ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2026. Випуск 68. С. 3–12
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2026. Issue 68. P. 3–12

Неорганічна хімія

УДК 548.736.4

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕРНАРНОЇ СПОЛУКИ $Zr_5Al_{1,0-0,4}Sb_{2,0-2,6}$

Д. Марискевич*, Я. Токайчук

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

Рентгенівським дифракційним методом порошку визначено кристалічну структуру нової тернарної сполуки $Zr_5Al_{1,0-0,4}Sb_{2,0-2,6}$ (структурний тип W_5Si_3, символ Пірсона *tI*32, просторова група *I*4/*mcm*, *a* = 11,08929(19), *c* = 5,53383(13) Å для складу $Zr_5Al_{1,00(2)}Sb_{2,00(2)}$, R_B = 0,0608). Структура сполуки характеризується статистичним розміщенням атомів алюмінію та стибію в обох положеннях атомів *p*-елементів. Простежується тенденція до впорядкування атомів *p*-елементів: положення 8*h* зайняте переважно атомами Sb (*M*1 = 0,133(7)Al + 0,867(7)Sb), тоді як положення 4*a* – атомами Al (*M*2 = 0,735(11)Al + 0,265(11)Sb). У структурі синтезованої сполуки вздовж кристалографічного напрямку [001] можна виділити ізольовані колони тетрагональних антипризм $\underline{M2}Zr_8$ і тетраедрів $\underline{Zr}M1_4$.

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

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6801.003

1. Вступ

Для системи Zr–Al–Sb у літературі повідомлено про утворення та кристалічну структуру трьох тернарних фаз: Zr_2AlSb_3 (структурний тип (СТ) Zr_2CuSb_3, символ Пірсона (СП) *tP*6, просторова група (ПГ) *P*-4*m*2, *a* = 3,91644, *c* = 5,72525 Å) [1], Zr_5AlSb_3 (СТ Hf_5CuSn_3, СП *hP*18, ПГ $P6_3/mcm$, *a* = 8,5802, *c* = 5,8465 Å) [2] і $Zr_5Al_{2,2}Sb_{0,8}$ (СТ Mn_5Si_3, СП *hP*16, ПГ $P6_3/mcm$, *a* = 8,276, *c* = 5,694 Å) [3].

Мета цієї праці – визначення кристалічної структури та області гомогенності нової тернарної сполуки Zr_5AlSb_2, існування якої виявлено під час дослідження фазових рівноваг у системі Zr–Al–Sb на ізоконцентраті 62,5 ат. % Zr за температури 600 °C. У споріднених потрійних системах {Ti,Zr,Hf}–{Al,Ga}–{Sn,Sb,Pb} за подібних складів існують тернарні сполуки зі структурами типів W_5Si_3 і Nb_5SiSn_2 [4], кристалографічні характеристики яких наведено у табл. 1. Структурний тип Nb_5SiSn_2 (СП *tI*32, ПГ *I*4/*mcm*, *a* = 8,5802, *c* = 5,8465 Å) [5] є тернарним впорядкованим варіантом СТ W_5Si_3 (СП *tI*32, ПГ *I*4/*mcm*) [6].

© Марискевич Д., Токайчук Я., 2026

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики тернарних фаз
$T_5M_{3-x}M'_x$ (T = Ti, Zr, Hf; M = Al, Ga; M' = Sn, Sb, Pb)
зі структурами типів W_5Si_3 і Nb_5SiSn_2 (СП *tI*32, ПГ *I*4/*mcm*)

Table 1

Crystallographic characteristics for the ternary phases
$T_5M_{3-x}M'_x$ (T = Ti, Zr, Hf; M = Al, Ga; M' = Sn, Sb, Pb) with W_5Si_3- and Nb_5SiSn_2-type structures (Pearson symbol *tI*32, space group *I*4/*mcm*)

Сполука	СТ	Параметри комірки, Å		Літ.
		a	*c*	
Ti_5AlSn_2	Nb_5SiSn_2	10,558	5,262	[7]
$Ti_5Al_{0,95}Sb_{2,05}$	Nb_5SiSn_2	10,689	5,367	[8]
Ti_5AlPb_2	Nb_5SiSn_2	10,659	5,318	[9]
Ti_5GaSn_2	Nb_5SiSn_2	10,500	5,512	[10]
Ti_5GaSb_2	W_5Si_3	10,642	5,327	[8]
Zr_5AlSn_2	Nb_5SiSn_2	11,181	5,538	[9]
$Zr_5Al_{1,68-0,40}Sn_{1,32-2,60}$	W_5Si_3	11,1005–11,1829	5,4537–5,5449	[11]
Zr_5AlPb_2	Nb_5SiSn_2	11,209	5,524	[9]
$Zr_5Ga_{0,52}Sn_{2,48}$	Nb_5SiSn_2	11,1656	5,5545	[12]
Hf_5AlSn_2	Nb_5SiSn_2	11,014	5,542	[9]
$Hf_5Al_{1,56-0,86}Sb_{1,44-2,14}$	W_5Si_3	10,8955–10,9296	5,5101–5,5355	[13]
Hf_5AlPb_2	Nb_5SiSn_2	11,045	5,543	[9]
$Hf_5Ga_{1,24-0,52}Sn_{1,76-2,48}$	Nb_5SiSn_2	10,9154–11,0203	5,51311–5,56591	[14]
$Hf_5Ga_{1,84-0,72}Sb_{1,16-2,28}$	Nb_5SiSn_2	10,84972[1]	5,50154[1]	[15]

[1] Для складу $Hf_5Ga_{1,5}Sb_{1,5}$.

2. Матеріали та методика експерименту

Сплави вихідних складів $Zr_{62,5}Al_{17,5}Sb_{20}$, $Zr_{62,5}Al_{12,5}Sb_{25}$, $Zr_{62,5}Al_{10,0}Sb_{27,5}$, $Zr_{62,5}Al_5Sb_{32,5}$ і $Zr_{62,5}Al_{2,5}Sb_{35}$ (в ат. %) масою 1 г синтезували електродуговим сплавлянням шихти вихідних простих речовин з таким вмістом основного компонента: цирконій – 99,95 мас. %; алюміній – 99,99; стибій – 99,97. Синтез провели у печі з водоохолоджуваним подом і вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону під тиском 1 атм (як гетер використали пористий титан). З метою досягнення однорідності сплавів їх переплавляли двічі. Для компенсації неконтрольованої втрати стибію під час сплавляння його зважували з надлишком 2 мас. %. Для гомогенізації сплави були запаяні у вакуумованій кварцовій ампулі та відпалені при 600 °C впродовж 720 год в муфельній електропечі VULKAN A-550 та загартовані у холодній воді без розбивання ампули. Втрати маси під час синтезу сплавів не перевищували 3 % з урахуванням доданого надлишку стибію.

З огляду на нестабільність сплавів на повітрі, їх зберігали під шаром вазелінової олії. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи виконували за масивами порошкових дифракційних даних, отриманими за кімнатної температури на дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміння Fe *K*α, інтервал кутів $20° \le 2\theta \le 140°$, крок сканування 0,05°) і PROTO AXRD Benchtop (проміння Cu *K*α, інтервал кутів $20° \le 2\theta \le 120°$, крок сканування 0,015°). Рентгенівський фазовий аналіз провели порівнянням експериментальних дифрактограм зразків з розрахованими дифрактограмами простих речовин, бінарних і тернарних сполук системи Zr–Al–Sb і тернарних фаз споріднених систем Zr–{Al,Ga}–Sn, використовуючи пакет програм STOE WinXPow [16]. Кристалічну структуру тернарної сполуки визначили рентгенівським дифракційним методом порошку за масивом даних, отриманим на дифрактометрі PROTO AXRD Benchtop (проміння Cu *K*α) з однофазного зразка складу $Zr_{62,5}Al_{12,5}Sb_{25}$. Стехіометрія тернарної сполуки (Zr_5AlSb_2), а також положення та інтенсивності дифракційних відбиттів засвідчили можливу реалізацію структурного типу W_5Si_3 чи його тернарного варіанту Nb_5SiSn_2 (СП *tI*32, ПГ *I*4/*mcm*). Параметри профілю дифрактограми і кристалічної структури тернарної сполуки Zr_5AlSb_2 уточнили методом Рітвельда, взявши за основу координати атомів у структурі сполуки $Zr_5Al_{1,68}Sn_{1,32}$ [11], за допомогою пакета програм FullProf Suite [17]. Методом найменших квадратів уточнили такі параметри: фактор шкали, поправка на зміщення зразка (геометрія Брегга-Брентано), два параметри елементарної комірки, три параметри форми піків (функція профілю псевдо-Войт), параметр змішування, два параметри асиметрії піків, три координати атомів, два коефіцієнти заповнення кристалографічних позицій, чотири ізотропні параметри зміщення атомів і параметр переважаючої орієнтації зерен. Фон визначили за допомогою поліномної функцій із застосуванням алгоритму фільтрування Фур'є.

Хімічний склад тернарної сполуки додатково визначили локальним енергодисперсійним рентгеноспектральним аналізом зразка складу $Zr_{62,5}Al_{12,5}Sb_{25}$, проведеним на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU, оснащеному детекторами вторинних електронів (SE) і зворотно розсіяних електронів (BSE), та енергодисперсійним рентгенівським аналізатором Oxford Instruments Aztec ONE, оснащеним детектором X-Max^{N}20.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми, а також фото поверхні шліфа у вторинних електронах зразка $Zr_{62,5}Al_{12,5}Sb_{25}$ зображено на рис. 1, умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури тернарної сполуки Zr_5AlSb_2 наведено у табл. 2.

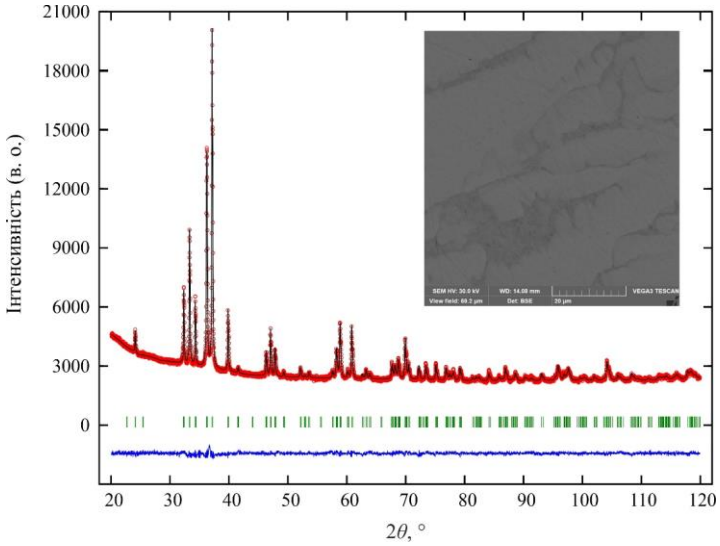


Рис. 1. Експериментальна (кружки), розрахована (лінії) та різницева між експериментальною та розрахованою (знизу) дифрактограми зразка $Zr_{62,5}Al_{12,5}Sb_{25}$ (проміння Cu *K*α). Вертикальні риски вказують на положення відбиттів тернарної сполуки Zr_5AlSb_2. Вкладка: фото шліфа поверхні зразка у вторинних електронах

Fig. 1. Experimental (circles), calculated (line) and difference (bottom) X-ray powder diffraction patterns of the sample $Zr_{62.5}Al_{12.5}Sb_{25}$ (Cu *K*α radiation). Vertical bars indicate the positions of reflections of the ternary compound Zr_5AlSb_2. Inset: secondary electron image of polished surface of the sample

Таблиця 2

Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури тернарної сполуки Zr_5AlSb_2

Table 2

Experimental conditions and results of the refinementof the crystal structure of the ternary compound Zr_5AlSb_2

Склад зразка	$Zr_{62,5}Al_{12,5}Sb_{25}$
Уточнений склад сполуки	$Zr_5Al_{1,00(2)}Sb_{2,00(2)}$
Структурний тип	W_5Si_3 (Nb_5SiSn_2)
Символ Пірсона	*tI*32
Просторова група	*I*4/*mcm*
Параметри комірки: *a*, *c*, Å	11,08929(19), 5,53383(13)
Об'єм комірки *V*, Å^3	680,51(2)
Кількість формульних одиниць *Z*	4
Густина D_X, г см$^{-3}$	7,092
Параметр текстури G / [напрям]	0,882(4) / [110]
Параметри профілю: *U*, *V*, *W*	0,031(5), 0,008(5), 0,0060(12)
Параметр змішування *η*	1,082(11)
Параметри асиметрії піків: P_1, P_2	–0,140(6), –0,0218(14)
Фактори достовірності: R_B, R_p, R_{wp}, χ^2	0,0608 0,0201, 0,0278 1,45

Кристалічна структура сполуки Zr_5AlSb_2 належить до структурного типу W_5Si_3 (СП *tI*32, ПГ *I*4/*mcm*). Координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі Zr_5AlSb_2 наведено у табл. 3. Атоми цирконію займають дві правильні системи точок (ПСТ) – 16*k* і 4*b*, а статистичні суміші атомів алюмінію і стибію (*M*1 = 0,133(7)Al + 0,867(7)Sb, *M*2 = 0,735(11)Al + 0,265(11)Sb) розміщені в двох (ПСТ) – 8*h* та 4*a*, відповідно. Тетрагональна комірка вміщує чотири формульні одиниці (32 атоми). Варто зазначити, що уточнений склад тернарної сполуки ($Zr_5Al_{1,00(2)}Sb_{2,00(2)}$) відповідає стехіометрії надструктури (Nb_5SiSn_2), однак повне впорядкування атомів Al і Sb не простежується, а різні склади статистичних сумішей *M*1 і *M*2 атомів Al і Sb засвідчують лише часткове впорядкування атомів *p*-елементів. Склад сполуки, отриманий завдяки енергодисперсійному рентгенівському спектральному аналізу шляхом усереднення восьми експериментально визначених складів ($Zr_{5,0(1)}Al_{1,0(6)}Sb_{2,0(4)}$), узгоджується зі складом сполуки, отриманим завдяки уточненню кристалографічних параметрів її структури.

Таблиця 3

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів
і коефіцієнти заповнення позицій у структурі тернарної сполуки Zr_5AlSb_2

Table 3

Atom coordinates, isotropic displacement parameters,
and site occupancies in the structure of the ternary compound Zr_5AlSb_2

Атом	ПСТ	*x*	*y*	*z*	$B_{ізо}$, Å^2
Zr1	16*k*	0,07845(16)	0,21769(14)	0	0,62(4)
Zr2	4*b*	0	1/2	1/4	0,71(7)
*M*1[1]	8*h*	0,16450(10)	0,66450(10)	0	0,56(4)
*M*2[2]	4*a*	0	0	1/4	1,02(15)

[1] *M*1 = 0,133(7)Al + 0,867(7)Sb; [2] *M*2 = 0,735(11)Al + 0,265(11)Sb.

Вміст елементарної комірки і координаційні многогранники атомів у структурі Zr_5AlSb_2 зображено на рис. 2. Атоми Zr центрують 15- та 14-вершинники Франка-Каспера $\underline{Zr1}M1_4M2_2Zr_9$ та $\underline{Zr2}M1_4Zr_{10}$, відповідно. Атоми статистичної суміші *M*1 оточені десятьма атомами Zr, що утворюють многогранник $\underline{M1}Zr_{10}$, який можна описати як тригональну призму з чотирма додатковими атомами в екваторіальній площині. Навколо атомів статистичної суміші *M*2 утворюється двошапкова тетрагональна антипризма $\underline{M2}Zr_8M2_2$. Згідно з систематикою структурних типів П. І. Крип'якевича [18], структурні типи W_5Si_3 і Nb_5SiSn_2 належать до структур з тетрагонально-антипризматичною координацією атомів малого розміру.

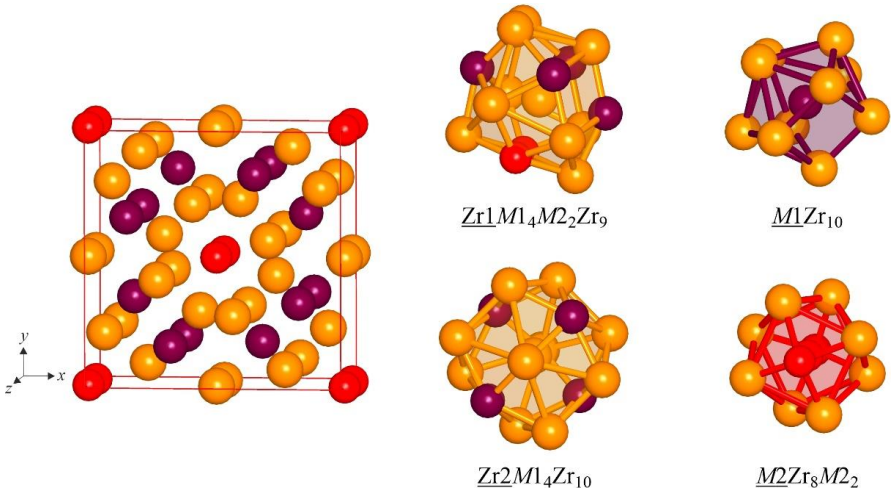


Рис. 2. Вміст елементарної комірки та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки Zr_5AlSb_2

Fig. 2. Unit-cell content and coordination polyhedra in the structure of the compound Zr_5AlSb_2

Тернарна сполука характеризується областю гомогенності протяжністю 7,5 ат. % Al/Sb вздовж ізоконцентрати 62,5 ат. % Zr, а її склад описують формулою $Zr_5Al_{1,0\text{-}0,4}Sb_{2,0\text{-}2,6}$. Параметри елементарної комірки тернарної сполуки, уточнені за масивами рентгенівських дифракційних даних п'яти синтезованих зразків, наведено у табл. 4.

Міжатомні віддалі та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі Zr_5AlSb_2 подано у табл. 5. Їхні значення корелюють з сумами відповідних атомних радіусів ($r_{ат.}$(Zr) = 1,60, $r_{ат.}$(Al) = 1,43, $r_{ат.}$(Sb) = 1,59 Å [19]), за винятком дещо коротших віддалей між атомами Zr ($\delta_{(Zr2\text{-}Zr2)}$ = 2,76692(13) Å), Zr і атомами статистичних сумішей *M* ($\delta_{(Zr1\text{-}M1)}$ = 2,911(2) і 2,994(2), $\delta_{(Zr1\text{-}M2)}$ = 2,9152(15), $\delta_{(Zr2\text{-}M1)}$ = 2,9273(11) Å) і між атомами статистичної суміші *M*2 ($\delta_{(M2\text{-}M2)}$ = 2,76692(13) Å), що свідчить про значну взаємодію між відповідними атомами і значну частку ковалентності зв'язків ($r_{ков.}$(Zr) = 1,45, $r_{ков.}$(Al) = 1,18, $r_{ков.}$(Sb) = 1,40 Å [19]).

Таблиця 4

Параметри та об'єм елементарної комірки тернарної сполуки $Zr_5Al_{1,0\text{-}0,4}Sb_{2,0\text{-}2,6}$

Table 4

Unit-cell parameters and volume for the ternary compound $Zr_5Al_{1.0\text{-}0.4}Sb_{2.0\text{-}2.6}$

Склад зразка	Склад фази	*a*, Å	*c*, Å	*V*, Å
$Zr_{62,5}Al_{17,5}Sb_{20}$[1]	$Zr_5Al_{1,0}Sb_{2,0}$	11,0892(4)	5,5339(2)	680,51(6)
$Zr_{62,5}Al_{12,5}Sb_{25}$	$Zr_5Al_{1,0}Sb_{2,0}$	11,08929(19)	5,53383(13)	680,51(2)
$Zr_{62,5}Al_{10,0}Sb_{27,5}$	$Zr_5Al_{0,8}Sb_{2,2}$	11,0999(2)	5,54352(17)	683,00(3)
$Zr_{62,5}Al_5Sb_{32,5}$	$Zr_5Al_{0,4}Sb_{2,6}$	11,1121(3)	5,5669(2)	687,39(5)
$Zr_{62,5}Al_{2,5}Sb_{35}$[1]	$Zr_5Al_{1,0}Sb_{2,0}$	11,1122(5)	5,5671(3)	687,43(8)

[1] Двофазні сплави.

Таблиця 5

Міжатомні віддалі (δ) та координаційні числа (КЧ) атомів
у структурі тернарної сполуки Zr_5AlSb_2

Table 5

Interstomic distances (δ) and coordination numbers (КЧ) of atoms
in the structure of the ternary compound Zr_5AlSb_2

Атоми		δ, Å	КЧ
Zr1	– 1 *M*1 [1]	2,911(2)	15
	– 2 *M*2 [2]	2,9152(15)	
	– 1 *M*1 [1]	2,994(2)	
	– 1 Zr1	3,197(2)	
	– 2 *M*1 [1]	3,2052(11)	
	– 2 Zr1	3,2685(13)	
	– 2 Zr1	3,5248(15)	
	– 2 Zr2	3,5315(15)	
	– 2 Zr1	3,629(2)	

Атоми		δ, Å	КЧ
Zr2	– 2 Zr2	2,76692(13)	14
	– 4 *M*1 [1]	2,9273(11)	
	– 8 Zr1	3,5315(15)	
*M*1 [1]	– 2 Zr1	2,911(2)	10
	– 2 Zr2	2,9273(11)	
	– 2 Zr1	2,994(2)	
	– 4 Zr1	3,197(2)	
*M*2 [2]	– 2 *M*2 [2]	2,76692(13)	10
	– 8 Zr1	2,9152(15)	

[1] *M*1 = 0,133(7)Al + 0,867(7)Sb; [2] *M*2 = 0,735(11)Al + 0,265(11)Sb.

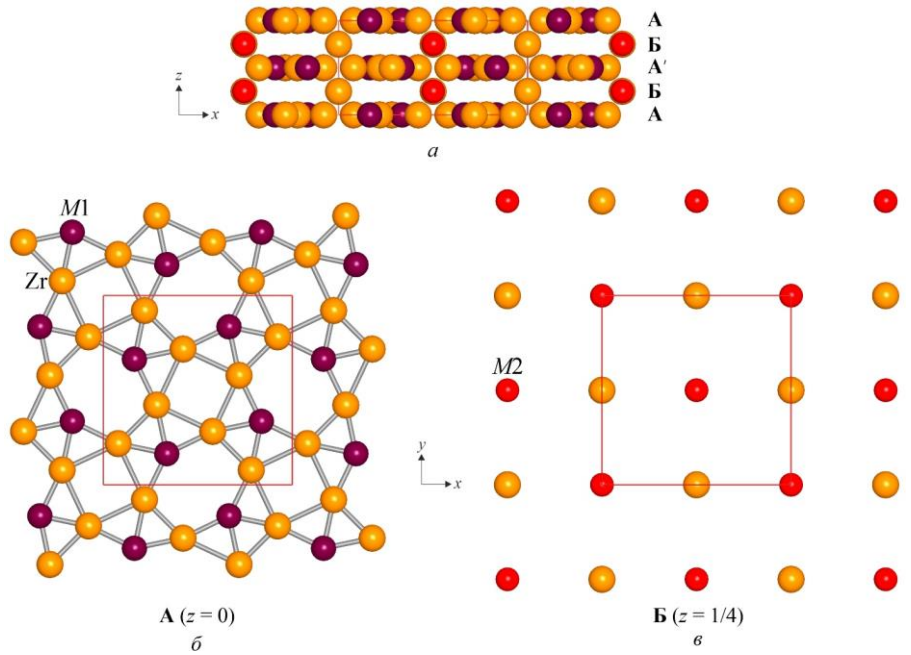


Рис. 3. Проєкції структури сполуки Zr_5AlSb_2 вздовж кристалографічного напрямку [010] (*а*) і моноатомних шарів **А** (*б*) та **Б** (*в*) вздовж кристалографічного напрямку [001]

Fig. 3. Projections of the structure of the compound Zr_5AlSb_2 along the crystallographic direction [010] (*a*) and monatomic layers **А** (*b*) and **Б** (*c*) along the crystallographic direction [001]

Кристалічну структуру тернарної сполуки Zr_5AlSb_2 можна описати як укладку двох типів моноатомних шарів: **А** і **А'** при $z = 0$ і $z = 1/2$ та **Б** при $z = 1/4$ і $z = 3/4$, які чергуються вздовж кристалографічного напрямку [001] з послідовністю **АБА'Б** (рис. 3). Шари **А** та **А'** є ідентичними, однак шар **А'** зміщений у площині (001) відносно сітки **А** (площина ковзного відбиття *n*). Атоми Zr та статистичної суміші Al і Sb (*M*1) у шарі **А** утворюють сітку з трикутників, квадратів і гексагонів (символ сітки: $3^2.4.3.6$ для вузла Zr, $3^3.6$ для вузла *M*1). Шар **Б** утворений атомами Zr і статистичною сумішшю атомів Al і Sb (*M*2), що чергуються вздовж кристалографічних напрямків [100] і [010], формуючи сітку з квадратів (символ сітки: 4^4 вузлів Zr і *M*2). Атоми шарів **А** та **А'** утворюють тетрагональні антипризми Zr_8, у центрах яких знаходяться атоми *M*2 з шару **Б**, і гексагональні антипризми $M1_4Zr_8$, у центрах яких знаходяться атоми Zr з шару **Б**. Атоми статистичної суміші *M*1 у многогранниках навколо атомів Zr формують тетраедри. Таким чином структуру сполуки Zr_5AlSb_2 побудовано з двох типів ізольованих колон вздовж кристалографічного напрямку [001] (рис. 4). Колони побудовано з центрованих тетрагональних антипризм $\underline{M2}Zr_8$ (атоми Zr з ПСТ 16*k*) та тетраедрів $\underline{Zr2}M1_4$ (атоми Zr з ПСТ 4*b*). Тетрагональні антипризми з'єднані між собою квадратними гранями, тоді як тетраедри – ребрами.

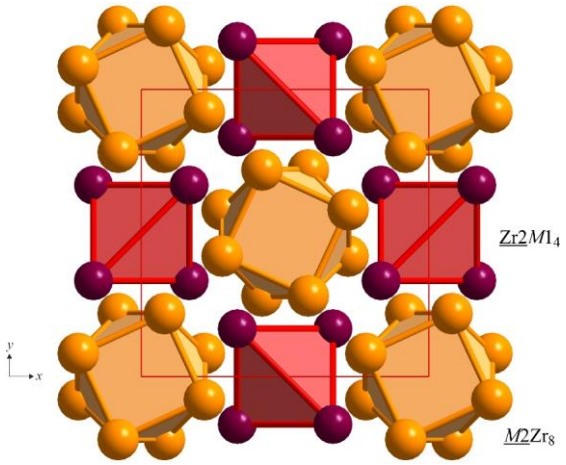


Рис. 4. Укладка тетрагональних антипризм $\underline{M2}Zr_8$ і тетраедрів $\underline{Zr2}M1_4$ у структурі сполуки Zr_5AlSb_2 вздовж кристалографічного напрямку [001]
Fig. 4. Stacking of square antiprisms $\underline{M2}Zr_8$ and tetrahedra $\underline{Zr2}M1_4$ in the structure of the compound Zr_5AlSb_2 along the crystallographic direction [001]

4. Висновки

Кристалічна структура тернарної сполуки змінного складу $Zr_5Al_{1,0-0,4}Sb_{2,0-2,6}$ належить до тетрагонального структурного типу W_5Si_3 (символ Пірсона *tI*32, просторова група *I*4/*mcm*). Атоми Al та Sb утворюють статистичні суміші різного складу у двох незалежних кристалографічних положеннях. Структуру сполуки побудовано з ізольованих колон тетрагональних антипризм $\underline{M2}Zr_8$ та тетраедрів $\underline{Zr2}M1_4$, що простягаються вздовж кристалографічного напрямку [001].

5. Подяка

Роботу виконано за фінансової підтримки ґранту Міністерства освіти і науки України № 0124U000989.

---

1. *Maryskevych D., Tokaychuk Ya., Gladyshevskii R.* Crystal structure of the ternary compounds T_2AlSb_3 (T = Zr, Hf) // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2025. Iss. 66. P. 49–58 (in Ukrainian). DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6601.049
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. *Villars P., Cenzual K.* (Eds.). Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Materials Park: ASM International (OH), Release 2023/24.
5. *Horyn R., Lukaszewicz K.* The crystal structure of Nb_5Sn_2Si // Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. 1970. Vol. 18. P. 59–64.
6. *Aronsson B.* The crystal structure of Mo_5Si_3 and W_5Si_3 // Acta Chem. Scand. 1955. Vol. 9. P. 1107–1110.
5. *Wu J., Liu B., Cui Y., Wang H.* et al. Type-II superconductivity in W_5Si_3-type Nb_5Sn_2Al // Supercond. Sci. Technol. 2019. Vol. 32. Art. 045010. DOI: https://doi.org/10.1088/1361-6668/ab0453
8. *Kozlov A. Yu., Pavlyuk V. V.* New ternary antimonides Ti_5XSb_2 with W_5Si_3 structure type // Intermetallics. 2003. Vol. 11. P. 237–239. DOI: https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00232-7
9. *Pietzka M. A., Schuster J. C.* New ternary aluminides T_5M_2Al having W_5Si_3-type structure // J. Alloys Compd. 1995. Vol. 230. P. L10–L12. DOI: https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02043-8
10. *Bulanova M., Tedenac J. C., Fartushna I., Ayral R. M.* et al. Isothermal section of the Ti–Ga–Sn system at 1300°C // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 695. P. 3648–3654. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.382
11. *Maryskevych D., Tokaychuk Ya., Gladyshevskii R.* The ternary system Zr–Al–Sn: isothermal section of the phase diagram at 600°C and crystal structures of the compounds // Chem. Met. Alloys. 2022. Vol. 15. P. 1–7. DOI: https://doi.org/10.30970/cma15.0421
12. *Voznyak I. V., Tokaychuk Ya. O., Gladyshevskii R. E.* W_5Si_3-type compounds in the (Zr,Hf)–Ga–Sn systems // Coll. Abstr. 11th Int. Conf. Crystal Chem. Intermet. Compd. 2010. P. 135.
13. *Huang W. H., Chung M. Y., Lee C. S.* Syntheses, crystal structures, resistivities and electronic structures of $Hf_5Al_{3-x}Sb_x$ (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
14. *Voznyak I., Tokaychuk Ya., Gladyshevskii R.* The system Hf–Ga–Sn at 600°C and the crystal structure of $Hf_5Ga_{1.24-0.52}Sn_{1.76-2.48}$ // Chem. Met. Alloys. 2011. Vol. 4. P. 175–187. DOI: https://doi.org/10.30970/cma4.0200
15. *Voznyak I., Tokaychuk Ya., Gladyshevskii R.* Crystal structure of the $Hf_5Ga_{1.5}Sb_{1.5}$ compound // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2012. Iss. 53. P. 109–114 (in Ukrainian).

16. STOE *WinXPow* (Version 2.21). Darmstadt: Stoe & Cie, 2005.
17. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent developments of the Program *FULLPROF* // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
18. *Krypyakevych P. I.* Structure Types of Intermetallic Compounds: Nauka, 1977. 290 p.
19. *Gladyshevskii R. E., Pukas S. Ya.* Applied Crystal Chemistry. 4th Edition // Ivan Franko National University of Lviv. 2022. 126 p. (in Ukrainian).

CRYSTAL STRUCTURE OF THE TERNARY COMPOUND $Zr_5Al_{1.0\text{-}0.4}Sb_{2.0\text{-}2.6}$

D. Maryskevych*, Ya. Tokaychuk

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

New ternary compound $Zr_5Al_{1.0\text{-}0.4}Sb_{2.0\text{-}2.6}$ was synthesized from the high-purity metals (zirconium ≥ 99.95 mass %, Al ≥ 99.99, antimony ≥ 99.97) by arc melting in a water-cooled copper crucible with a tungsten electrode under a purified argon atmosphere, using Ti as a getter. Alloys were annealed at 600 °C in a quartz ampoule under vacuum for 1 month and subsequently quenched into cold water. The crystal structure of the ternary compound was determined by using X-ray powder diffraction pattern of single-phase sample of nominal composition $Zr_{62.5}Al_{12.5}Sb_{25}$, collected at room temperature on a PROTO AXRD Benchtop diffractometer (Cu *K*α-radiation, angular range $20° \le 2\theta \le 120°$, step 0.015°). The chemical composition of the compound ($Zr_{5.0(1)}Al_{1.0(6)}Sb_{2.0(4)}$) was confirmed by energy-dispersive X-ray spectral analysis, carried out using an electron microscope Tescan Vega 3 LMU.

The crystal structure of the ternary compound with refined composition $Zr_5Al_{1.00(2)}Sb_{2.00(2)}$ belongs to the structure type W_5Si_3, Pearson symbol *tI*32, space group *I*4/*mcm* (*a* = 11.08929(19), *c* = 5.53383(13) Å, R_B = 0.0608). The structure of the compound is characterized by the statistical distribution of aluminum and antimony atoms over two sites. A tendency toward ordering of the *p*-element atoms is observed: Wyckoff position 8*h* is predominantly occupied by Sb atoms (*M*1 = 0.133(7)Al + 0.867(7)Sb), whereas position 4*a* is mainly occupied by Al atoms (*M*2 = 0.735(11)Al + 0.265(11)Sb).

The values of the interatomic distances correlate with the sums of corresponding atomic radii, with the exception of slightly shorter distances between Zr atoms ($\delta_{(Zr2–Zr2)}$ = 2.76692(13) Å), between Zr and atoms of the statistical mixtures *M* ($\delta_{(Zr1–M1)}$ = 2.911(2) and 2.994(2), $\delta_{(Zr1–M2)}$ = 2.9152(15), $\delta_{(Zr2–M1)}$ = 2.9273(11) Å), and between atoms of the statistical mixture *M*2 ($\delta_{(M2–M2)}$ = 2.76692(13) Å). These deviations indicate significant interactions between these atoms and a considerable degree of covalent character in the bonding.

The structure of the compound $Zr_5Al_{1.0\text{-}0.4}Sb_{2.0\text{-}2.6}$ is built up from infinite columns of *M*-centered square antiprisms $\underline{M2}Zr_8$ and Zr-centered tetrahedra $\underline{Zr}M1_4$ along the crystallographic direction [001].

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

Отримано 12.11.2025;
в остаточному вигляді – 19.01.2026;
прийнято до друку – 12.02.2026;
оприлюднено онлайн − 06.11.2026.