

УДК 548.736.4

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕРНАРНИХ СПОЛУК $T_2\text{AlSb}_3$ ($T = \text{Zr}, \text{Hf}$)

Д. Марискевич*, Я. Токайчук, Р. Гладішевський

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

У системах $\{\text{Zr}, \text{Hf}\}\text{--Al--Sb}$ синтезовано нові тернарні сполуки Zr_2AlSb_3 і Hf_2AlSb_3 і методом рентгенівської порошкової дифракції визначено їхню кристалічну структуру: структурний тип Zr_2CuSb_3 , символ Пірсона $tP6$, просторова група $P\text{-}4m2$ ($a = 3,91644(6)$, $c = 8,72525(13)$ Å, $R_B = 0,0324$ для Zr_2AlSb_3 і $a = 3,9021(2)$, $c = 8,6510(5)$ Å, $R_B = 0,0382$ для Hf_2AlSb_3). Структури характеризуються впорядкованим розташуванням атомів і відсутністю гомоатомних контактів у найближчому координаційному оточенні. Структурний тип Zr_2CuSb_3 належить до серії лінійних неоднорідних структур, побудованих зрощенням фрагментів структурних типів BaAl_4 (шари центрованих тетрагональних антипризм) і W (шари пустих “пів-октаєдрів”).

Ключові слова: цирконій, гафній, алюміній, стибій, тернарна сполука, рентгенівська порошкова дифракція, кристалічна структура, структура зрощення.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6601.049>

1. Вступ

Для систем $\{\text{Zr}, \text{Hf}\}\text{--Al--Sb}$ повідомлено про існування чотирьох тернарних фаз із вмістом перехідного d -металу > 50 ат. % [1]: Zr_5AlSb_3 (структурний тип (СТ) Hf_5CuSn_3 , символ Пірсона (СП) $hP18$, просторова група (ПГ) $P6_3/mcm$, $a = 8,5802$, $c = 5,8465$ Å) [2], $\text{Zr}_5\text{Al}_{2,2}\text{Sb}_{0,8}$ (СТ Mn_5Si_3 , СП $hP16$, ПГ $P6_3/mcm$, $a = 8,276$, $c = 5,694$ Å) [3], $\text{Hf}_5\text{Al}_{2,3}\text{Sb}_{0,7}$ (СТ Mn_5Si_3 , СП $hP16$, ПГ $P6_3/mcm$, $a = 8,1442$, $c = 5,6566$ Å) [4] і $\text{Hf}_5\text{Al}_{1,56-0,86}\text{Sb}_{1,44-2,14}$ (СТ W_5Si_3 , СП $tI32$, ПГ $I4/mcm$, $a = 10,8955\text{--}10,9296$, $c = 5,5101\text{--}5,5355$ Å) [4]. Подібні тернарні сполуки також існують у спорідненій потрійній системі Hf--Ga--Sb за 600°C [5]: Hf_5GaSb_3 (СТ Hf_5CuSn_3 , СП $hP18$, ПГ $P6_3/mcm$, $a = 8,4747$, $c = 5,7190$ Å) і $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,84-0,72}\text{Sb}_{1,16-2,28}$ (СТ Nb_5SiSn_2 , тернарний варіант СТ W_5Si_3 , СП $tI32$, ПГ $I4/mcm$, $a = 10,84972$, $c = 5,50154$ Å для складу $\text{Hf}_5\text{Ga}_{1,51}\text{Sb}_{1,49}$). Крім того, у системі Hf--Ga--Sb за 600°C існують ще дві тернарні сполуки постійного складу з меншим вмістом Hf : Hf_2GaSb_3 (СТ Zr_2CuSb_3 , СП $tP6$, ПГ $P\text{-}4m2$, $a = 3,89841$, $c = 8,62650$ Å) [5, 6] і $\text{HfGa}_{0,1}\text{Sb}_{0,9}$ (СТ FeSi , СП $cP8$, ПГ $P2_13$, $a = 5,5752$ Å) [5]. Структурний тип Zr_2CuSb_3 (СП $tP6$, ПГ $P\text{-}4m2$, $a = 3,9404$, $c = 8,6971$ Å) [7] є тернарним впорядкованим варіантом бінарного типу UAs_2 (СП $tP6$, ПГ $P4/nmm$, $a = 3,954$, $c = 8,116$ Å) [8], до якого належить кристалічна структура високотемпературної модифікації (BTM) стибіду HfSb_2 ($a = 3,916$, $c = 8,678$ Å) [9], яка не є стабільною за температури 600°C . Ga є стабілізуючим компонентом, знижуючи температуру існування структури [6].

Тернарна сполука $\text{HfGa}_{0,1}\text{Sb}_{0,9}$, можливо, є частиною твердого розчину заміщення на основі BTM бінарної сполуки HfSb зі структурою типу FeSi (СП $cP8$, ПГ $P2_13$, $a = 5,5752 \text{ \AA}$) [10], стабілізованого атомами Ga за 600° C [5].

Мета цієї праці – визначення кристалічної структури нових тернарних сполук Zr_2AlSb_3 і Hf_2AlSb_3 , існування яких встановлено під час систематичного дослідження фазових рівноваг у системах Zr-Al-Sb і Hf-Al-Sb за 600° C , відповідно. Бінарні сполуки ZrSb_2 і HfSb_2 мають по дві поліморфні модифікації: BTM ZrSb_2 (СТ TiAs_2 , СП $oP24$, ПГ $Pnnm$, $a = 9,94$, $b = 14,98$, $c = 3,86 \text{ \AA}$) [11], низькотемпературна модифікація (HTM) ZrSb_2 (СТ PbCl_2 , СП $oP12$, ПГ $Pnma$, $a = 7,393$, $b = 3,987$, $c = 9,581 \text{ \AA}$) [12], BTM HfSb_2 (СТ UAs_2 , СП $tP6$, ПГ $P4/nmm$, $a = 3,916$, $c = 8,678 \text{ \AA}$) [9] і HTM HfSb_2 (СТ TiAs_2 , СП $oP24$, ПГ $Pnnm$, $a = 9,86$, $b = 14,96$, $c = 3,85 \text{ \AA}$) [11]. Температур відповідних фазових переходів не визначено. За температури 600° C стабільними є BTM ZrSb_2 і HTM HfSb_2 зі структурою типу TiAs_2 .

2. Матеріали та методика експерименту

Сплави вихідних складів $\text{Zr}_{33,3}\text{Al}_{16,7}\text{Sb}_{50}$ і $\text{Zr}_{33,3}\text{Al}_{16,7}\text{Sb}_{50}$ (в ат. %) масою 1 г синтезували електродуговим сплавленням шихти вихідних простих речовин з таким вмістом основного компонента: цирконій – 99,95 мас. %; гафній – 99,95 мас. %; алюміній – 99,99 мас. %; стибій – 99,97 мас. %). Використали піч, оснащену мідним водоохолоджуваним подом і вольфрамовим електродом. Синтез провели в атмосфері очищеного аргону під тиском 1 атм, як гетер використали пористий титан). З метою досягнення однорідності сплавів їх перевертали та повторно переплавили. Для компенсації неконтрольованої втрати стибію під час сплавлення його зважували у надлишку 3 мас. %. Гомогенізацію сплавів проводили шляхом їхнього відпалювання за температури 600° C впродовж 1 місяця у вакуумованих кварцових ампулах. Термічну обробку проводили в муфельній електропечі VULCAN A-550 з автоматичним регулюванням температури з точністю $\pm 5^\circ \text{ C}$. Запаяні в ампулах відпалені сплави загартували у холодній воді. Контроль складу здійснювали порівнянням маси вихідних компонентів з масою сплаву, а також рентгенфлуоресцентною спектроскопією за допомогою аналізатора ElvaX Pro. Масиви експериментальних порошкових дифракційних даних отримали за кімнатної температури на дифрактометрах PROTO AXRD Benchtop (проміння $\text{Cu K}\alpha$, інтервал кутів $20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$, крок сканування $0,015^\circ$) і STOE Stadi P (проміння $\text{Cu K}\alpha_1$, інтервал кутів $10^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$, крок сканування $0,015^\circ$). Рентгеновський фазовий аналіз виконали порівнянням експериментальних дифрактограм зразків із розрахованими дифрактограмами простих речовин, бінарних і тернарних сполук систем $\{\text{Zr}, \text{Hf}\}\text{-Al-Sb}$, використовуючи пакет програм STOE WinXPow [13]. З'ясовано, що зразок складу $\text{Zr}_{33,3}\text{Al}_{16,7}\text{Sb}_{50}$ є двофазний і містить нову тернарну сполуку Zr_2AlSb_3 (92,2(4) мас. %) і бінарну сполуку AlSb (7,8(2) мас. %), тоді як зразок складу $\text{Hf}_{33,3}\text{Al}_{16,7}\text{Sb}_{50}$ є однофазний і містить нову тернарну сполуку Hf_2AlSb_3 . Стехіометрія тернарних сполук, а також положення та інтенсивності їхніх дифракційних відбиттів засвідчили можливу реалізацію структурного типу Zr_2CuSb_3 (СП $tP6$, ПГ $P-4m2$ [7]). Параметри профілю дифрактограм і кристалічної структури тернарних сполук Zr_2AlSb_3 і Hf_2AlSb_3 уточнили методом Рітвельда, беручи за основу координати атомів у структурі сполуки Zr_2CuSb_3 , за допомогою пакета програм FullProf Suite [14]. Уточнюваними параметрами були: фактор шкали для кожної фази,

поправка на відносний зсув зразка (геометрія Бреґґа-Брентано, дифрактометр PROTO AXRD Benchtop) чи товщину зразка (геометрія на проходження, дифрактометр STOE Stadi P), параметри елементарної комірки, три параметри форми піків (функція профілю псевдо-Войта), параметр змішування, два параметри асиметрії піків, координати атомів, коефіцієнти заповнення кристалографічних позицій, ізотропні параметри зміщення атомів і параметри переважаючої орієнтації. Фон уточнено за допомогою поліномних функцій із застосуванням алгоритму фільтрування Фур'є. Експериментальні, розраховані та різниці дифрактограми зразків $Zr_{33,3}Al_{16,7}Sb_{50}$ і $Hf_{33,3}Al_{16,7}Sb_{50}$ зображено на рис. 1, умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури індивідуальних фаз наведено у табл. 1.

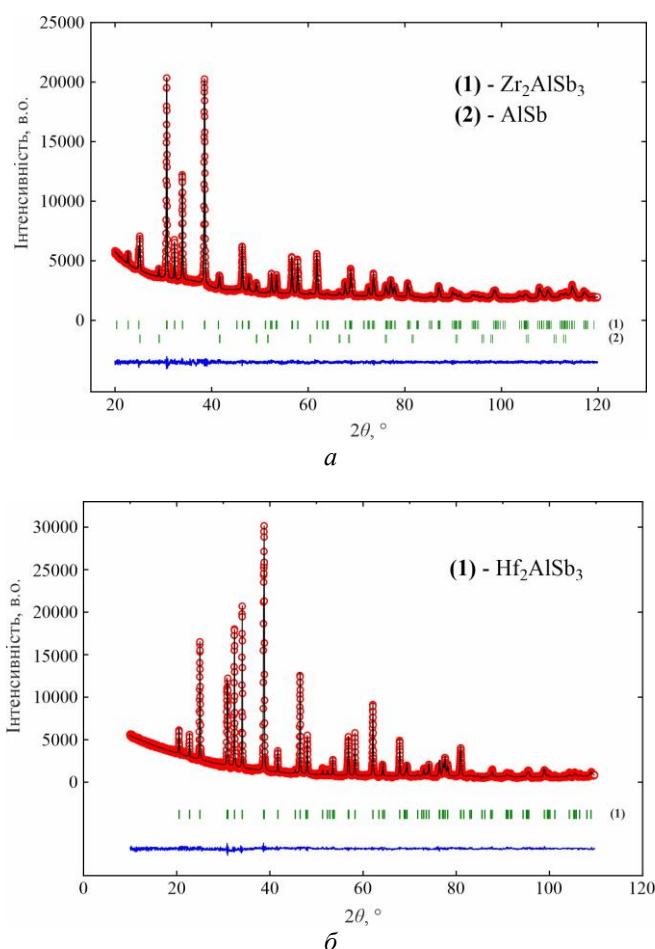


Рис. 1. Експериментальні (кружки), розраховані (лінії) та різниці між експериментальними та розрахованими (знизу) дифрактограми зразків: а – $Zr_{33,3}Al_{16,7}Sb_{50}$ (проміння $Cu K\alpha$); б – $Hf_{33,3}Al_{16,7}Sb_{50}$ (проміння $Cu K\alpha_1$).

Вертикальні риси вказують на положення відбиттів індивідуальних фаз

Fig. 1. Experimental (circles), calculated (line) and difference (bottom) X-ray powder diffraction patterns of the samples: а – $Zr_{33,3}Al_{16,7}Sb_{50}$ ($Cu K\alpha$ radiation); б – $Hf_{33,3}Al_{16,7}Sb_{50}$ ($Cu K\alpha_1$ radiation).

Vertical bars indicate the positions of reflections of the individual phases

Таблиця 1

Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури фаз
зразків $Zr_{33,3}Al_{16,7}Sb_{50}$ і $Hf_{33,3}Al_{16,7}Sb_{50}$

Table 1

Experimental conditions and results of the refinements of the crystal structures of phases
in the samples $Zr_{33,3}Al_{16,7}Sb_{50}$ and $Hf_{33,3}Al_{16,7}Sb_{50}$

Склад зразка, ат. %	$Zr_{33,3}Al_{16,7}Sb_{50}$		$Hf_{33,3}Al_{16,7}Sb_{50}$
Фаза	Zr_2AlSb_3	$AlSb$	Hf_2AlSb_3
Вміст фази, мас. %	92,2(4)	7,8(2)	100
Структурний тип	Zr_2CuSb_3	ZnS	Zr_2CuSb_3
Символ Пірсона	$tP6$	$cF8$	$tP6$
Просторова група	$P-4m2$	$F-43m$	$P-4m2$
Параметри елементарної комірки:			
a , Å	3,91644(6)	6,1383(9)	3,9021(2)
c , Å	8,72525(13)	–	8,6510(5)
Об'єм комірки V , Å ³	133,832(3)	231,29(6)	131,74(2)
Кількість формульних одиниць Z	1	4	1
Густина D_x , г·см ⁻³	7,114	4,271	9,443
Параметр текстури G [напрямок]	0,891(9) / [001]	–	0,977(4) / [110]
Дифрактометр	PROTO AXRD Benchtop		STOE Stadi P
Інтервал 2θ , °; крок, °	20–120; 0,015		10–110; 0,015
Параметри профілю:	U	0,096(5)	0,110(8)
	V	-0,025(5)	-0,036(6)
	W	0,0126(11)	0,0162(16)
Параметр змішування η	0,743(9)		0,441(13)
Параметри асиметрії:	$P1$	0,051(3)	0,061(9)
	$P2$	0,0055(4)	0,0057(15)
Фактори достовірності:	R_B	0,0324	0,0715
	R_p	0,0212	0,0436
	R_{wp}	0,0286	0,0491
	χ^2	1,20	1,73

3. Результати досліджень та їх обговорення

Кристалічна структура тернарних сполук Zr_2AlSb_3 і Hf_2AlSb_3 належить до структурного типу Zr_2CuSb_3 . Координати та ізотропні параметри зміщення атомів наведено у табл. 2. Атоми впорядковано займають чотири кристалографічні положення: атоми Zr чи Hf – правильну систему точок (ПСТ) 2g, атоми Al – ПСТ 1b, атоми Sb – ПСТ 2g і 1a. Тетрагональна елементарна комірка вміщує одну формульну одиницю (6 атомів).

Вміст елементарної комірки та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки Hf_2AlSb_3 зображено на рис. 2. Атоми Hf оточені сімома атомами Sb та двома атомами Al, які утворюють тришаркові тригональні призми (чи тетрагональні антипризми з одним додатковим атомом) складу Al_2Sb_7 . Координаційні многогранники атомів Al та Sb2 утворені з восьми атомів, які мають вигляд зрощених через прямокутну грань двох тригональних призм (взаємноперпендикулярні осі призм), утворюючи фігури *gyrobifastigium* складів Hf_4Sb_4 і Hf_4Al_4 , відповідно. Найближче оточення атомів Sb1 складається з п'яти атомів Hf, які утворюють тетрагональну піраміду, а координаційним многогранником є 17-вершинники $Sb1Hf_5Al_2Sb_{10}$, які можна описати як пентагональні призми з сімома додатковими атомами.

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
у структурах сполук Zr_2AlSb_3 і Hf_2AlSb_3

Table 2

Atom coordinates and isotropic displacement parameters in the structures
of the compounds Zr_2AlSb_3 and Hf_2AlSb_3

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{iso}, \text{\AA}^2$
Zr_2AlSb_3					
Zr	2g	0	1/2	0,26261(16)	0,68(2)
Al	1b	1/2	1/2	0	0,97(8)
Sb1	2g	0	1/2	0,61599(15)	0,74(4)
Sb2	1a	0	0	0	0,81(7)
Hf_2AlSb_3					
Hf	2g	0	1/2	0,2636(2)	0,43(2)
Al	1b	1/2	1/2	0	1,08(10)
Sb1	2g	0	1/2	0,6157(3)	0,74(7)
Sb2	1a	0	0	0	0,82(8)

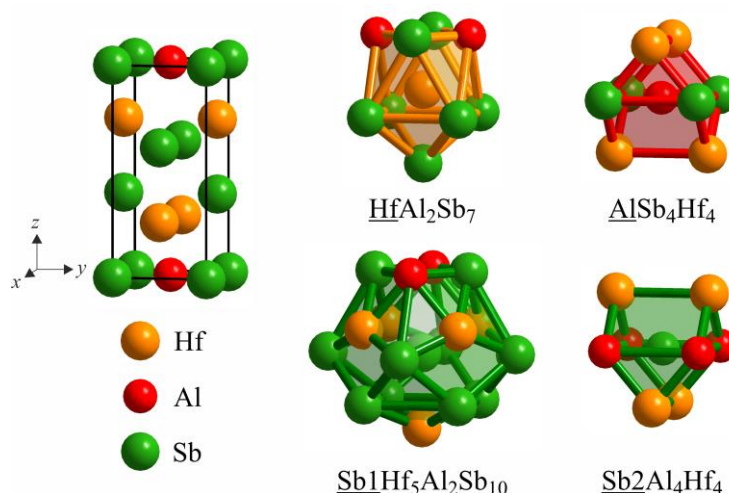


Рис. 2. Вміст елементарної комірки і координаційні многогранники атомів
у структурі сполуки Hf_2AlSb_3

Fig. 2. Content of the unit cell and coordination polyhedra of atoms
in the structure of the compound Hf_2AlSb_3

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурах сполук Zr_2AlSb_3 і Hf_2AlSb_3 наведено у табл. 3. Найкоротшими міжатомними віддальми у структурах сполук є віддалі δ_{Al-Sb2} і δ_{T-Sb1} . Ці значення є меншими за суми атомних радіусів Al та Sb ($r_{Al} + r_{Sb} = 1,43 + 1,59 = 3,02 \text{ \AA}$) і T та Sb ($r_{Zr} + r_{Sb} = 1,60 + 1,59 = 3,19 \text{ \AA}$, $r_{Hf} + r_{Sb} = 1,56 + 1,59 = 3,15 \text{ \AA}$) [15], відповідно, і це може свідчити про частку ковалентності у зв'язках Al–Sb (сума ковалентних радіусів Al і Sb: $r_{Al} + r_{Sb} = 1,18 + 1,40 = 2,58 \text{ \AA}$) і T–Sb (сума ковалентних радіусів: $r_{Zr} + r_{Sb} = 1,45 + 1,40 = 2,85 \text{ \AA}$, $r_{Hf} + r_{Sb} = 1,44 + 1,40 = 2,84 \text{ \AA}$).

З огляду на існування ВТМ бінарної сполуки HfSb_2 зі структурою типу UAs_2 [9], можна припустити, що Hf_2AlSb_3 утворюється шляхом стабілізації атомами Al бінарної сполуки HfSb_2 до нижчих температур, а впорядкування атомів Al і Sb приводить до реалізації тернарної надструктури – СТ Zr_2CuSb_3 . Варто зазначити, що у системі Zr–Sb бінарної сполуки з такою структурою знайдено не було.

Таблиця 3
Міжатомні віддалі (δ), координаційні числа (КЧ) та координаційні многогранники (КМ) атомів у структурах сполук Zr_2AlSb_3 і Hf_2AlSb_3

Table 3
Interatomic distances, coordination numbers and coordination polyhedra of atoms in the structures of the compounds Zr_2AlSb_3 and Hf_2AlSb_3

Атоми		$\delta, \text{\AA}$		КЧ
		$T = \text{Zr}$	$T = \text{Hf}$	
T	– 4 Sb1	2,965(1)	2,950(1)	9
	– 2 Al	3,014(1)	3,001(1)	
	– 2 Sb2	3,014(1)	3,001(1)	
	– 1 Sb1	3,083(1)	3,046(3)	
Al	– 4 Sb2	2,769(1)	2,759(1)	8
	– 4 T	3,014(1)	3,001(1)	
Sb1	– 4 T	2,965(1)	2,950(1)	17
	– 1 T	3,083(1)	3,046(3)	
	– 4 Sb1	3,430(1)	3,409(2)	
	– 2 Al	3,881(1)	3,855(2)	
	– 4 Sb2	3,881(1)	3,855(2)	
Sb2	– 4 Sb1	3,916(1)	3,902(1)	8
	– 4 Al	2,769(1)	2,759(1)	
	– 4 T	3,014(1)	3,001(1)	

Структурний тип Zr_2CuSb_3 є тернарним впорядкованим варіантом СТ UAs_2 . Правильна система точок $2a$ у структурі типу UAs_2 (ПГ $P4/nmm$) розділяється на дві ПСТ $1b$ і $1a$ у СТ Zr_2CuSb_3 (ПГ $P-4m2$), які у структурах сполук Zr_2AlSb_3 і Hf_2AlSb_3 зайняті атомами Al та Sb, відповідно. При цьому відбувається пониження симетрії тетрагональної структури від центросиметричної до нецентросиметричної. Перехід група–підгрупа для відповідних просторових груп має вигляд [16]:

$$P4/nmm (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) \xrightarrow{I} P-4m2 (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}).$$

Кристалохімічною особливістю структур сполук Zr_2AlSb_3 і Hf_2AlSb_3 є відсутність у них гомоатомних контактів у найближчому координаційному оточенні атомів. Атоми одного сорту утворюють нескінченні гомоатомні ряди $-\text{Zr}-\text{Zr}-$ ($-\text{Hf}-\text{Hf}-$), $-\text{Al}-\text{Al}-$ і $-\text{Sb}-\text{Sb}-$ вздовж кристалографічних напрямків $[100]$ та $[010]$ з міжатомними віддалями 3,91644(6) і 3,9021(2) $\text{\AA}$, що відповідають величинам параметра a елементарних комірок для Zr_2AlSb_3 і Hf_2AlSb_3 , відповідно. На прикладі сполуки Hf_2AlSb_3 показано (рис. 3), що її структуру можна також розглядати як укладку шарів атомів одного сорту Hf (**A**) та Sb (**B**), а також шарів атомів Al та Sb (**B**) перпендикулярно до кристалографічного напрямку $[001]$. Два послідовні шари атомів Sb (**B**) ($z \sim 0,38$ і $z \sim 0,62$) оточені шарами атомів Hf (**A**) при $z \sim 0,26$ і $z \sim 0,74$. Ці чотири шари розміщені між шарами атомів Al і Sb (**B**), розташованих при $z = 0$ і $z = 1$.

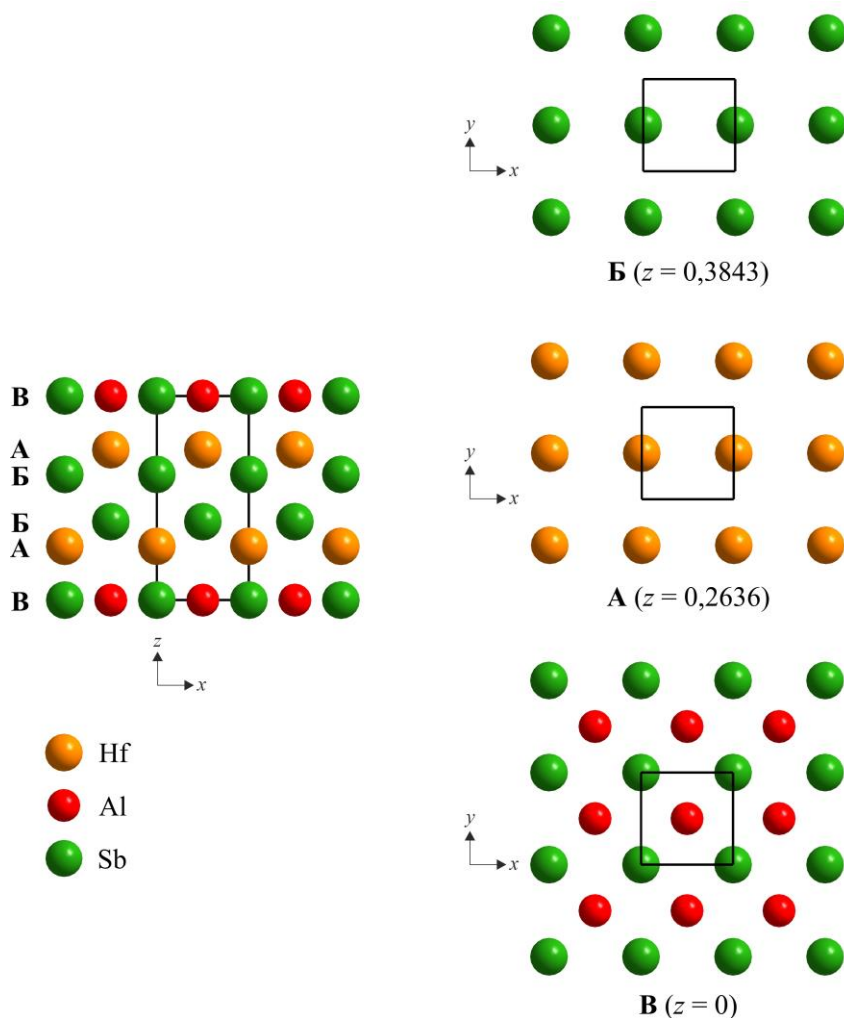


Рис. 3. Проекція структури сполуки Hf_2AlSb_3 вздовж $[010]$, а також шарів атомів Hf (A при $z = 0.2636$), Sb (B при $z = 0.3843$) та Al і Sb (B при $z = 0$) вздовж кристалографічного напрямку $[001]$
 Fig. 3. Projection of the structure of the compound Hf_2AlSb_3 along $[010]$, and of the layers of Hf atoms (A at $z = 0.2636$), Sb atoms (B at $z = 0.3843$), and Al and Sb atoms (B at $z = 0$) along the crystallographic direction $[001]$

Структурний тип Zr_2CuSb_3 належить до серії лінійних неоднорідних структур, побудованих зрощенням фрагментів структурних типів BaAl_4 та W [17]. У структурі сполуки Hf_2AlSb_3 фрагменти СТ BaAl_4 представлені шарами тетрагональних антипризм Al_2Sb_6 , центрованих атомами Hf, а фрагменти СТ W – шарами пустих “пів-октаєдрів”, утворених атомами Sb. Здвоєні шари тетрагональних антипризм (фрагмент СТ BaAl_4) чергуються з шарами пустих “пів-октаєдрів” (фрагмент СТ W) вздовж кристалографічного напрямку $[001]$ (рис. 4).

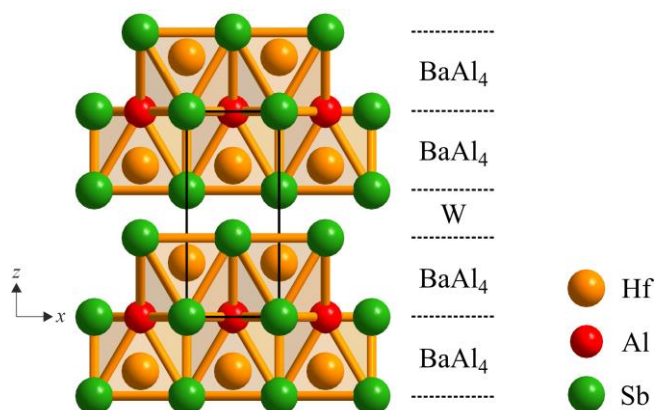


Рис. 4. Зрощення фрагментів структурних типів BaAl_4 і W у структурі сполуки Hf_2AlSb_3 вздовж кристалографічного напрямку $[001]$

Fig. 4. Intergrowth of BaAl_4 - and W-type slabs in the structure of the compound Hf_2AlSb_3 along the crystallographic direction $[001]$

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. Garcia E., Corbett J. D. Chemistry in the polar intermetallic host Zr_5Sb_3 . Fifteen interstitial compounds // Inorg. Chem. 1990. Vol. 29. P. 3274–3282. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00343a004>.
3. Boller H., Parthé E. On the possibility of forming “pseudosilicides” // Acta Crystallogr. 1963. Vol. 16. P. 830–833. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X63002103>.
4. Huang W. H., Chung M. Y., Lee C. S. Syntheses, crystal structures, resistivities and electronic structures of $\text{Hf}_5\text{Al}_{3-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0.70, 1.44, 2.14$) // J. Chin. Chem. Soc. (Taipei). 2013. Vol. 60. P. 942–948. DOI: <https://doi.org/10.1002/jccs.201200648>.
5. Tokaychuk I., Tokaychuk Ya., Gladyshevskii R. The ternary system Hf–Ga–Sb at 600 °C // Chem. Met. Alloys. 2013. Vol. 6. P. 75–80. DOI: <https://doi.org/10.30970/cma6.0260>.
6. Tokaychuk I., Tokaychuk Ya., Gladyshevskii R. Crystal structure of Hf_2GaSb_3 // Solid State Phenom. 2012. Vol. 194. P. 1–4. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.194.1>.
7. Kobluyk N. A., Melnyk G. A., Romaka L. P., Bodak O. I., Fruchart D. Crystal structure of Zr_2CuSb_3 and related compounds // J. Alloys Compd. 2001. Vol. 317/318. P. 284–286. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01349-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01349-9).
8. Oles A. Étude de UAs_2 par diffraction de neutrons // J. Phys. (Paris). 1965. Vol. 26. P. 561–564. DOI: <https://doi.org/10.1051/jphys:019650026010056100>.
9. Schubert K., Frank K., Gohle R., Maldonado A., Meissner H. G., Raman A., Rossteutscher W. Einige Strukturdaten metallischer Phasen (8) // Naturwissenschaften. 1963. Vol. 50. P. 41a. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00622812>.

10. Schubert K., Meissner H. G., Rossteutscher W. Einige Strukturdaten metallischer Phasen (11) // *Naturwissenschaften*. 1964. Vol. 51. P. 507.
DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00632207>.
11. Eberle D., Schubert K. Strukturuntersuchungen im System Zirkonium-Wismut und einigen quasihomologen Legierungen // *Z. Metallkd.* 1968. Vol. 59. P. 306–308.
DOI: <https://doi.org/10.1515/ijmr-1968-590410>.
12. Garcia E., Corbett J. D. Study of the crystal structures of ZrSb and β -ZrSb₂ and of the bonding in the two ZrSb₂ structures // *J. Solid State Chem.* 1988. Vol. 73. P. 452–467. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90131-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90131-4).
13. STOE WinXPow (Version 2.21). Darmstadt: Stoe & Cie, 2005.
14. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the Program *FULLPROF* // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
15. Gladyshevskii R. E., Pukas S. Ya. Applied Crystal Chemistry. Practicum. Tutorial. 4th Edition // Ivan Franko Lviv National university, 2022. 126 p. (in Ukrainian).
16. Hahn T. (Ed.). International Tables for Crystallography. Dordrecht (The Netherlands): Kluwer, 2002. Vol. A.
17. Parthé E., Gelato L., Chabot B., Penzo M., Cenxual K., Gladyshevskii R. (Eds.). *TYPIX Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types*. Berlin: Springer-Verlag, 1993.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE TERNARY COMPOUNDS $T_2\text{AlSb}_3$ ($T = \text{Zr}, \text{Hf}$)

D. Maryskevych*, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii

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

New ternary compounds Zr_2AlSb_3 and Hf_2AlSb_3 were synthesized from the high-purity metals (zirconium ≥ 99.95 mass %, hafnium ≥ 99.95 mass %, Al ≥ 99.99 mass %, antimony ≥ 99.97 mass %) by arc melting in a water-cooled copper crucible with a tungsten electrode under a purified argon atmosphere, using Ti as a getter. The ingots were annealed at 600 °C in a quartz ampoule under vacuum for 1 month and subsequently quenched into cold water. The compositions of the synthesized alloys were confirmed by X-ray fluorescence spectral analysis carried out on ElvaX Pro analyzer. Phase and structure analyses were carried out using X-ray powder diffraction patterns collected at room temperature on a PROTO AXRD Benchtop diffractometer (Cu $K\alpha$ -radiation, angular range $20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$, step 0.015°) and a STOE Stadi P diffractometer equipped with a linear detector (Cu $K\alpha_1$ -radiation, angular range $10^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$, step 0.015°). The crystal structure of the ternary compounds Zr_2AlSb_3 and Hf_2AlSb_3 were refined by the Rietveld method using the program package FullProf Suite.

The crystal structures ternary compounds Zr_2AlSb_3 and Hf_2AlSb_3 belong to the structure type Zr_2CuSb_3 , Pearson symbol $tP6$, space group $P-4m2$ ($a = 3.91644(6)$, $c = 8.72525(13)$ Å, $R_B = 0.0324$ for Zr_2AlSb_3 and $a = 3.9021(2)$, $c = 8.6510(5)$ Å, $R_B = 0.0382$ for Hf_2AlSb_3). The structures are characterized by an ordered arrangement of atoms and by the absence of homoatomic contacts in the

closest coordination environment. *T* (Hf or Zr) atoms are coordinated by seven Sb atoms and two Al atoms forming tricapped trigonal prisms of the composition Al_2Sb_7 . The coordination polyhedra of the Al and Sb2 atoms are formed by eight atoms as double trigonal prisms, forming the *gyrobifastigium* of compositions $T_4\text{Sb}_4$ and $T_4\text{Al}_4$, respectively. The closest environment of the Sb1 atoms is represented by five *T* atoms forming a square pyramid T_5 .

The structure type Zr_2CuSb_3 belongs to the family of linear intergrowth structures composed of BaAl_4 -type slabs (layers of centered tetragonal antiprisms) and W-type slabs (layers of empty “half octahedra”).

Keywords: zirconium, hafnium, aluminum, antimony, ternary compound, X-ray powder diffraction, crystal structure, intergrowth structure.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2024

Прийнята до друку 21.01.2025