

УДК 748.736.4

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕРНАРНОГО МОНОАЛЮМІНІДУ НЕОДИМУ ТА КУПРУМУ

Л. Федина¹, А. Федорчук², Б. Стельмахович³, М. Федина^{4*}

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;

³Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

⁴Національний лісотехнічний університет України,
вул. Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна
e-mail: fmf@ua.fm

Рентгенівським дифракційним методом порошку (Huber G670 Imaging Plate Guinier camera, $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання) досліджено кристалічну структуру тернарної сполуки NdCuAl (структурний тип ZrNiAl , символ Пірсона $hP9$, просторова група $P-62m$, $a = 7,16752(4)$, $c = 4,12089(4)$ Å, $V = 183,341(1)$ Å³, $R_f = 0,065$, $R_p = 0,088$). Розглянуто особливості кристалічних структур сполук еквіатомного складу в системах $R\text{-Cu-X}$ (X – елемент III А групи періодичної системи хімічних елементів) та інтерметалідів на розрізі 33,3 ат. % в системі Nd-Cu-Al при 770 К. Проаналізовано взаємозв'язок структур дослідженої та споріднених сполук згідно з координацією найменш електронегативного атома.

Ключові слова: Неодим, Купрум, Алюміній, рентгенівський метод порошку, тернарна сполука, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.053>

Сполуки еквіатомного складу утворюються у більшості потрійних систем $R\text{-Cu-X}$, де X – елемент III А групи періодичної системи, однак часто кристалізуються у різних, хоча й близькоспоріднених структурних типах (СТ). У літературі немає відомостей про тернарні бориди Купруму та РЗМ, алюмініди утворюються зі всіма РЗМ і кристалізуються у структурному типі ZrNiAl [1]. Автори праці [2] під час синтезу під високим тиском одержали інтерметаліди зі структурою MgCu_2 . Склад тернарних галідів зміщений у сторону більшого вмісту X -компонента (в системі Nd-Cu-Ga знайдено сполуку $\text{NdCu}_{0,2}\text{Ga}_{1,2}$ зі структурою типу KHg_2 [3]), тернарні індици RCuIn , як й алюмініди, знайдені зі всіма РЗМ, належать до структурного типу ZrNiAl [4], тоді як відомі тернарні сполуки еквіатомного складу Гадолінію, Диспрозію, Гольмію, Ербію, Тербію з Купрумом та Талієм – до структурного типу CaIn_2 [5].

Уперше сполуку NdCuAl (СТ ZrNiAl, $a = 7,17$, $c = 4,12$ Å) знайдено під час систематичного дослідження взаємодії компонентів у системі Nd–Cu–Al [6], однак автори навели лише результати першого етапу структурного дослідження. Тернарний алюмінід NdCuAl утворюється на ізоконцентраті 33,3 ат. % Nd й обмежений бінарними сполуками NdAl₂ (СТ MgCu₂, просторова група (ПГ) *Fd-3m*, символ Пірсона (СП) *cF24*[7]) та NdCu₂ (СТ KHg₂, ПГ *Imma*, СП *oI12* [8]).

Сплави масою 1 г з області Nd₃₃Cu₂₀₋₄₀Al₄₇₋₂₇ одержано в електродуговій печі з вольфрамовим невитрачуванним електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону з металів високої чистоти: неодиму НМ-2 (99,72 мас. % Nd), 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 без розбивання ампул.

Рентгенівський фазовий аналіз виконано за дифрактограмами порошку, отриманими на дифрактометрі ДРОН-3М (Cu K α -випромінювання, $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, крок сканування $0,05^\circ$, час сканування в точці 10 с). Кристалічну структуру синтезованої сполуки досліджено рентгенівським методом полікристала за масивом дифракційних даних однофазного зразка складу Nd_{33,3}Cu_{33,3}Al_{33,4}, одержаним на дифрактометрі Guinier Huber G 670 за методом Гіньє на проходження (CuK α_1 -випромінювання). Профільні і структурні параметри уточнено методом Рітвельда – порівнянням теоретично розрахованих профілів дифрактограм з експериментальними. Усі розрахунки проведено з використанням комплексу програм WinCSD [9].

Унаслідок уточнення структурних параметрів підтверджено належність структури тернарної сполуки NdCuAl до структурного типу ZrNiAl, який є впорядкованою надструктурою до СТ Fe₂P. Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми сполуки NdCuAl 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 – у табл. 3, тоді як елементарну комірку та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки NdCuAl – на рис. 2.

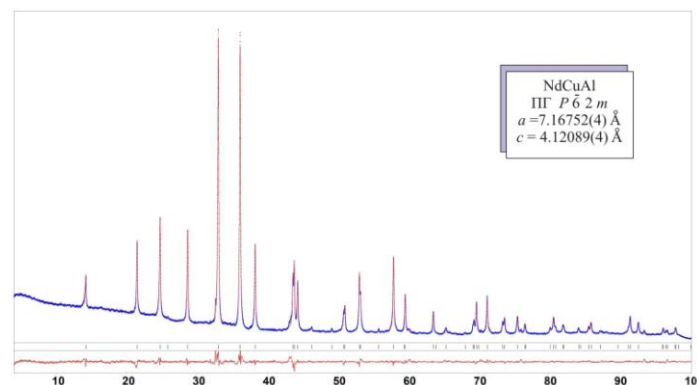


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницєва (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми зразка Nd_{33,3}Cu_{33,3}Al_{33,4} (CuK α_1 -випромінювання)
Fig. 1. Experimental (dots), calculated (continuous line) and difference (continuous line at the bottom of the figure) diffractograms of the sample Nd_{33,3}Cu_{33,3}Al_{33,4} (CuK α_1 -radiation)

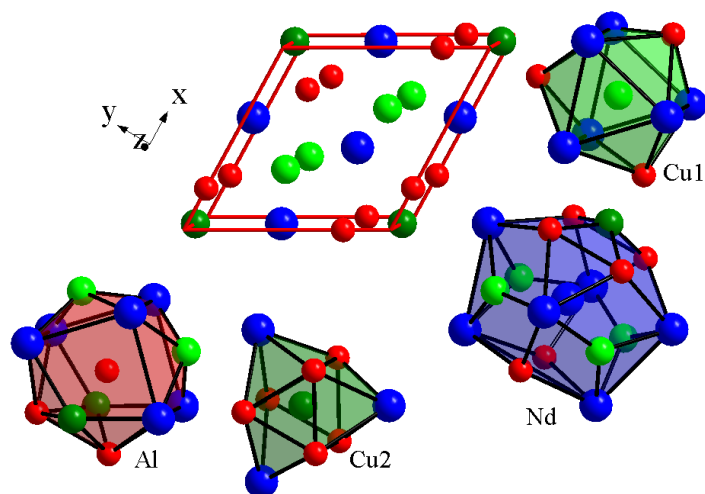


Рис. 2. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки NdCuAl

Fig. 2. Unit cell and coordination polyhedra of the atoms in the structure of NdCuAl

Таблиця 1

Умови проведення експерименту та результати уточнення структури сполуки NdCuAl

Table 1

Experimental details and structure refinement results of the compound NdCuAl

Склад зразка	Nd _{33,3} Cu _{33,3} Al _{33,4}
Склад сполуки	NdCuAl
Структурний тип	ZrNiAl
Просторова група	<i>P</i> -62 <i>m</i>
Символ Пірсона	<i>hP</i> 9
Параметри комірки <i>a</i> , Å	7,16752(4)
<i>c</i> , Å	4,12089(4)
Об'єм комірки <i>V</i> , Å ³	183,341(1)
Густина <i>D</i> _{розрах.} , г·см ⁻³	6,3782(2)
Дифрактометр	Huber G 670
Випромінювання	Cu Kα ₁ , λ = 1,540562 Å
Крок (град.), час (с) сканування	0,025, 20
2θ _{макс.} , sinθ _{макс.} /λ	100,0 0,500
Скалярний чинник	0,05761(1)
Функції профілю (<i>u</i> , <i>v</i> , <i>w</i>)	0,03929, -0,01352, 0,02569
Фактори достовірності: <i>R</i> ₁ ; <i>R</i> _p	0,065; 0,088

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри зміщень атомів у структурі сполуки NdCuAl

Table 2

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters in the structure of NdCuAl

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{ізо} , Å ²
Nd	3 <i>g</i>	0,58319(4)	0	1/2	1,18(1)
Al	3 <i>f</i>	0,2264(3)	0	0	1,99(4)
Cu1	2 <i>d</i>	1/3	2/3	0	1,49(3)
Cu2	1 <i>a</i>	0	0	1/2	1,73(3)

Значення міжатомних віддалей добре корелюють сумам атомних радіусів компонентів ($r_{Nd} = 1,821 \text{ \AA}$, $r_{Cu} = 1,278 \text{ \AA}$ та $r_{Al} = 1,431 \text{ \AA}$) [10]) (табл. 3). Найбільше скорочення міжатомних віддалей виявлено між атомами Nd–Cu (~4 %) та Al–Cu (~3 %), що є в межах скорочень, характерних для інтерметалічних сполук.

Таблиця 3

Міжатомні віддалі δ , скорочення міжатомних віддалей $\Delta\delta$ та координаційні числа атомів у структурі сполуку NdCuAl

Table 3

Interatomic distances δ and its reduction $\Delta\delta$, and coordination numbers of the atoms in the structure of NdCuAl

Атоми	δ , Å	* $\Delta\delta$, %	КЧ	Атоми	δ , Å	$\Delta\delta$, %	КЧ
Nd–	– 4Cu1	2,981(1)	–3,84	Al–	– 2Cu2	2,633(1)	–2,84
	– 1Cu2	2,985(1)	–3,71		– 2Cu1	2,839(1)	4,76
	– 2Al	3,273(1)	0,71		– 2Al	2,840(2)	–0,70
	– 4Al	3,309(1)	1,82		– 2Nd	3,273(1)	0,71
	– 2Nd	3,731(1)	2,50		– 4Nd	3,309(1)	1,82
	– 2Nd	4,121(1)	13,21				
Cu1–	– 3Al	2,839(1)	4,76	Cu2–	– 6Al	2,633(1)	–2,84
	– 6Nd	2,981(1)	–3,84		– 3Nd	2,985(1)	–3,71

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

Структури всіх трьох сполук у системі Nd–Cu–Al на розрізі 33,3 ат. % РЗМ близькоспоріднені та характеризуються шаруватою будовою, однак якщо в бінарних сполуках NdAl₂ і NdCu₂ утворюються гексагональні кільця різного ступеня деформації, то в тернарній NdCuAl – пентагональні (рис. 3). При цьому відстань між шарами з атомів Неодиму значно зростає. Така аномальна зміна каркасу з атомів елементів X- та M-компонентів може бути пояснена з точки зору найближчого координаційного оточення (НКО) найменш електронегативних атомів – атомів Неодиму (у структурі тернарної сполуки вони центрують базові грані пентагональної призми).

Координаційні многогранники для атомів Nd – пентагональні призми з усіма центрованими гранями, для атомів Cu1 та Cu2 – тригональні призми з трьома додатковими атомами навпроти бокових граней, а для атомів Al – деформовані кубооктаедри (рис. 2).

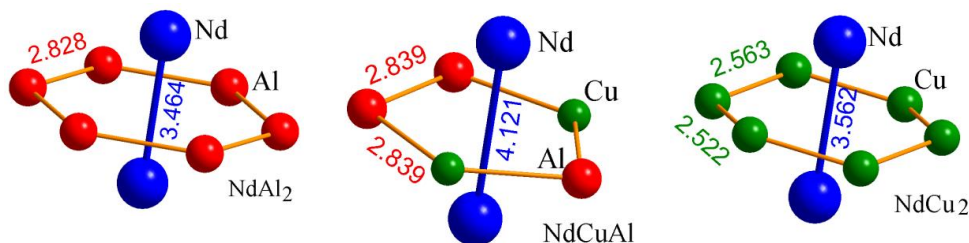


Рис. 3. Укладання плоских сіток з атомів X- та M-компонентів у структурах сполук NdAl₂, NdCuAl та NdCu₂

Fig. 3. Flat nets packing of the X- and M-components atoms in the structures of NdAl₂, NdCuAl and NdCu₂

У структурі сполуки NdCuAl навколо атома Неодиму можна виділити найближчий координаційний поліедр у формі пентагональної призми з одним додатковим атомом, що вирізняє цю структуру серед інших тернарних алюмінідів, для яких навколо атомів РЗМ насамперед формуються гексагональні призми різного ступеня деформованості та з різною кількістю додаткових атомів. Серед структур тернарних сполук у системах $R-Cu-X$, де X – елемент III А групи періодичної системи, можна знайти ряд споріднених структур з подібним координаційним оточенням навколо атома з найменшою електронегативністю (атоми РЗМ) [11]. Пентагональні призми, зрощені боковими гранями, можна виділити у структурі тернарного індіду Nd_2Cu_2In (СТ Mo_2FeB_2 , КЧ=10) [4] (рис. 4), для інтерметалідів еквіатомного складу $RCuX$ ($X = Al, In$) зі структурою типу $ZrNiAl$ навколо атомів R -компонента формуються пентагональні призми з одним додатковим атомом навпроти бокової грані (КЧ=11). НКО атомів R -компонента у структурах сполук $RCuIn_4$ (СТ $YNiAl_4$, КЧ=15) [4] відображає правильні пентагональні призми зі всіма центрованими боковими гранями.

Поліедр навколо атомів Y_2 у структурі сполуки $Y_3Cu_3Ga_7$ містить шість додаткових атомів – чотири навпроти бокових граней пентагональних призм та два навпроти бічних ребер (рис. 4) [12]. Найближче координаційне оточення навколо атомів Скандію у структурі сполуки $ScCu_{3,7}Ga_{2,3}$ (СТ $YbCd_6$, КЧ=16) [13] та Лютецію у $LuCu_{3,4}Ga_{2,6}$ (СТ YCd_6 , КЧ=17) [14] відрізняється однією нецентрованою базовою гранню у першій та всіма центрованими боковими і базовими гранями у другій структурі, відповідно.

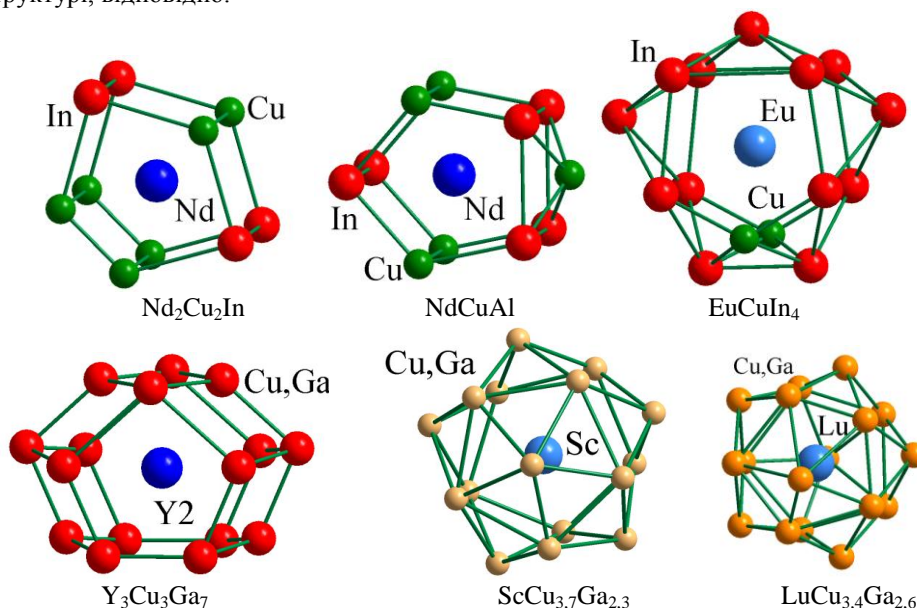


Рис. 4. Найближче координаційне оточення навколо атомів РЗМ у структурах сполук Nd_2Cu_2In , $NdCuAl$, $EuCuIn_4$, $Y_3Cu_3Ga_7$, $ScCu_{3,7}Ga_{2,3}$ та $LuCu_{3,4}Ga_{2,6}$

Fig. 4. The nearest coordination environment around R -atoms in the structures of Nd_2Cu_2In , $EuCuIn_4$, $Y_3Cu_3Ga_7$, $ScCu_{3,7}Ga_{2,3}$ and $LuCu_{3,4}Ga_{2,6}$

1. *Javorsky P., Havela L., Sechovsky V., Michor H., Jurek K.* Magnetic behaviour of $RCuAl$ compounds // *J. Alloys Compd.* 1998. Vol. 264. P. 38–42. DOI: [doi.org/10.1016/s0925-8388\(97\)00198-9](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(97)00198-9)
2. *Tsvyashchenko A. V., Fomicheva L. N.* High-pressure synthesis and structural studies of rare earth (R) compounds $RCuAl$ // *J. Less-Common Met.* 1987. Vol. 134. P. L13–L15. DOI: [doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90568-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90568-6)
3. *Markiv V., Belyavina N., Zhunkovskaya T.* X-ray structural investigation of the samples of Y-Cu-Ga system and RCu_2-RGa_2 sections // *Dop. AN USSR. Ser. A.* 1982. No. 2. P. 84–88 (in Ukrainian).
4. *Kalychak Y. M., Zaremba V. I.* Rare earth- transition metal – indides / in “Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earth” // Ed. by Gschneidner Jr. K. A., Bünzli J.-C. G. and Pecharsky V. K. 2005. Vol. 34. Chap. 218. 133 p. DOI: [doi.org/10.1016/S0168-1273\(04\)34001-8](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(04)34001-8)
5. *Mazzone D., Rossi D., Marazza R., Ferro R.* A contribution to the crystal chemistry of ternary 1:1:1 alloys: $RAgSn$ and $RCuTl$ compounds (R = rare earth) // *J. Less-Common Met.* 1981. Vol. 80. P. P47–P52. DOI: [doi.org/10.1016/0022-5088\(81\)90100-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(81)90100-4)
6. *Zarechnyuk O, Rykhal' R, Shtoiko M.* Ternary system neodymium -copper- aluminum in the range 0-33.3 at. % of Nd // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 1974. Vol. 27. P. 24–26 (in Ukrainian).
7. *Borzone G., Cardinale A. M., Cacciamani G., Ferro R.* On the Thermochemistry of the Nd–Al Alloys // *Z. Metallkunde.* 1993. Vol. 84. P. 635–640.
8. *Storm A. R., Benson K. E.* Lanthanide-copper intermetallic compounds having the $CeCu_2$ and AlB_2 structures // *Acta Crystallogr.* 1963. Vol. 16. P. 701–702. DOI: doi.org/10.1107/S0365110X6300181X
9. *Akselrud L., Grin. Yu.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr.* 2014. Vol. 47. P. 803–805. DOI: doi.org/10.1107/S1600576714001058
10. *Emsley J.* *Die Elemente.* Berlin-New-York, 1994. 247 p.
11. *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).
12. *Belyavina N., Markiv V., Mathieu M., Nakonechna O.* $BaAl_4$ -type structure derivatives in the Ga-rich part of the Y–Cu–Ga system // *J. Alloys Compd.* 2012. Vol. 523. P. 114–119. DOI: doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.01.113
13. *Markiv V., Belyavina N.* New representatives of the structure types $YbCd_6$ i $MgCuAl_2$ // *Dop. AN USSR. Ser. B.* 1983. No. 12. P. 30–33 (in Ukrainian).
14. *Markiv V., Shevchenko I., Belyavina N.* Phase equilibria and crystal structures of compounds in Lu–Cu–Ga system // *Izv. AN SSSR. Met.* 1989. No. 2. P. 204–207 (in Russian).

CRYSTAL STRUCTURE OF NEODYMIUM AND COPPERTERNARY MONOALUMINIDE

L. Fedyna¹, A. Fedorchuk², B. Stelmakhovych³, M. Fedyna^{4*}

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 Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;

⁴ National Forestry and Wood Technology University of Ukraine,
Chuprynky Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine
e-mail: fmf@ua.fm

The crystal structure of NdCuAl ternary aluminide has been determined by using X-ray powder diffraction data (Huber G670 Imaging Plate Guinier camera, CuK α_1 -radiation): structure type ZrNiAl, space group *P*-62*m*, Pearson symbol *hP*9, *a* = 7.16752(4), *c* = 4.12089(4) Å, *V* = 183.341(1) Å³, *R*_{*I*} = 0.065, *R*_{*P*} = 0.088. The values of interatomic distances are well correlated with the sum of atomic radii of the components. The biggest reductions of interatomic distances were detected between Nd and Cu atoms (~4 %), and Al and Cu atoms (~3 %). Such reduction values are characteristic for intermetallic compounds.

Coordination polyhedra of Nd atoms are pentagonal prisms with all centered faces; the polyhedra of Cu1 and Cu2 atoms are trigonal prisms with three additional atoms opposite the side faces; and the polyhedra of Al atoms are deformed cubooctahedra.

The peculiarities of crystal structures of equimolar compounds in *R*-Cu-*X* systems and related intermetallics with 33.3 at. % of Nd at 770 K have been analyzed. Ternary borides *RCuB* are not formed, whereas ternary aluminides and indides of rare-earth metals and copper with the equimolar composition are crystallized with ZrNiAl type structure. The compositions of ternary gallides with KHg₂ or CaIn₂ structure types are shifted toward higher contents of the *X*-component. *RCuTi* (*R* = Gd, Dy, Ho, Er, Tb) ternary compounds belong to CaIn₂-type structure.

Flat hexagonal rings of varying deformation degree are formed in the structures of NdAl₂ and NdCu₂ binary compounds, whereas the pentagonal rings are realized in the structure of NdCuAl. The correlation between structures of investigated and related compounds according to coordination of the least electronegative atom is analyzed. Pentagonal prisms of varying deformation degree and with different number of additional atoms form the nearest coordination environment around *R*-atoms in the structures of Nd₂Cu₂In (without additional atoms), NdCuAl (one additional atom), EuCuIn₄ (5 additional atom), Y₃Cu₃Ga₇ (6 additional atom), ScCu_{3.7}Ga_{2.3} (6 additional atom), and LuCu_{3.4}Ga_{2.6} (7 additional atom).

Keywords: neodymium, copper, aluminium, X-ray powder diffraction, ternary compound, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 26.10.2017
Прийнята до друку 11.04.2018