

УДК 548.736.4

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕРНАРНОЇ ФАЗИ $\text{ErAl}_{2,88}\text{Sn}_{0,12}$

Я. Токайчук*, Ю. Козак, Р. Гладішевський

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

Синтезовано тернарну фазу $\text{ErAl}_{2,88}\text{Sn}_{0,12}$ (уточнений склад $\text{ErAl}_{2,879(4)}\text{Sn}_{0,121(4)}$) і методом рентгенівської порошкової дифракції визначено її кристалічну структуру: структурний тип HoAl_3 , символ Пірсона $hR60$, просторова група $R\bar{3}m$, $a = 6,0678(3)$, $c = 35,8620(16)$ Å, $R_B = 0,0332$). Структура характеризується неупорядкованим розміщенням атомів р-елементів. Структурний тип HoAl_3 відноситься до родини структур з найщільнішими упаковками атомів і побудований з 15-ти моноатомних шарів з трикутними сітками, зрощених уздовж кристалографічного напрямку $[001]$ у послідовності $(hchcc)_3$. Координаційними многогранниками атомів є кубооктаедри та антикубооктаедри.

Ключові слова: ербій, алюміній, олово, тернарна фаза, рентгенівська порошкова дифракція, кристалічна структура, найщільніші упаковки атомів.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6601.041>

1. Вступ

Про дослідження діаграми стану потрійної системи Er-Al-Sn і кристалічної структури тернарних фаз у літературі відомостей немає. У споріднених потрійних системах $R\text{-Al-Sn}$ (R – рідкісноземельні метали) встановлено існування 11-ти тернарних фаз, кристалічні структури яких належать до восьми структурних типів [1]. Зокрема, у системах Ce-Al-Sn та Yb-Al-Sn на ізоконцентрах 25 ат. % R існують тверді розчини заміщення на основі триалюмінідів рідкісноземельних металів: $\text{CeAl}_{3-2,7}\text{Sn}_{0-0,3}$ зі структурою типу (СТ) Mg_3Cd (символ Пірсона (СП) $hP8$, просторова група (ПГ) $P6_3/mmc$, $a = 6,547\text{--}6,576$, $c = 4,608\text{--}4,665$ Å) при 800°C [2] та $\text{YbAl}_{3-2,5}\text{Sn}_{0-0,5}$ (СТ Cu_3Au , СП $cP4$, ПГ $Pm\bar{3}m$, $a = 4,203\text{--}4,291$ Å) при 650°C [3]. У системі Dy-Al-Sn при 600°C на ізоконцентраті 25 ат. % Dy за невеликого вмісту Sn знайдено нову тернарну сполуку $\text{DyAl}_{2,92}\text{Sn}_{0,08}$ (СТ HoAl_3 , СП $hR60$, ПГ $R\bar{3}m$, $a = 6,0972$, $c = 35,950$ Å) [4], яка, можливо, відповідає стабілізованому при 600°C твердого розчину на основі високотемпературної модифікації бінарної сполуки DyAl_3 (СТ HoAl_3). Варто зазначити, що при 600°C стабільним є триалюмінід диспрозію зі структурою типу TiNi_3 (СП $hP16$, ПГ $P6_3/mmc$) [5]. Згадані структурні типи, Mg_3Cd , Cu_3Au , HoAl_3 , TiNi_3 , належать до найщільніших упаковок атомів і відрізняються кількістю шарів у кубічній (c) і гексагональній (h) укладці і порядком їхнього зрощення. Бінарні і тернарні фази зі структурами найщільніших упаковок атомів також існують у споріднених потрійних системах $R\text{-Ga-Sn}$ [1, 6].

Метою цієї праці є визначення кристалічної структури тернарної фази $\text{ErAl}_{2,88}\text{Sn}_{0,12}$, що існує за невеликого вмісту Sn (3 ат.%) на ізоконцентраті 25 ат. % Er у системі Er-Al-Sn при 600°C .

За цієї температури, згідно з діаграмою стану подвійної системи Er–Al [5], стабільною є бінарна сполука ErAl_3 зі структурою типу Cu_3Au (СП *cP4*, ПГ *Pm-3m*, $a = 4,216 \text{ \AA}$) [7]. Крім неї, у праці [8] повідомлено про існування низькотемпературної модифікації алюмініду ErAl_3 зі структурою типу HoAl_3 (СП *hR60*, ПГ *R-3m*, $a = 6,025$, $c = 35,675 \text{ \AA}$).

2. Матеріали та методика експерименту

Сплав вихідного складу $\text{Er}_{25}\text{Al}_{72}\text{Sn}_3$ (в ат. %) масою 1 г синтезували сплавленням шихти вихідних простих речовин (вміст основного компонента (мас. %): $\text{Er} \geq 99,9$, $\text{Al} \geq 99,99$, $\text{Sn} \geq 99,9$) в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з використанням вольфрамового електрода. Синтез проводили в атмосфері очищеного аргону під тиском 1,0 атм (як гетер використовували пористий титан). Для досягнення однорідності сплав переплавляли двічі. Сплав гомогенізували у вакуумованій кварцовій ампулі та за 600°C впродовж 720 год у муфельній електропечі VULKAN A-550 з подальшим гартуванням у холодній воді без розбивання ампули. Втрата маси під час синтезу сплаву становила до 0,5 %. Відповідність складу синтезованого сплаву вихідному складу підтвердили рентгенівським флуоресцентним спектральним аналізом на аналізаторі ElvaX Pro. Масив порошкових дифракційних даних отримали за кімнатної температури на дифрактометрі STOE Stadi P (проміння $\text{Cu K}\alpha_1$, інтервал кутів $6^\circ \leq 2\theta \leq 109,420^\circ$, крок сканування $0,015^\circ$). Рентгенівський фазовий аналіз виконали порівнянням експериментальної дифрактограми синтезованого зразка з розрахованими дифрактограмами простих речовин, бінарних і тернарних сполук системи Er–Al–Sn за допомогою пакета програм STOE WinXPow [9]. Зразок був однофазним, а розташування та інтенсивності експериментальних дифракційних відбиттів вказали на реалізацію структурного типу HoAl_3 , притаманного для низькотемпературної модифікації бінарного алюмініду ErAl_3 . Уточнення параметрів дифракційного профілю і кристалічної структури тернарної фази виконали методом Рітвельда за допомогою пакета програм FullProf Suite [10]. Для уточнення кристалографічних параметрів фази $\text{ErAl}_{2,88}\text{Sn}_{0,12}$ за початкову модель взяли координати атомів у структурі сполуки HoAl_3 [11]. Загалом уточнили 26 параметрів профілю і структури: фактор шкали, поправку на товщину зразка, два параметри елементарної комірки, три параметри форми піків (функція профілю псевдо-Войт), параметр змішування, два параметри асиметрії піків, шість координат атомів, три коефіцієнти заповнення кристалографічних позицій, шість ізотропних параметрів зміщення атомів і параметр переважаючої орієнтації. Фон уточнено за допомогою поліномної функції із застосуванням алгоритму фільтрування Фур'є. Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури фази $\text{ErAl}_{2,88}\text{Sn}_{0,12}$ наведено у табл. 1, експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми зразка $\text{Er}_{25}\text{Al}_{70}\text{Sn}_5$ зображено на рис. 1.

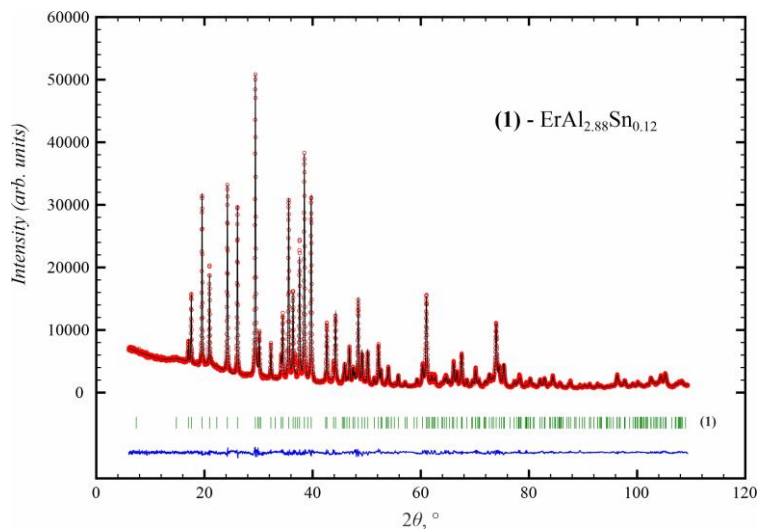


Рис. 1. Експериментальна (кружки), розрахована (лінія) та різницєва між експериментальною та розрахованою (знизу) дифрактограми зразка $\text{Er}_{25}\text{Al}_{72}\text{Sn}_3$ (проміння $\text{Cu K}\alpha_1$).

Вертикальні риски вказують на положення відбиттів тернарної фази $\text{ErAl}_{2.88}\text{Sn}_{0.12}$

Fig. 1. Experimental (circles), calculated (line) and difference between experimental and calculated (bottom) X-ray powder diffraction patterns of the sample $\text{Er}_{25}\text{Al}_{72}\text{Sn}_3$ ($\text{Cu K}\alpha_1$ radiation).

Vertical bars indicate the positions of reflections for the ternary phase $\text{ErAl}_{2.88}\text{Sn}_{0.12}$

Таблиця 1

Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури тернарної фази $\text{ErAl}_{2.88}\text{Sn}_{0.12}$

Table 2

Experimental conditions and results of the refinement of the crystal structures of the ternary phase $\text{ErAl}_{2.88}\text{Sn}_{0.12}$

Уточнений склад фази	$\text{ErAl}_{2.879(4)}\text{Sn}_{0.121(4)}$
Структурний тип	HoAl_3
Символ Пірсона	$hR60$
Просторова група	$R\bar{3}m$
Параметри елементарної комірки: $a, c, \text{\AA}$	6,0678(3), 35,8620(16)
Об'єм комірки $V, \text{\AA}^3$	1 143,48(8)
Кількість формульних одиниць Z	15
Густина $D_X, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	5,647
Параметр текстури $G / [\text{напрям}]$	0,816(2) / [110]
Параметри профілю: U, V, W	0,111(5), 0,021(4), 0,0104(8)
Параметр змішування η	0,785(6)
Параметри асиметрії: $P1, P2$	0,032(3), 0,0048(7)
Фактори розбіжності: R_B, R_F R_p, R_{wp}, χ^2	0,0332, 0,0342 0,0464, 0,0686, 1,2

3. Результати досліджень та їх обговорення

Кристалічна структура тернарної фази $\text{ErAl}_{2,88}\text{Sn}_{0,12}$ належить до структурного типу HoAl_3 (СП $hR60$, ПГ $R-3m$) і характеризується неупорядкуванням атомів Al і Sn у трьох незалежних правильних системах точок (ПСТ). Координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі $\text{ErAl}_{2,879(4)}\text{Sn}_{0,121(4)}$ наведено у табл. 2. Атоми Er займають три ПСТ, а атоми p -елементів утворюють статистичні суміші у трьох інших положеннях. Ромбоєдрична комірка вміщує 15 формульних одиниць (60 атомів). Вміст елементарної комірки і координаційні многогранники атомів у структурі $\text{ErAl}_{2,88}\text{Sn}_{0,12}$ зображено на рис. 2. Атоми положень Er1, Er3, M1 і M3 характеризуються кубооктаєдричним оточенням, тоді як навколо положень Er2 і M2 утворюються антикубооктаєдри. Міжатомні віддалі, координаційні числа та координаційні многогранники атомів у структурі $\text{ErAl}_{2,88}\text{Sn}_{0,12}$ наведено у табл. 3. Значення міжатомних віддалей у межах координаційних многогранників атомів ($\delta_{\text{Er-M}} = 2,9609(9) - 3,076(3) \text{ \AA}$, $\delta_{\text{M-M}} = 2,761(3) - 3,068(3) \text{ \AA}$) відповідають сумам атомних радіусів Er ($r = 1,80 \text{ \AA}$), Al ($r = 1,43 \text{ \AA}$) і Sn ($r = 1,62 \text{ \AA}$) [12], що може свідчити про домінування металічного типу зв'язку.

Таблиця 2
Координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі $\text{ErAl}_{2,879(4)}\text{Sn}_{0,121(4)}$

Table 2
Atom coordinates, site occupancies, and isotropic displacement parameters in the structure of $\text{ErAl}_{2,879(4)}\text{Sn}_{0,121(4)}$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{ \AA}^2$
Er1	6c	0	0	0,13120(3)	0,60(4)
Er2	6c	0	0	0,39990(3)	0,63(4)
Er2	3a	0	0	0	0,54(5)
M1 ²	18h	0,5019(3)	0,4981(3)	0,13320(11)	1,08(7)
M2 ¹	18h	0,4850(3)	0,5150(3)	0,40057(10)	0,98(7)
M3 ³	9e	1/2	0	0	1,02(6)

¹ M1 = 0,946(2)Al + 0,054(2)Sn; ² M2 = 0,964(2)Al + 0,036(2)Sn;

³ M3 = 0,979(2)Al + 0,021(2)Sn.

Тернарну фазу $\text{ErAl}_{2,88}\text{Sn}_{0,12}$, яка існує за 600°C , можна розглядати як частину твердого розчину заміщення на основі низькотемпературної модифікації бінарного алюмініду ErAl_3 (СТ HoAl_3), стабілізованого атомами Sn. У структурі $\text{ErAl}_{2,88}\text{Sn}_{0,12}$ атоми Sn статистично заміщують атоми Al в усіх трьох положеннях (дві ПСТ 18h і ПСТ 9e). Таке заміщення атомів приводить до збільшення параметрів та об'єму елементарної комірки ($a = 6,025$, $c = 35,675 \text{ \AA}$, $V = 1\,121,52 \text{ \AA}^3$ для ErAl_3 [8]; $a = 6,0678$, $c = 35,8620 \text{ \AA}$, $V = 1\,143,48 \text{ \AA}^3$ для $\text{ErAl}_{2,88}\text{Sn}_{0,12}$). Заміщення атомів Al на атоми Sn у сполуці ErAl_3 приводить до реалізації структури з меншою реальною щільністю упаковки (компактністю структури – співвідношення $V_{\text{атомів}}/V_{\text{комірки}}$): 81,7 % – для ErAl_3 (СТ Cu_3Au) і 81,0 % – для $\text{ErAl}_{2,88}\text{Sn}_{0,12}$ (СТ HoAl_3).

Таблиця 3
Міжатомні віддалі (δ), координаційні числа (КЧ) та координаційні многогранники (КМ) атомів у структурі $\text{ErAl}_{2,88}\text{Sn}_{0,12}$

Table 3

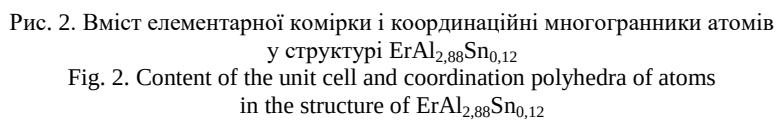
Interatomic distances, coordination numbers and coordination polyhedra of atoms in the structure of $\text{ErAl}_{2,88}\text{Sn}_{0,12}$

Атоми	δ , Å	КЧ	КМ
Er1 – 3 M2 – 3 M1 – 6 M1	2,984(3) 3,018(4) 3,035(2)	12	<u>кубооктаедр</u> <u>Er1M₁₂</u>
Er2 – 3 M3 – 3 M1 – 6 M2	2,9609(9) 2,975(4) 3,038(2)	12	<u>антикубооктаедр</u> <u>Er2M₁₂</u>
Er3 – 6 M3 – 6 M2	3,0339(2) 3,076(3)	12	<u>кубооктаедр</u> <u>Er3M₁₂</u>
M1 ¹ – 2 M2 – 1 Er2 – 2 M1 – 2 M1 – 1 Er1 – 2 Er1 – 2 M1	2,894(5) 2,975(4) 2,983(5) 2,999(3) 3,018(4) 3,035(2) 3,068(3)	12	<u>кубооктаедр</u> <u>M1Er₄M₈</u>
M2 ² – 2 M2 – 2 M1 – 2 M3 – 1 Er1 – 2 Er2 – 1 Er3	2,761(3) 2,894(5) 2,938(3) 2,984(3) 3,038(2) 3,076(3)	12	<u>антикубооктаедр</u> <u>M2Er₄M₈</u>
M3 ³ – 4 M2 – 2 Er2 – 4 M3 – 2 Er3	2,938(3) 2,9609(9) 3,0339(2) 3,0339(2)	12	<u>кубооктаедр</u> <u>M3Er₄M₈</u>

¹ M1 = 0,964(2)Al + 0,036(2)Sn; ² M2 = 0,946(2)Al + 0,054(2)Sn;

³ M3 = 0,979(2)Al + 0,021(2)Sn.

Структурні типи Cu_3Au і HoAl_3 , до яких належать кристалічні структури бінарної сполуки ErAl_3 і тернарної фази $\text{ErAl}_{2,88}\text{Sn}_{0,12}$, є близькоспорідненими: обидва належать до найщільніших упаковок атомів і відрізняються за кількістю шарів у кубічній (с) і гексагональній (h) укладці, а також послідовністю їхнього зрощення. Кристалічну структуру фази $\text{ErAl}_{2,88}\text{Sn}_{0,12}$ побудовано з 15-ти моноатомних шарів з трикутними сітками вздовж потроєної гексагональної елементарної комірки, зрощених уздовж кристалографічного напрямку [001] у послідовності (hchcc)₃ (рис. 2).



1. Villars P., Cenzual K. (Eds.). Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Materials Park: ASM International (OH), Release 2023/24.
2. Corsepius S., Lenkewitz M., Stewart G. R. Ground state in CeAl_3 : a $\text{Ce}(\text{Al}_{1-x}\text{M}_x)_3$ study with $M = \text{Ga, Si, Ge and Sn}$ // J. Alloys Compd. 1997. Vol. 259. P. 29–35. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00105-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00105-9).
3. Li J. Q., Liu X. Y., Li Y., Song S. H., Liu F. S., Ao W. Q. Influence of Sn substitution on the thermoelectric properties in YbAl_3 // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 600. P. 8–12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.112>.

4. Kovalchuk T., Tokaychuk Ya., Gladyshevskii R. Crystal structure of the ternary compound $\text{DyAl}_{2.92}\text{Sn}_{0.08}$ // Book Abs. XX Int. Sem. Phys. Chem. Solids (September 12–15, 2015). Lviv, Ukraine. 2015. P. 114–115.
5. Villars P., Cenzual K., Daams J. L. C., Hulliger F., Massalski T. B., Okamoto H., Osaki K., Prince A. (Eds.). Pauling File. Binaries Edition. – Materials Park: ASM International (OH), 2002.
6. Tokaychuk Ya., Fedorchuk A. $\text{TbGa}_{2.64(4)}\text{Sn}_{0.36(4)}$ – a new close-packed structure type // J. Alloys Compd. 2012. Vol. 541. P. 23–28.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.070>.
7. Krypyakevych P. I., Zalutskii I. I. Crystal structures of the compounds ErAl_2 and ErAl_3 // Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR. 1963. P. 61–64 (in Ukrainian).
8. Buschow K. H. J., Van Vucht J. H. N. Systematic arrangement of the binary rare-earth-aluminium systems // Philips Res. Rep. 1967. Vol. 22. P. 233–245.
9. STOE WinXPow (Version 2.21). Darmstadt: Stoe & Cie, 2005.
10. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the Program *FULLPROF* // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
11. Havinga E. E. Influence of repulsive energy on structural parameters of close-packed metal structures // J. Less-Common Met. 1975. Vol. 41. P. 241–254.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(75\)90031-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(75)90031-4).
12. Gladyshevskii R. E., Pukas S. Ya. Applied Crystal Chemistry. Practicum. Tutorial. 4th Edition // Ivan Franko Lviv National university, 2022. 126 p. (in Ukrainian).

CRYSTAL STRUCTURE OF THE TERNARY PHASE $\text{ErAl}_{2.88}\text{Sn}_{0.12}$

Ya. Tokaychuk*, Yu. Kozak, R. Gladyshevskii

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
*e-mail: yaroslav.tokaychuk@lnu.edu.ua

The ternary phase $\text{ErAl}_{2.88}\text{Sn}_{0.12}$ was synthesized by arc melting from high-purity metals ($\text{Er} \geq 99.9$ mass %, $\text{Al} \geq 99.99$ mass %, $\text{Sn} \geq 99.99$ mass %), using a water-cooled copper hearth and tungsten electrode under an argon atmosphere, purified by using Ti sponges as a getter. For homogenization alloy was sealed in quartz ampoule under vacuum and annealed at 600° C for 720 h. Finally, the ampoule with the sample was quenched into cold water. The composition of the synthesized alloy was confirmed by X-ray fluorescence spectral analysis carried out on ElvaX Pro analyzer.

Crystal structure of the ternary phase $\text{ErAl}_{2.88}\text{Sn}_{0.12}$ (refined composition $\text{ErAl}_{2.879(4)}\text{Sn}_{0.121(4)}$) was determined by X-ray powder diffraction by using the pattern, collected at room temperature on the diffractometer STOE Stadi P (Cu $K\alpha_1$ -radiation, angular range $6^\circ \leq 2\theta \leq 109.420^\circ$, step 0.015°). The profile and structural parameters were refined by the Rietveld method, using the program package FullProf Suite. Structure belongs to the structure type HoAl_3 , Pearson symbol $hR60$, space group $R\bar{3}m$, $a = 6.0678(3)$, $c = 35.8620(16)$ Å, $R_B = 0.0332$) and is characterized by a disordered distribution of p -element atoms in three independent crystallographic positions. Er atoms

occupy three sites (two positions $6c$ and one position $3a$), and p -element atoms (Al and Sn) form statistical mixtures in other three positions (two $18h$ and one $9e$). Rhombohedral unit cell contains 15 formula units (60 atoms).

Calculated interatomic distances within the coordination polyhedra of atoms ($\delta_{Er-M} = 2.9609(9)–3.076(3)$ Å, $\delta_{M-M} = 2.761(3)–3.068(3)$ Å) correspond to the sum of the atomic radii of Er, Al, and Sn, which may indicate the dominance of the metallic type of bonding for $ErAl_{2.88}Sn_{0.12}$.

Structure type $HoAl_3$ belongs to the family of close-packed structures and is built of 15 monatomic layers with triangular meshes, stacked along the crystallographic direction $[001]$ in the sequence $(hchcc)_3$. Coordination polyhedra of atoms are cuboctahedra and anticuboctahedra.

Keywords: erbium, aluminum, tin, ternary phase, X-ray powder diffraction, crystal structure, close-packing of atoms.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2024

Прийнята до друку 21.01.2025