ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2026. Випуск 68. С. 32–42
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2026. Issue 68. P. 32–42

УДК 546:548.736.4

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕРНАРНОЇ СПОЛУКИ $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$

Н. Климентій*, Н. Семусьо, С. Пукас, Р. Гладишевський

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

Методами рентгенівської порошкової дифракції та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії виявлено існування тернарної сполуки $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$ у потрійній системі Ho–Al–Si за температури 600 °C. З'ясовано, що кристалічна структура алюмосиліциду гольмію $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$ належить до тетрагонального типу Mo_2FeB_2 ($Ho_2Al(Al_{0,25}Si_{0,75})_2$, символ Пірсона *tP*10, просторова група *P*4/*mbm*, послідовність зайнятих правильних систем точок *hga*, параметри елементарної комірки a = 6,8554(3), c = 4,2680(2) Å). Параметри комірки сполуки $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$ добре вкладаються в загальну закономірність зміни параметрів комірок ізоструктурних сполук $R_2Al_{1,5}Si_{1,5}$, де R = Sc, Y, Dy, Ho, Er, Yb. Структура сполуки $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$ характеризується частково невпорядкованим розміщенням атомів – правильна система точок 4*g* просторової групи *P*4/*mbm* зайнята статистичною сумішшю атомів Al та Si. Для атомів Al притаманна кубооктаедрична координація, тоді як для атомів Al та Si, які перебувають у статистиці, характерне тригонально-призматичне оточення з додатковими трьома атомами навпроти усіх бокових граней призми.

Ключові слова: алюмосиліциди рідкісноземельних металів, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, рентгенівська порошкова дифракція, кристалічна структура.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6801.032

1. Вступ

Потрійні системи *R*–Al–Si (*R* = Sc, Y, La–Lu) характеризуються існуванням рядів ізоструктурних тернарних сполук [1, 2]. Найбільша кількість алюмосиліцидів рідкісноземельних металів у системах *R*–Al–Si має структуру гексагонального типу $CaAl_2Si_2$, антитипу Ce_2SO_2 (RAl_2Si_2, символ Пірсона *hP*5, просторова група *P*-3*m*1) – 13 представників; дещо менша кількість – ромбічного типу CrB, антитипу α-TlI ($R(Al_{0,5}Si_{0,5})$, *oS*8, *Cmcm*) – 10 представників; тетрагонального типу Tb_6Al_3Si (R_6Al_3Si, *tI*80, *I*4/*mcm*) – 8 представників; тетрагонального типу α-$ThSi_2$ ($R(Al_{0,5}Si_{0,5})_2$, *tI*12, $I4_1/amd$) – 7 представників [3–6].

Згідно з базою даних Pearson's Crystal Data [7] відомо про існування п'яти тернарних алюмосиліцидів у системах *R*–Al–Si (*R* = Sc, Y, Dy, Er, Yb), структура яких належить до тетрагонального типу Mo_2FeB_2 (*tP*10, *P*4/*mbm*) [8]. У цьому типі спостерігається впорядковане розташування всіх атомів, і кожен сорт атома займає лише одну правильну систему точок просторової групи P4/mbm (Fe – 2a, Mo – 4h та B – 4g). У випадку ізоструктурних тернарних сполук систем *R*–Al–Si, де *R* – Y, Dy, Er, спостерігається часткова невпорядкованість, правильна система точок 4*g* просторової групи *P*4/*mbm* зайнята статистичною сумішшю атомів Al та Si у співвідношенні 0,25:0,75 для сполук із Y та Er (склад сполук описують формулою $R_2Al_{1,5}Si_{1,5}$) [9, 10]

© Климентій Н., Семусьо Н., Пукас С. та ін., 2026

та 0,5:0,5 – для сполуки із Dy (склад сполуки Dy_2Al_2Si) [11]. У випадку сполук із Sc та Yb спостерігається впорядковане розташування всіх атомів і склад сполук описують формулою R_2AlSi_2 [12, 13] (табл. 1).

Таблиця 1

Параметри елементарних комірок тернарних алюмосиліцидів рідкісноземельних металів зі структурою типу Mo_2FeB_2 та розподіл атомів за правильними системами точок 4*h*, 4*g* і 2*a* просторової групи *P*4/*mbm* для прототипу та ізоструктурних сполук

Table 1

Unit-cell parameters and atom distribution on the sites in Wyckoff positions 4*h*, 4*g*, and 2*a*, space group *P*4/*mbm*, for the prototype Mo_2FeB_2 and isotypic ternary rare-earth aluminum silicides

Сполука	Параметри комірки			Правильні системи точок		
	a, Å	*c*, Å	*V*, Å^3	4*h*	4*g*	2*a*
Mo_2FeB_2 [8]	5,782	3,148	105,2	Mo	B	Fe
Sc_2AlSi_2 [12]	6,597	3,994	173,8	Sc	Si	Al
$Y_2Al_{1,5}Si_{1,5}$ [9]	6,9242	4,3040	206,35	Y	0,25Al + 0,75Si	Al
Dy_2Al_2Si [11]	6,943	4,280	206,3	Dy	0,5Al + 0,5Si	Al
$Er_2Al_{1,5}Si_{1,5}$ [10]	6,8202	4,2421	197,32	Er	0,25Al + 0,75Si	Al
Yb_2AlSi_2 [13]	6,7731	4,2403	194,52	Yb	Si	Al

Ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем *R*–Al–Si із *R* = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er побудовано у повних концентраційних інтервалах лише при 600 °C [14–21]. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ho–Al–Si побудовано у повному концентраційному інтервалі при 500 °C [22]. Згідно з базою даних [7], у системі Ho–Al–Si утворюється шість тернарних сполук: $HoAl_2Si_2$, $HoAl_{2,8}Si_{0,2}$, $Ho_2Al_3Si_2$, HoAlSi, Ho_2AlSi_2 та Ho_6Al_3Si. Автори праці [22] підтвердили при 500 °C існування трьох відомих раніше тернарних сполук: $Ho_2Al_3Si_2$ (структурний тип $Y_2Al_3Si_2$), Ho_2AlSi_2 (W_2CoB_2) та Ho_6Al_3Si (Tb_6Al_3Si), однак існування сполук $HoAl_2Si_2$, $HoAl_{2,8}Si_{0,2}$ та HoAlSi за умов експерименту не спостерігали. Також відомо про існування ще трьох тернарних фаз, $Ho_7Al_6Si_7$, $Ho_5Al_{14}Si$ та $Ho_{15}Al_{13}Si_{12}$, із невідомими структурами [23]. Тому актуальним є подальше дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Ho–Al–Si. Існує ймовірність утворення значно більшої кількості тернарних фаз за підвищення температури до 600 °C.

2. Матеріали та методика експерименту

Для дослідження синтезовано одинадцять трикомпонентних сплавів різного складу з компактних металів з таким масовим вмістом (%) основного компонента: Ho ≥ 99,83, Al ≥ 99,998, Si ≥ 99,999. Зразки масою 1 г виготовляли сплавлянням шихти з вихідних компонентів в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді за допомогою вольфрамового електрода в атмосфері аргону під тиском 0,5 атм. Для подальшого дослідження сплави піддавали гомогенізуючому відпалу при 600 °C у вакуумованих кварцових ампулах у муфельних печах; час відпалу становив 720 год. Рентгенофазовий аналіз проводили

за дифрактограмами, одержаними на дифрактометрі ДРОН-2.0М з характеристичним відфільтрованим промінням Fe *Kα*. Для ідентифікації фаз було використано базу даних Pearson's Crystal Data [7]. Уточнення структури проведено методом Рітвельда за допомогою програми DBWS [24] на основі масивів дифракційних даних, отриманих на дифрактометрі STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$). Для визначення кількісного складу зразків та фаз використано скануючу електронну мікроскопію (СЕМ) та енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію (ЕДРС). Дослідження проводили у Центрі колективного користування науковим обладнанням "Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук" з використанням скануючого електронного мікроскопа Tescan Vega3 LMU.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Для двох зразків – $Ho_{40}Al_{30}Si_{30}$ та $Ho_{40}Al_{34}Si_{26}$ – визначено склади індивідуальних фаз за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Згідно з результатами ЕДРС загальний склад зразка $Ho_{40}Al_{30}Si_{30}$ описано формулою $Ho_{40,8(3)}Al_{32,9(5)}Si_{26,3(4)}$. На рис. 1 зображено фотографію поверхні шліфа зразка $Ho_{40}Al_{30}Si_{30}$ та розподіл елементів на поверхні цього зразка. Зразок $Ho_{40}Al_{30}Si_{30}$ містить чотири фази. Основну фазу (світло-сіру) описано формулою $Ho_{39,2(4)}Al_{31,9(4)}Si_{28,9(5)}$, що відповідає тернарній сполуці $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$ (структурний тип Mo_2FeB_2, символ Пірсона *tP*10, просторова група *P*4/*mbm*). Друга фаза (темна) має склад $Ho_{25,6(4)}Al_{67,2(6)}Si_{7,2(6)}$, що належить сполуці $HoAl_{2,8}Si_{0,2}$ ($BaPb_3$, *hR*36, *R*-3*m*). Третю фазу (світлу) описано формулою $Ho_{50,1(4)}Al_{5,7(5)}Si_{44,2(6)}$ – це твердий розчин Al у бінарній сполуці HoSi (CrB, *oS*8, *Cmcm*), четверта фаза (сіра) має склад $Ho_{34,2(5)}Al_{61,7(6)}Si_{4,1(6)}$, що належить бінарній сполуці $HoAl_2$ ($MgCu_2$, *cF*24, *Fd*-3*m*), яка розчиняє незначну кількість Si. Співіснування чотирьох фаз в трикомпонентному зразку пояснено його нерівноважністю.

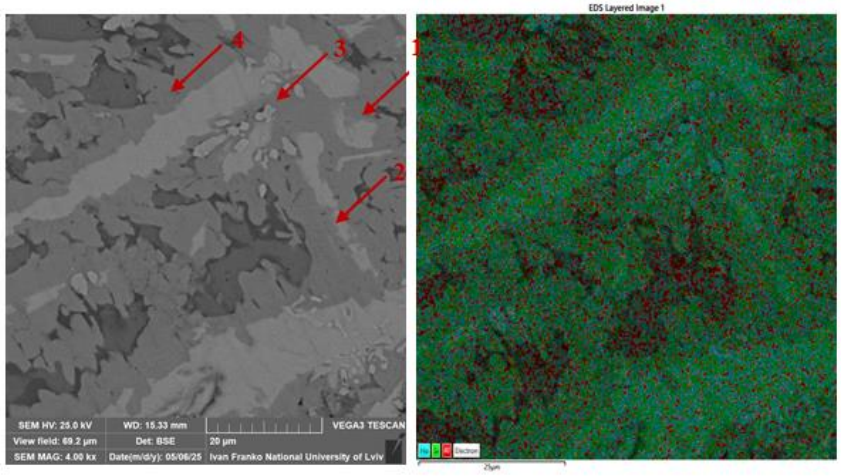


Рис. 1. Фотографія поверхні шліфа зразка $Ho_{40}Al_{30}Si_{30}$: фази $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$ (*1*), $HoAl_{2,8}Si_{0,2}$ (*2*), $HoAl_{0,1}Si_{0,9}$ (*3*) та $HoAl_2$ (*4*), а також розподіл елементів на поверхні цього зразка
Fig. 1. SEM-image of the sample $Ho_{40}Al_{30}Si_{30}$: $Ho_2Al_{1.5}Si_{1.5}$ (*1*), $HoAl_{2.8}Si_{0.2}$ (*2*), $HoAl_{0.1}Si_{0.9}$ (*3*), and $HoAl_2$ (*4*), as well as the elemental mapping of the sample

Згідно з ЕДРС загальний склад зразка $Ho_{40}Al_{34}Si_{26}$ описано формулою $Ho_{40,4(5)}Al_{37,2(6)}Si_{22,4(6)}$. На рис. 2 зображено фотографію поверхні шліфа зразка $Ho_{40}Al_{34}Si_{26}$ та розподіл елементів на поверхні цього зразка. Основну фазу (сіру) описано формулою $Ho_{40,6(4)}Al_{30,2(4)}Si_{29,2(6)}$, що відповідає тернарній сполуці $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$ (Mo_2FeB_2, *tP*10, *P*4/*mbm*). Друга фаза (темна) має склад $Ho_{32,4(4)}Al_{65,0(5)}Si_{2,6(6)}$, що належить бінарній сполуці $HoAl_2$ ($MgCu_2$, *cF*24, *Fd*-3*m*), яка розчиняє незначну кількість Si. Третю фазу (світлу) описано формулою $Ho_{50,8(5)}Al_{15,1(7)}Si_{39,1(5)}$ – це твердий розчин Al у бінарній сполуці HoSi (CrB, *oS*8, *Cmcm*). Також на фотографії мікроструктури дослідженого зразка помітні чорні цятки, які відповідають оксиду Ho_2O_3 ($(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$, *cI*80, *Ia*-3).

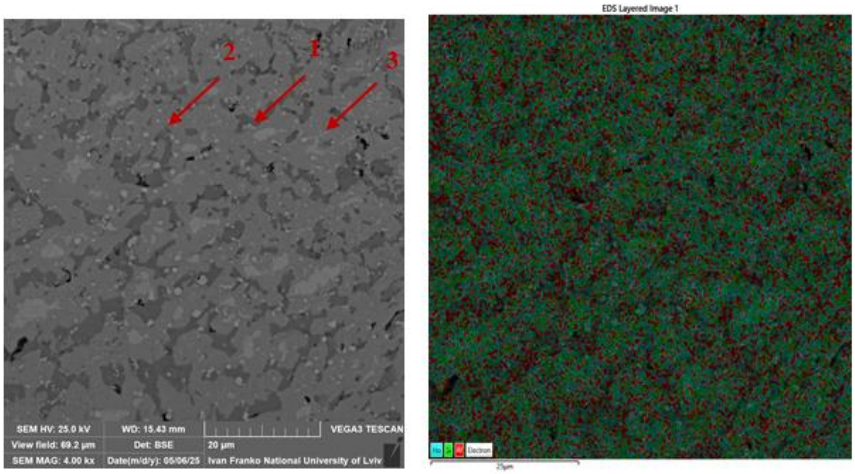


Рис. 2. Фотографія поверхні шліфа зразка $Ho_{40}Al_{34}Si_{26}$: фази $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$ (*1*), $HoAl_2$ (*2*) та $HoAl_{0,3}Si_{0,7}$ (*3*), а також розподіл елементів на поверхні цього зразка
Fig. 2. SEM-image of the sample $Ho_{40}Al_{34}Si_{26}$: $Ho_2Al_{1.5}Si_{1.5}$ (*1*), $HoAl_2$ (*2*), and $HoAl_{0.3}Si_{0.7}$ (*3*), as well as the elemental mapping of the sample

Рентгенівським дифракційним методом порошку підтверджено існування тернарної сполуки $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$ та вперше визначено кристалографічні параметри її структури. Згідно із рентгенівським фазовим аналізом, зразок $Ho_{40}Al_{34}Si_{26}$ містить чотири фази. Основною фазою (75 мас. %) є сполука $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$, кристалічна структура якої належить до типу Mo_2FeB_2, який є тернарним варіантом бінарного типу U_3Si_2 (*tP*10, *P*4/*mbm*, a = 6,8554(3), c = 4,2680(2) Å). Друга фаза (13 мас. %) – це бінарна сполука $HoAl_2$ ($MgCu_2$, *cF*24, *Fd*-3*m*, a = 7,8014(4) Å), для якої спостерігається незначна розчинність Si, а третя фаза (7 мас. %) – це сполука $HoAl_{0,3}Si_{0,7}$ (CrB, *oS*8, *Cmcm*, a = 4,2320(8), b = 10,500(2), c = 3,8349(6) Å). Четвертою фазою (5 мас. %) є оксид Ho_2O_3 ($(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$, *cI*80, *Ia*-3, a = 10,5959(9) Å). Визначені нами параметри елементарної комірки сполуки $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$ (a = 6,8554(3), c = 4,2680(2) Å, V = 200,6(2) Å^3) добре корелюють із параметрами елементарних комірок відомих ізоструктурних алюмосиліцидів рідкісноземельних металів (табл. 1). Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми зразка складу $Ho_{40}Al_{34}Si_{26}$ зображено на рис. 3. Результати уточнення кристалічної структури індивідуальних фаз у зразку $Ho_{40}Al_{34}Si_{26}$ подано у табл. 2.

У структурному типі Mo_2FeB_2 спостерігається впорядковане розташування всіх атомів, і кожен сорт атома займає лише одну правильну систему точок просторової групи *P*4/*mbm* (2*a*, 4*h* та 4*g*).

Уточнення параметрів кристалічної структури сполуки $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$ проведено методом Рітвельда, керуючись моделлю структурного типу та зважаючи на літературні відомості про ізоструктурні сполуки. Варто зазначити, що для сполук $R_2Al_{1,5}Si_{1,5}$, де *R* = Sc, Y та Dy, зроблено повне визначення кристалічної структури, і кожна з цих сполук характеризується різним заповненням правильної системи точок 4*g*. Під час уточнення структури сполуки із Ho ми спробували два варіанти: перший – правильну систему точок 4*g* заповнювали виключно атомами Si (як у прототипі), а в другому варіанті це положення заповнювали статистичною сумішшю атомів Al та Si із різним їхнім співвідношенням Al/Si. Варіант зі статистичною сумішшю 0,25Al + 0,75Si добре узгоджується зі складом сполуки, визначеним за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. У табл. 3 подано координати та параметри зміщення атомів у структурі сполуки $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$, а у табл. 4 наведено контактні міжатомні віддалі у структурі цієї сполуки, що узгоджуються із сумою атомних радіусів [25].

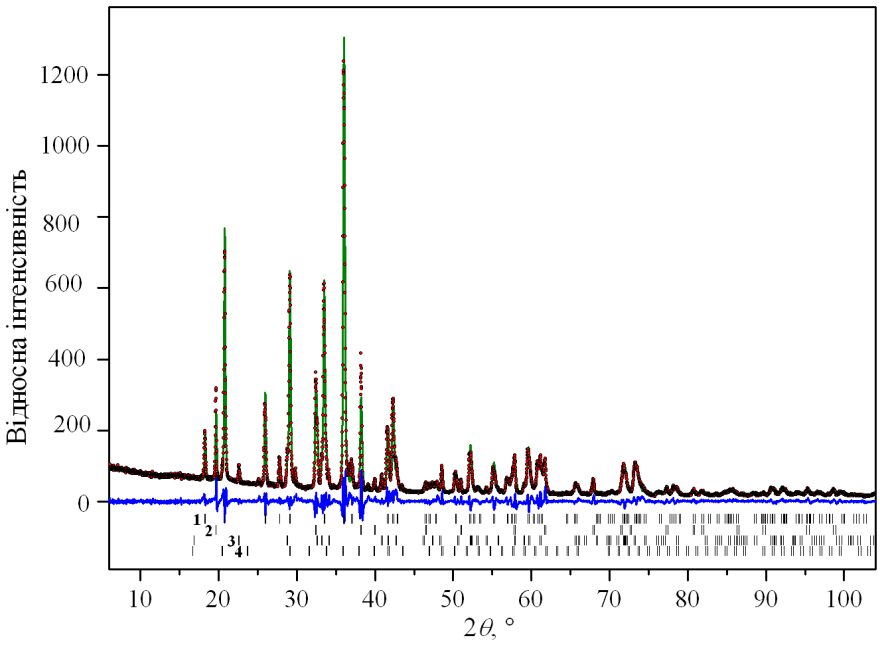


Рис. 3. Експериментальна (точки), розрахована (лінія) та різницева (внизу рисунка) дифрактограми (проміння Cu $K\alpha_1$) зразка складу $Ho_{40}Al_{34}Si_{26}$. Вертикальні штрихи вказують положення піків фаз $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$ (*1*), $HoAl_2$ (*2*), $HoAl_{0,3}Si_{0,7}$ (*3*) та Ho_2O_3 (*4*)
Fig. 3. Observed (dots), calculated (line), and difference (bottom) X-ray powder diffraction patterns (Cu $K\alpha_1$ radiation) for the sample $Ho_{40}Al_{34}Si_{26}$. Vertical bars indicate the peak positions of the phases $Ho_2Al_{1.5}Si_{1.5}$ (*1*), $HoAl_2$ (*2*), $HoAl_{0.3}Si_{0.7}$ (*3*), and Ho_2O_3 (*4*)

Таблиця 2

Результати уточнення кристалічної структури індивідуальних фаз у зразку $Ho_{40}Al_{34}Si_{26}$

Table 2

Results of the refinement of the crystal structures of the individual phases in the sample $Ho_{40}Al_{34}Si_{26}$

Фаза	$Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$	$HoAl_2$	$HoAl_{0,3}Si_{0,7}$	Ho_2O_3
Вміст, мас. %	75(1)	13(1)	7(2)	5(2)
Структурний тип	Mo_2FeB_2	$MgCu_2$	CrB	$(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2O_3$
Символ Пірсона	*tP*10	*cF*24	*oS*8	*cI*80
Просторова група	*P*4/*mbm*	*Fd*-3*m*	*Cmcm*	*Ia*-3
Параметри комірки:				
a, Å	6,8554(3)	7,8014(4)	4,2320(8)	10,5959(9)
b, Å	–	–	10,500(2)	–
c, Å	4,2680(2)	–	3,8349(6)	–
Об'єм комірки *V*, Å^3	200,6(2)	474,80(4)	170,40(6)	1189,6(2)
Кількість формульних одиниць *Z*	2	8	4	16
Густина D_x, г см$^{-3}$	6,841	6,127	7,526	8,442
Фактор достовірності R_B	0,0541	0,0812	0,0847	0,0993
Параметри ширини піків *U*, *V*, *W*	0,308(9), 0,0204(6), 0,0180(9)			
Параметр змішування η	0,61(1)			
Параметр асиметрії піків C_M	0,216(7)			
Кількість уточнених параметрів	27			
Фактори достовірності R_p, R_{wp}	0,0732, 0,0958			

Закономірно, що для атомів меншого розміру – атомів Al та Si (r_{Al} = 1,43 Å, r_{Si} = 1,32 Å) – спостерігається менше координаційне число, ніж для атомів Ho (r_{Ho} = 1,79 Å) [25]. Для статистичної суміші атомів Al та Si координаційне число становить 9, для атомів Al – 12, а для атомів Ho – 17. Для атомів Al та Si, які перебувають у статистиці, характерне тригонально-призматичне оточення з трьома додатковими атомами навпроти усіх бічних граней призм. У вершинах тригональних призм знаходяться атоми Ho, а навпроти граней є два атоми Al та один атом позначено літерою *M*, що відповідає статистичній суміші атомів Al та Si, склад многогранника – Ho_6Al_2M. Координаційним многогранником атома Al є кубооктаедр Ho_8M_4, а атома Ho – пентагональна призма з сімома додатковими атомами: п'ятьма атомами навпроти бічних граней призми, двома – навпроти основ призми, склад многогранника – $Ho_7Al_4M_6$.

Таблиця 3

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$: структурний тип Mo_2FeB_2, символ Пірсона *tP*10, просторова група *P*4/*mbm*, a = 6,8554(3), c = 4,2680(2) Å, M = 0,25Al + 0,75Si, Z = 2, R_B = 0,0541

Table 3

Atom coordinates and isotropic displacement parameters in the structure of the compound $Ho_2Al_{1.5}Si_{1.5}$: structure type Mo_2FeB_2, Pearson symbol *tP*10, space group *P*4/*mbm*, a = 6.8554(3), c = 4.2680(2) Å, M = 0.25Al + 0.75Si, Z = 2, R_B = 0.0541

Атом	ПСТ	Координати атомів			$B_{ізо}$, Å^2
		x	*y*	*z*	
Ho	4*h*	0,1768(2)	0,6768(2)	½	1,19(4)
M	4*g*	0,6227(5)	0,1227(5)	0	1,40(1)
Al	2*a*	0	0	0	1,72(2)

Таблиця 4

Міжатомні віддалі у структурі сполуки $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$

Table 4

Interatomic distances in the structure of the compound $Ho_2Al_{1.5}Si_{1.5}$

Атоми		δ, Å
Ho	– 2 *M*	2,887(3)
	– 4 *M*	2,985(3)
	– 4 Al	3,306(1)
	– 1 Ho	3,428(2)
	– 4 Ho	3,572(2)
	– 2 Ho	4,2680(2)

Атоми		δ, Å
Al	– 4 *M*	2,719(3)
	– 8 Ho	3,306(1)
M	– 1 *M*	2,379(5)
	– 2 Al	2,719(3)
	– 2 Ho	2,887(3)
	– 4 Ho	2,985(3)

Загалом структуру сполуки $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$ можна розглядати як укладку вздовж кристалографічного напрямку [001] колон тетрагональних призм складу $\underline{Al}Ho_8$, з'єднаних між собою спільними квадратними гранями, та тригональних призм складу $\underline{M}Ho_6$, з'єднаних між собою трикутними гранями. У площині [110] кожна тетрагональна призма з'єднана з чотирма іншими за допомогою спільних ребер, а кожна тригональна призма з'єднана з однією тригональною призмою за допомогою спільної прямокутної грані призми та трьома іншими призмами за допомогою спільних ребер. На рис. 4 зображено проєкцію елементарної комірки та укладку тетрагональних і тригональних призм у структурі сполуки $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$, а також координаційні многогранники атомів.

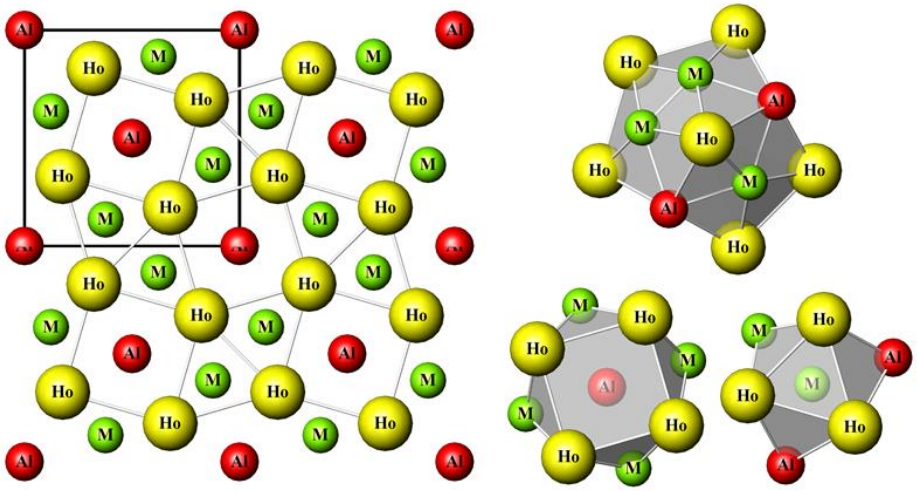


Рис. 4. Проєкція структури сполуки $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$ вздовж кристалографічного напрямку [001]; виділено укладку тетрагональних і тригональних призм, а також координаційні многогранники атомів
Fig. 4. Projection of the structure of the compound $Ho_2Al_{1.5}Si_{1.5}$ along the crystallographic direction [001]; the stacking of square and trigonal prisms is highlighted, and the coordination polyhedra of the different sites are shown

4. Висновки

Виявлено існування при 600 °C тернарної сполуки $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$ зі структурою типу Mo_2FeB_2 (*tP*10, *P*4/*mbm*) та рентгенівським дифракційним методом порошку визначено параметри її кристалічної структури. За результатами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії та рентгенівської дифракції підтверджено існування при 600 °C тернарної сполуки $HoAl_{2,8}Si_{0,2}$ зі структурою типу $BaPb_3$, бінарної HoSi та тернарної $HoAl_{0,3}Si_{0,7}$ сполук зі структурою типу CrB та бінарної сполуки $HoAl_2$ зі структурою типу $MgCu_2$. Структура сполуки $Ho_2Al_{1,5}Si_{1,5}$ (просторова група *P*4/*mbm*) характеризується частково невпорядкованим розміщенням атомів, одне із трьох положень, що заповнене у цій структурі, а саме положення 4*g* зайнято статистичною сумішшю атомів Al та Si. Координаційне оточення атомів Al, у положенні, яке зайнято виключно атомами Al, є кубооктаедричним (координаційне число 12), тоді як для атомів Al та Si, що перебувають у статистиці, характерне тригонально-призматичне оточення з додатковими трьома атомами навпроти усіх бокових граней призм (координаційне число 9), що узгоджується з радіусами атомів Al та Si.

1. *Melnyk I., Pikus S., Semuso N., Gladyshevskii R.* Phase diagrams of the *Ln*–Al–{Si,Ge} systems // Arch. Mater. Sci. 2004. Vol. 25. P. 113–131.
2. *Melnyk I., Pikus S., Kuprysyuk V., Semuso N., Gladyshevskii R.* Structure types formed in the *Ln*–Al–{Si,Ge} systems // Arch. Mater. Sci. 2005. Vol. 26. P. 279–301.

3. *Zachariasen W. H.* Crystal chemical studies of the 5*f*-series of elements. I. New structure types // Acta Crystallogr. 1948. Vol. 1. P. 265–268. DOI: https://doi.org/10.1107/S0365110X48000703
4. *Helmholz L.* The crystal structure of the low temperature modification of thallous iodide // Z. Kristallogr. 1936. Vol. 95. P. 129–137. DOI: https://doi.org/10.1524/zkri.1936.95.1.129
5. *Dubenko I. S., Evdokimov A. A., Ionov V. M.* Crystal structure of Tb_6Al_3Si // Kristallografiya. 1987. Vol. 32. P. 347–351.
6. *Brauer G., Mitius A.* Die Kristallstruktur des Thoriumsilicids $ThSi_2$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 1942. Vol. 249. P. 325–339. DOI: https://doi.org/10.1002/zaac.19422490401
7. *Villars P., Cenzual K.* (Eds.). Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2023/24, ASM International, Materials Park (OH).
8. *Rieger W., Nowotny H., Benesovsky F.* Die Kristallstruktur von Mo_2FeB_2 // Monatsh. Chem. 1964. Vol. 95. P. 1502–1503.
9. *Semuso N., Pukas S., Gladyshevskii E., Gladyshevskii R.* New ternary compounds in the Y–Al–Si system // Coll. Abstr. 10 Int. Conf. Crystal Chem. Intermet. Compd. Lviv, 17–20 September 2007. P. 81.
10. *Pukas S., Łasocha W., Gladyshevskii R.* Phase equilibria in the Er–Al–Si system at 873 K // CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 2009. Vol. 33. P. 23–26. DOI: https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.07.017
11. *Yanson T. I., Zarechnyuk O. S.* Crystal structure of the compound Dy_2Al_2Si // Visn. Lviv. Derzh. Univ., Ser. Khim. 1984. Vol. 25. P. 11–13.
12. *Tyvanchuk A. T., Yanson T. I., Kotur B. Ya., Zarechnyuk O. S., Kharakterova M. L.* Isothermal section of the Sc–Al–Si system at 770 K // Russ. Metall. 1988. Vol. 4. P. 190–192.
13. *Shah K. V., Bonville P., Manfrinetti P., Wrubl F., Dhar S. K.* The $Yb_2Al_{1-x}Mg_xSi_2$ series from a spin fluctuation ($x = 0$) to a magnetically ordered ground state ($x = 1$) // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. Vol. 21. Art. 176001.
14. *Du J., Tu H., Peng H., Liu Y., Wu C., Wang J., Su X.* Phase equilibria of the Al–Si–La system between 0 and 50 at. % La at 600 and 800 °C // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 765. P. 608–615. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.328
15. *Li Y., Li Z., Liu Y., Wang X.* Isothermal section of Al–Si–Ce ternary system at 1073 K // J. Phase Equilib. Diffus. 2014. Vol. 35(3). P. 276–283. DOI: https://doi.org/10.1007/s11669-014-0306-x
16. *Cardinale A. M., Maccio D., Saccone A.* Phase relationships of the *R*–Al–Si systems. The Pr–Al–Si isothermal section at 500 °C // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. Vol. 121. P. 1151–1157. DOI: https://doi.org/10.1007/s10973-015-4906-4
17. *Cardinale A. M., Maccio D., Delfino S., Saccone A.* Experimental investigation of the Nd–Al–Si system. The isothermal section at 500 °C // J. Therm. Anal. Calorim. 2011. Vol. 103. P. 103–109. DOI: https://doi.org/10.1007/s10973-010-1112-2
18. *Cardinale A. M., Maccio D., Saccone A.* Phase equilibria in the Sm–Al–Si system at 500 °C // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. Vol. 116. P. 61–67. DOI: https://doi.org/10.1007/s10973-014-3722-6
19. *Cardinale A. M., Parodi N.* The Gd–Al–Si isothermal section at 500 °C // J. Phase Equilib. Diffus. 2018. Vol. 39. P. 68–73. DOI: https://doi.org/10.1007/s11669-017-0608-x

20. *Cardinale A. M., Parodi N., Saccone A.* The 500 °C isothermal section of the Tb–Al–Si system and thermal behavior of selected Al-rich alloy // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. Vol. 130. P. 525–533.
DOI: https://doi.org/10.1007/s10973-017-6241-4
21. *Cardinale A. M., Maccio D., Saccone A.* Phase equilibria of the Dy–Al–Si system at 500 °C // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. Vol. 108. P. 817–823.
DOI: https://doi.org/10.1007/s10973-012-2196-7
22. *Cardinale A. M., Parodi N.* Experimental study of the phase equilibria in the *R*–Al–Si ternary systems (*R*: rare earth element) the Ho–Al–Si isothermal section at 500 °C // J. Mater. Sci. Chem. Eng. 2019. Vol. 7. P. 9–17.
DOI: https://doi.org/10.4236/msce.2019.78002
23. *Zhuang Y. H., Li J., Zeng L.* The isothermal section (500 °C) of the phase diagram of the Al–Ho–Si ternary system // J. Less-Common Met. 1990. Vol. 157. P. 47–53.
24. *Young R. A., Sakthivel A., Moss T. S., Paiva-Santos C. O.* DBWS-9411 – an upgrade of the DBWS*.* programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers // J. Appl. Crystallogr. 1995. Vol. 28. P. 366–367.
DOI: https://doi.org/10.1107/S0021889895002160
25. *Gladyshevskii R. E., Pukas S. Ya.* Applied Crystal Chemistry. Fourth edition, supplemented // Ivan Franko National University of Lviv. 2022. 126 p. (in Ukrainian).

CRYSTAL STRUCTURE OF THE $Ho_2Al_{1.5}Si_{1.5}$ TERNARY COMPOUND

N. Klymentiy*, N. Semuso, S. Pukas, R. Gladyshevskii

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

The existence of the new ternary compound $Ho_2Al_{1.5}Si_{1.5}$ was observed at 600 °C by X-ray powder diffraction and energy-dispersive X-ray spectroscopy. It was established that the crystal structure of this holmium alumosilicide belongs to the tetragonal type Mo_2FeB_2 (Pearson symbol *tP*10, space group *P*4/*mbm*, cell parameters a = 6.8554(3), c = 4.2680(2) Å). The cell parameters determined by us fit well into the general behavior of the cell parameters of isostypic compounds $R_2Al_{1.5}Si_{1.5}$, where *R* = Sc, Y, Dy, Ho, Er, and Yb.

The refinement of the crystal structure of the new compound $Ho_2Al_{1.5}Si_{1.5}$ was carried out by the Rietveld method, based on the structure type model and taking into account literature data on isotypic compounds. The structure is characterized by a partially disordered arrangement of atoms; one of the three atom sites, namely the site in Wyckoff position 4*g* of space group *P*4/*mbm*, is occupied by a statistical mixture of Al and Si atoms. The coordination environment for the Al atoms on the site occupied exclusively by Al atoms, is cuboctahedral (coordination number 12), while for the Al and Si atoms in the statistical mixture, a trigonal-prismatic environment with three additional atoms above the lateral faces of the prisms (coordination number 9) is observed, which is consistent with the atomic radii of Al and Si.

The structure of the compound $Ho_2Al_{1.5}Si_{1.5}$ can be considered as a stacking along the crystallographic direction [001] of columns of square prisms of composition $\underline{Al}Ho_8$, connected to

each other by common square faces, and trigonal prisms of composition $\underline{M}Ho_6$, connected to each other by triangular faces. Each square prism is in addition connected to four others by common edges, and each trigonal prism is connected to one trigonal prism by a common rectangular prism face and to three other prisms by common edges.

Keywords: rare-earth aluminum silicides, energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray powder diffraction, crystal structure.

Отримано 17.11.2025;
в остаточному вигляді – 12.01.2026;
прийнято до друку – 12.02.2026;
оприлюднено онлайн − 06.11.2026.