які характеризуються кубооктаедричним оточенням атомів Ce1 та Ca4, як і для атомів Sb1 у дослідженому антимоніді $\text{Tb}_3\text{Cu}_{20+x}\text{Sb}_{11-x}$ ($x \approx 2$). Перша структура є менш щільною й містить незаповнені куби навколо положення 4(b) ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$) та окремі атоми Ce2 і Ge у двох інших положеннях. У комбінації з кубооктаедрами у структурному типі $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$ є куби [8Ca2], порожні тетраедри [4Ga1] та окремі атоми Ga2 у положенні 24(e) (0,28 0 0), яке дещо зміщене від основного 24(d) (див. рис 3).

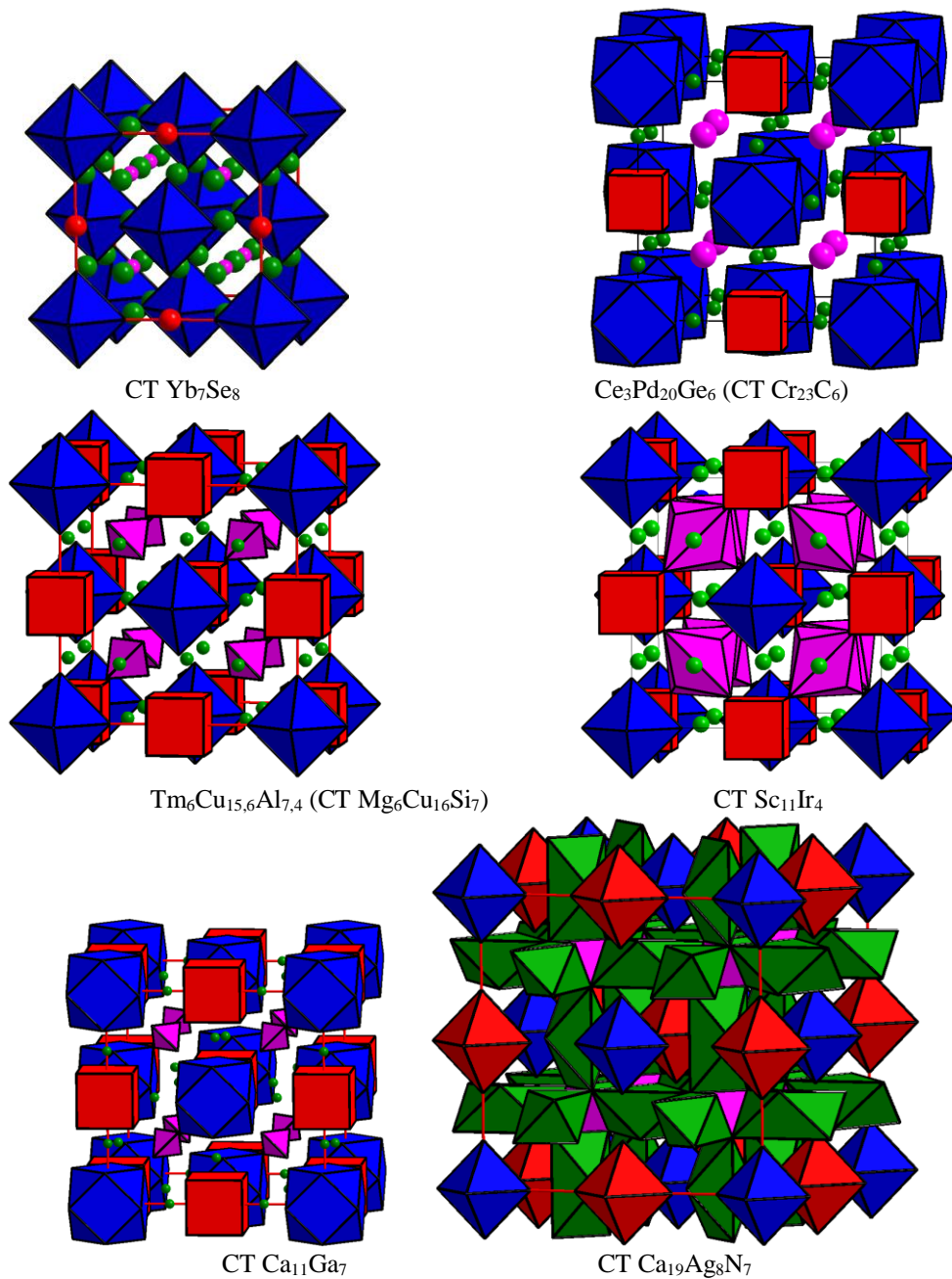


Рис. 3. Укладання многогранників у структурах сполук Yb_7Se_8 ; $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ (CT Cr_{23}C_6); $\text{Tm}_6\text{Cu}_{15.6}\text{Al}_{7.4}$ (CT $\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$); $\text{Sc}_{11}\text{Ir}_4$; $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$ та $\text{Ca}_{19}\text{Ag}_8\text{N}_7$

Fig. 3. Stacking of polyhedra in the structures of Yb_7Se_8 ; $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ (ST Cr_{23}C_6); $\text{Tm}_6\text{Cu}_{15.6}\text{Al}_{7.4}$ (ST $\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$); $\text{Sc}_{11}\text{Ir}_4$; $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$ and $\text{Ca}_{19}\text{Ag}_8\text{N}_7$

4. Висновки

Рентгенівським дифракційним методом порошку досліджено кристалічну структуру тернарного антимоніду $Tb_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}(x \approx 2)$. Проаналізовано склад статистичних сумішей атомів в ізоструктурних антимонідах $R_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}(x \approx 2)$ ($R = Tb, Dy, Tm$). Розглянуто еволюцію споріднених кубічних гранецентрованих (F) структур за щільністю заповнення простору, керуючись найближчим координаційним оточенням атомів, які розташовані у високосиметричних положеннях правильних систем точок.

1. Skolozdra R. V., Salamakha P. S., Ganzyuk A. L., Bodak O. I. New intermetallics $R_3Cu_3Sb_4$ ($R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) with semiconductor properties // *Neorg. Mater.* 1993. Vol. 29, No. 1. P. 25–27 (in Russian).
2. Sologub O. L., Hiebl K., Rogl P., Noel H., Bodak O. I. On the crystal structure and magnetic properties of the ternary rare earth compounds $RETSb_2$ with $RE =$ rare earth and $T = Ni, Pd, Cu$ and Au // *J. Alloys Compd.* 1994. Vol. 210. P. 153–157. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90131-7](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90131-7)
3. Tomuschat C., Schuster H.-U. ABX-Verbindungen mit modifizierten Ni_2In -Struktur // *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.* 1981. Bd. 36B. S. 1193–1194.
4. Sologub O., Vybornov M., Rogl P., Hiebl K., Cordier G., Woll P. Crystal structure and magnetism of ternary compounds RE_6MSb_{15} , $RE = La, Ce$ and $M = Mn, Cu, Zn$ // *J. Solid State Chem.* 1996. Vol. 122. P. 266–272. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0112>
5. Yang X. X., Lu Y. M., Zhou S. K., Mao S. Y., Mi J. X., Man Z. Y., Zhao J. T. $RCu_{1+x}Sb_2$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$ and Y) phases with defect $CaBe_2Ge_2$ -type structure // *Mater. Sci. Forum.* 2005. Vol. 475/479. P. 861–864.
6. Fedyna L. O., Bodak O. I., Fedorchuk A. O., Tokaychuk Ya. O. The crystal structure of a new ternary antimonide: $TmCu_{4-x}Sb_2$ ($x = 1.065$) // *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 394. P. 156–159. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.10.026>
7. Fedyna M. F., Fedorchuk A. O., Fedyna L. O., Tokaychuk Ya. O. Crystal structure of $LuCu_{4-x}Sb_2$ ($x = 1.053$) // *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 462. P. 109–112. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.08.035>
8. Li J, Zeng L., Ning H. Crystal structure of a new compound Ho_7Cu_5Sb // *J. Alloys Compd.* 2003. Vol. 353. P. L5–L7. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01299-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01299-9)
9. Fedyna L. O. Interaction of Pr, Sm, Dy and Tm with Cu and Ge or Sb // *Abstr. Cand. Sci. Thesis (Inorg. Chem.)*. Lviv, 2006. 20 p. (in Ukrainian).
10. Zaplatinsky O., Salamakha P. Systems $Nd\{Cu, Ag\}Sb$ // *Visn. Lviv univ. Ser. Khim.* 1994. Ed. 34. P. 29–31 (in Ukrainian).
11. Protsyk O., Salamakha P., Sologub O. Ternary $R-Cu-Sb$ systems, $R = La, Ce$ // *Coll. Abstr. 4th Intern. conf. of f-elements*. Madrid, Spain, 17–21 September 2000. P. AP41.
12. Fedyna L. O., Fedorchuk A. O., Mykhalichko V. M., Shpyrka Z. M., Fedyna M. F. Isothermal section of the phase diagram and crystal structures of the compounds in the ternary system $Tm-Cu-Sb$ at 870 K // *Solid State Sciences.* 2017. Vol. 69. P. 7–12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.05.003>

13. Fedyna L. O., Bodak O. I., Fedorchuk A. O., Tokaychuk Ya. O. The crystal structure of the new ternary antimonide $\text{Dy}_3\text{Cu}_{20+x}\text{Sb}_{11-x}$ ($x \approx 2$) // J. Solid. State Chem. 2005. Vol. 178. P. 1874–1879. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.03.030>
14. Fedyna L. O., Bodak O. I., Fedorchuk A. O., Tokaychuk Ya. O., Fedyna M. F. New ternary antimonides with $\text{Dy}_3\text{Cu}_{20+x}\text{Sb}_{11-x}$ type structure // Coll. Abstr. IX Intern. conf. on crystal chemistry of intermetallic compounds. Lviv, 20–24 September 2005. P. 90.
15. Akselrud L., Grin. Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Crystallogr. 2014. Vol. 47. P. 803–805. DOI: [10.1107/S1600576714001058](https://doi.org/10.1107/S1600576714001058)
16. Emsley J. Die Elemente. Berlin–New–York, 1994. 247 p.
17. Fedorchuk A., Fedyna M., Kityk I. The nearest coordination environment of atoms in the structures of inorganic compounds // Chernivtsi: Rodovid Publishing House, 2013. 198 p. (in Ukrainian).
18. Fedyna M. F., Fedorchuk A. O., Fedyna L. O., Mokra I. R., Tokaychuk Ya. O. The crystal structure of the ternary antimonide $\text{Tm}_3\text{Cu}_{20+x}\text{Sb}_{11-x}$ ($x \approx 2$) // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2008. Iss. 47, P. 87–93 (in Ukrainian).
19. Hough D. W., Jaenicke-Roessler U., Zahn G., Belger A., Guembel A., Oertel C.-G., Skrotzki W. Structural characterization of $\text{Y}_2\text{Pd}_{14}\text{B}_5$ // Cryst. Res. Technol. 2000. Vol. 35. P. 409. DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-4079\(200004\)35:4<409::AID-CRAT409>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-4079(200004)35:4<409::AID-CRAT409>3.0.CO;2-5)
20. Greis O., Ziel R., Marx V., Petzel T. Crystal chemistry of the halite–related cation–deficient superstructure phase $\text{Yb}_{7+x}\text{Se}_8$ with $x = 0.24$ and its relation to YbSe // J. Alloys Compd. 1993. Vol. 196. P. 121–125. DOI: [10.1016/0925-8388\(93\)90581-7](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90581-7)
21. Fedyna M., Fedyna L., Fedorchuk A. Crystal structure of ternary aluminide $\text{Tm}_6\text{Cu}_{15.6}\text{Al}_{7.4}$ // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2017. Iss. 58, Pt. 1. P. 69–76 (in Ukrainian).
22. Chabot B., Cenzual K., Parthé E. $\text{Sc}_{11}\text{Ir}_4$, $\text{Sc}_{11}\text{Os}_4$, $\text{Sc}_{11}\text{Ru}_4$ and $\text{Zr}_{11}\text{Os}_4$ with a new cubic structure type described by means of a cluster concept // Acta Crystallogr. B. 1980. Vol. 36. P. 7–11. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567740880002324>
23. Reckeweg O., Braun T. P., DiSalvo F. J., Meyer H. J. $\text{Ag}_8\text{Ca}_{19}\text{N}_7$ – Nitrogen bridged Ca_{19}N_7 superoctahedra surrounded by silver tetrahedra // Z. Anorg. Allg. Chem. 2000. Vol. 626. P. 62–67. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(200001\)626:1<62::AID-ZAAC62>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(200001)626:1<62::AID-ZAAC62>3.0.CO;2-K)
24. Gribanov A. V., Seropegin Y. D., Bodak O. I. Crystal structure of the compounds $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ and $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ // J. Alloys Compd. 1994. Vol. 204. P. L9–L11. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90057-4](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90057-4)
25. Fornasini M. L., Merlo F. The crystal structure of $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$ // Z. Kristallogr. 1989. Vol. 187. P. 111–115. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1989.187.1-2.111>

CRYSTAL STRUCTURE OF COMPOUND $Tb_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}(x \approx 2)$ **L. Fedyna¹, A. Fedorchuk², M. Fedyna^{3*}**¹ *Lviv Institute of Economics and Tourism,
Mentsynskoho Str., 8, 79007 Lviv, Ukraine;*² *S. Z. Gzhytskyj Lviv National University of Veterinary Medicine and
Biotechnologies, Pekarska Str., 50, 79010 Lviv, Ukraine;*³ *National University of Forest and Wood Technology of Ukraine,
Chuprynky Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine
e-mail: fmf@ua.fm*

The crystal structure of ternary antimonide $Tb_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}(x \approx 2)$ was determined by X-ray powder diffraction (Huber G670 Imaging Plate Guinier camera, $CuK\alpha_1$ -radiation): structure type $Dy_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}(x \approx 2)$, space group $F-43m$, Pearson symbol $cF272$; $a = 16.63864(9) \text{ \AA}$; $V = 4606.31(8) \text{ \AA}^3$; $Z=8$; $R_I = 0.0680$; $R_P = 0.1246$). The values of interatomic distances are well correlated with the sum of atomic radii of components. The biggest reduction of interatomic distances was detected between Sb–Cu atoms (~4–12 %), Sb–Tb atoms (~4–6 %) and Sb–Sb atoms (~2 %). Such values are characteristic for intermetallic compounds.

Coordination polyhedra of Tb atoms are eighteenvertexes, of Sb 1 and 2 atoms – cubooctahedra, of Sb 3 and 5 atoms – icosahedra, of Sb 4 atoms – ninevertexes; of Cu 1 and 3 atoms – deformed icosahedra, of Cu 4 atoms – tenvertexes, of Cu 2 atoms – elevenvertexes derived from icosahedra.

The composition of statistical mixtures of atoms in the isostructural antimonides $R_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}(x \approx 2)$ ($R = Tb, Dy, Tm$) was analyzed. The evolution of cubic face-centered structures due to the density of space filling based on the nearest coordination environment of atoms in the high-symmetric Wyckoff positions was considered.

The frame of the structure of compound $Tb_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}(x \approx 2)$ is formed by closepacked polyhedra around the Terbium atoms in the crystallographic position 24 (*g*) $(0,0053(1) \frac{1}{4} \frac{1}{4})$, which is slightly displaced from 24 (*d*) $(0 \frac{1}{4} \frac{1}{4})$. The space between them is filled by cubooctahedra around the Sb1 and Sb2 atoms in positions 4 (*a*) $(0 \ 0 \ 0)$ and 4 (*b*) $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$ and by empty cubes around position 8 (*c*) $(\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4})$. It is possible to highlight some compounds among the cubic face-centered (*F*) structures (YPd_7B_2 , Yb_7Se_8 , $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ (ST $Cr_{23}C_6$), $Tm_6Cu_{15,6}Al_{7,4}$ (ST $Mg_6Cu_{16}Si_7$), $Sc_{11}Ir_4$, $Ca_{11}Ga_7$), in which tetrahedra, octahedra, cube or cubooctahedra are formed around these crystallographic positions 4 (*a*), 4 (*b*), 8 (*c*) and 24 (*d*).

Keywords: terbium, copper, antimony, X-ray powder diffraction, ternary compound, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 1.11.2018
Прийнята до друку 23.01.2019