

ТЕРНАРНІ АНТИМОНІДИ КУПРУМУ ТА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ: ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ТА ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР

Федина М.¹, Федина Л.², Федорчук А.³

¹*Кафедра хімії, Національний лісотехнічний університет України,
вул. Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна, e-mail: fmf@ua.fm*

²*Кафедра готельно-ресторанної справи та харчових технологій, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Дорошенка, 41, 79000 Львів, Україна*

³*Кафедра біологічної та загальної хімії, Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна*

Системи R-Cu-Sb досліджені у численних працях: побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану {La, Ce, Nd, Sm, Dy, Ho, Tm}-Cu-Sb у повному концентраційному інтервалі [1-7], решта систем вивчали на предмет утворення сполук окремих структурних типів та фізичних властивостей тернарних антимонідів [8].

Для всіх систем є характерним відсутність помітної розчинності третього компонента у бінарних сполуках подвійних систем R-Cu, R-Sb та Cu-Sb, за винятком бінарних антимонідів Церію CeSb та Ce₂Sb, які розчиняють 0,08 та 0,07 ат. частки Cu, відповідно [2], а також утворення невеликої кількості тернарних сполук (не більше чотирьох) постійного складу. Найбільша кількість сполук знайдена для структурного типу (CT) HfCuSi₂, який не реалізується лише в системі з Eu [8] (табл.). Численні інтерметаліди R₃Cu₂₂Sb₉ (CT Dy₃Cu_{20+x}Sb_{11-x} (x ≈ 2)) утворюються в системах R-Cu-Sb (R = Y, Nd-Tm), а сполуки зі структурою типу Y₃Au₃Sb₄ – з Y, La-Sm, Gd-Er [9, 10]. Якщо у більшості систем R-Cu-X (X – p-елемент) утворюються сполуки еквіатомного складу, то для антимонідів РЗМ і Купруму це є винятком. Такі інтерметаліди знайдені тільки з Eu та Yb, причому кристалізуються вони згідно даних різних авторів у структурних типах – Ni₂In чи ZrBeSi, AlB₂, NdPtSb та LiGaGe [11-13]. Для систем R-Cu-Sb характерними є дуже короткі ряди сполук окремих СТ: ряд антимонідів зі структурою типу La₆MnSb₁₅ та Ce₆Cu₄₃Sb₂₄ обривається вже при переході до системи з Ce [14, 15], ряд структур типу CaBe₂Ge₂ – з Gd [16], а знайдені нами сполуки RCu_{4-x}Sb₂ утворюються тільки з Tm та Lu [17,18]. Лише по одному представнику є у СТ Eu₇Cu₄₄Sb₂₃, SrCu_{6,34}Sb₃, Ho₇Cu₅Sb, Sm₅Ge₄, Y₂HfS₅, (Ca_{0,61}Ce_{0,39})Ag_{0,60}Sb [19-23]. Більшість тернарних антимонідів характеризуються частковою зайнятістю позицій правильних систем точок атомами Купруму.

Склади більшості тернарних інтерметалідів у системах R-Cu-Sb знаходяться на лініях, що з'єднують вихідні компоненти з бінарними сполуками, які в цих системах вступають у велику кількість рівноваг: RSb, R₅Sb₃, RSb₂ (R₂Sb₅), RCu, RCu₂ тощо. Тернарні антимоніди Купруму та РЗМ утворюються в системах у широкому концентраційному інтервалі: від 8,2 до 62,5 мас.% R та від 7,7 до 68 мас. % Sb.

Якщо аналізувати спорідненість структур тернарних інтерметалідів, що утворюються в системах R-Cu- Sb, згідно найближчого координаційного оточення (НКО) найменш електронегативних атомів [24] рідкісноземельного металу, можна спостерігати тенденцію спрощення координаційних поліедрів при збільшенні масового вмісту R-компонента.

Таблиця

Склади та структурні типи фаз у системах R-Cu-Sb

Склад	Структурний тип	Y	L	C	P	N	S	E	G	T	D	H	E	T	Y	L
			a	e	r	d	m	u	d	b	y	o	r	m	b	u
R ₆ Cu ₄₃ Sb ₂₄	Ce ₆ Cu ₄₃ Sb ₂₄		+	+												
R ₃ Cu ₂₂ Sb ₉	Dy ₃ Cu _{20+x} Sb _{11-x} (x≈2)	+			+	+	+		+	+	+	+	+	+		
R ₇ Cu ₄₄ Sb _{23-x}	Eu ₇ Cu ₄₄ Sb ₂₃							+								
RCu _{6,52} Sb ₃	SrCu _{6,34} Sb ₃							+								
RCu _{4-x} Sb ₂	ErFe ₄ Ge ₂ (HTM)													+		+
RCu _{2-x} Sb ₂	CaBe ₂ Ge ₂		+	+	+	+	+	+	+							
RCu _{1-x} Sb ₂	HfCuSi ₂	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+
R ₆ CuSb ₁₅	La ₆ MnSb ₁₅		+	+												
R ₃ Cu ₃ Sb ₄	Y ₃ Au ₃ Sb ₄	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+			
RCuSb	Ni ₂ In							+								
	ZrBeSi														+	
	LiGaGe														+	
	NdPtSb														+	
	AlB ₂														+	
RCu _{0,52} Sb	(Ca _{0,61} Ce _{0,39})Ag _{0,60} Sb														+	
R ₇ Cu ₅ Sb	Ho ₇ Cu ₅ Sb											+				
R ₅ CuSb ₃	Sm ₅ Ge ₄			+												
R ₅ Cu _{0,4} Sb _{2,6}	Y ₂ HfS ₅											+				

Гексагональні призми зі всіма нецентрованими гранями різного ступеня деформації формуються навколо атомів Ітербію та Європію у структурах типу Ni₂In чи ZrBeSi, AlB₂, NdPtSb та LiGaGe для сполук еквіатомного складу (рис.). До 20 ат. % РЗМ реалізуються структурні типи, які є похідними від цих структур та формують НКО у вигляді гексагональних призм з різною кількістю додаткових атомів поодиноці чи в комбінації з іншими многогранниками: для СТ Ce₆Cu₄₃Sb₂₄ навколо найменш електронегативних атомів Церію чи Лантану формуються два типи деформованих гексагональних призм зі всіма центрованими як боковими, так і базовими гранями, у структурах сполук R₃Cu₂₂Sb₉ (СТ Dy₃Cu_{20+x}Sb_{11-x} (x≈2)) можна виділити НКО у формі правильної гексагональної призми з обидвома центрованими базовими та чотирма боковими гранями. У структурі типу Eu₇Cu₄₄Sb₂₃ поліедр для одного сорту атомів Eu₂ спрощується до куба і ускладнюється для Eu₁ до деформованої октаедричної призми з центрованими парами атомів Стийю та Купруму базовими гранями та додатковими п'ятьма атомами різного сорту навпроти бокових граней.

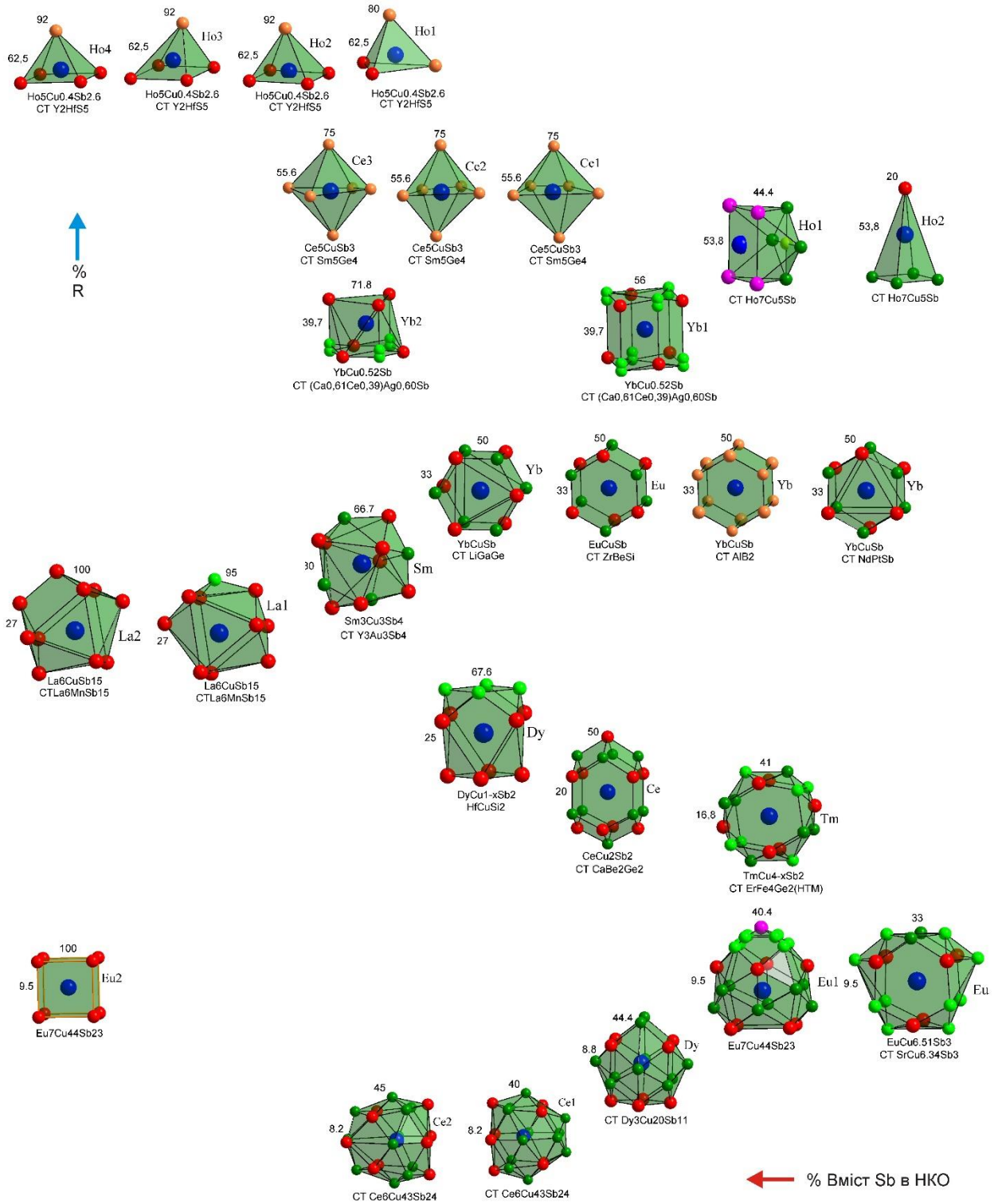


Рис. Спорідненість структур тернарних антимонідів Купруму та рідкісноземельних елементів згідно НКО найменш електронегативних атомів

У єдиного представника структурного типу $\text{SrCu}_{6,34}\text{Sb}_3$ навколо атомів Європію формується злегка деформована гексагональна призма з шістьма додатковими атомами, чотири з яких центрують по дві пари сумісних бокових граней, а два атоми

зміщені до ребер. В структурах дефектних сполук $RCu_{4-x}Sb_2$ типу $ErFe_4Ge_2$ (НТМ) гексагональна призма вирізняється всіма шістьма центрованими боковими гранями. НКО сполук $RCu_{2-x}Sb_2$ (СТ $CaBe_2Ge_2$) має вигляд правильної гексагональної призми з чотирма попарно центрованими суміжними гранями атомами Купруму та Стибію та додатковими атомами цього ж сорту навпроти ребер між цими гранями. При вмісті R-компонента ~ 25 ат. % утворюються тернарні сполуки зі структурою типу $HfCuSi_2$ та формою поліедра у вигляді деформованого кубооктаедра, який можна одержати відніманням двох пар атомів у гексагональної призми з двома парами сумісних центрованих граней.

Для сполук R_6CuSb_{15} , що належать до структурного типу La_6MnSb_{15} , НКО навколо атомів R-компонента спрощується до тригональної призми з атомів Стибію, дві бокові грані яких центровані додатковими атомами, а третя – парою атомів. Тернарні антимоніди $R_3Cu_3Sb_4$ вирізняються НКО у формі поліедра Лавеса (тетраедра зі всіма зрізаними вершинами), який можна також представити у формі сильно деформованої тригональної призми, навколо кожної бокової грані якої є додаткова пара атомів.

Для тернарної сполуки $RCu_{0,52}Sb$ зі структурою типу $Ca_{0,61}Ce_{0,39}Ag_{0,60}Sb$ НКО формується у вигляді октаєдрів з трьома чи шістьма центрованими гранями парами атомів, що займають сплітовані положення ПСТ. Для єдиного тернарного антимоніда Ho_7Cu_5Sb , що належить до власного структурного типу, характерні два типи координаційних полієдрів навколо атомів Ho: тетрагональна піраміда та тетрагональна антипризма з однією центрованою базовою гранню. Найближче координаційне оточення навколо атомів Церію з найменшою відносною електронегативністю у сполуці Ce_5CuSb_3 (СТ Sm_5Ge_4) утворюється у формі трьох різного ступеня деформації тетрагональних біпірамід, а у тернарному антимоніді $Ho_5Cu_{0,4}Sb_{2,6}$ (СТ Y_2HfS_5) навколо атомів Гольмію – у формі тригональної чи тетрагональних пірамід.

Література:

1. *Protsyk O., Salamakha P., Sologub O.* Ternary R-Cu-Sb systems, R=La, Ce. // Coll. Abstr. 4 Int. conf. f-elements, Madrid, Spain, 17-21 September 2000. – P. A41.
2. *Zeng L., Zhang J., Liao J., Qin P.* Phase relations in the Cu-La-Sb system at 693 K // J. Alloys Compd. – 2006. – Vol. 435. – P.109-111.
3. *Заплатинський О., Саламаха П.* Системи Nd-{Cu, Ag}-Sb// Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 1994. –Вип. 33. – С. 29-31.
4. *Федина Л.О.* Взаємодія Празеодиму, Самарію, Диспрозію і Тулію з Купрумом та Германієм або Стибієм: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2008. – 20 с.
5. *Morozkin A.V., Nikiforov V.N., Nobuyoshi Imaoka, Isao Morimoto* Ce-Cu-Sb system at 670/870 K // J. Alloys Compd. – 2006. – Vol. 422. – P. L5-L8.
6. *Zeng L., Ning H.* Isothermal cross-section of the Cu-Ho-Sb phase diagram at 500°C // J. Alloys Compd. – 2003. – Vol. 359. – P.169-171.

7. Fedyna L.O., Fedorchuk A.O., Mykhalichko V.M., Shpyrka Z.M., Fedyna M.F. Isothermal section of the phase diagram and crystal structures of the compounds in the ternary system Tm–Cu–Sb at 870 K // *Solid State Sciences*. – 2017. – Vol. 69. – P.7-12.
8. Sologub O.L., Hiebl K., Rogl P., Noel H., Bodak O.I. On the crystal structure and magnetic properties of the ternary rare earth compounds $RETSb_2$ with RE = rare earth and T= Ni, Pd, Cu and Au // *J. Alloys Compd.* – 1994. – Vol. 210. – P. 153-157
9. Fedyna L.O., Bodak O.I., Fedorchuk A.O., Tokaychuk Ya.O. New ternary antimonides with $Dy_3Cu_{20+x}Sb_{11-x}$ type structure. IX Intern. conf. on crystal chemistry of intermetallic compounds, L'viv, 20-24 September 2005. – P.90.
10. Сколоздра P.B., Саламаха П. С., Гандзюк А.Л., Бодак О.И. Новые интерметаллиды $R_3Cu_3Sb_4$ (R- Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) с полупроводниковыми свойствами // *Неорг. материалы*. – 1993. – Т.29, №1. – С.25-27
11. Tkachuk A.V., Mozharivskyj Y.A., Mar A. Low- and high-temperature structures of YbCuBi // *Z. Kristallogr.* – 2006. – Vol. 221. – P. 539-542.
12. Merlo F., Pani M., Fornasini M.L. RMX compounds formed by alkaline, earths, europium and ytterbium – I. ternary phases with M=Cu, Ag, Au; X=Sb, Bi // *J. Less-Comm. Met.* – 1990. – Vol. 166 – P. 319 – 327.
13. Kaczorowski D., Leithe-Jasper A., Rogl P., Flandorfer H., Cichorek T., Pietri R., Andraka B. Magnetic, thermodynamic, and electrical transport properties of ternary equiatomic ytterbium compounds YbTM (T=transition metal, M=Sn and Bi) // *Phys Rev Ser 3 B Condensed Matter*. 1999. – Vol. 60. – P. 422-433.
14. Sologub O., Vybornov M., Rogl P., Hiebl K., Cordier G., Woll P. Crystal structure and magnetism of ternary compounds RE_6MSb_{15} , RE=La, Ce and M= Mn, Cu, Zn // *J. Solid State Chem.* – 1996. – Vol. 122. – P. 266-272.
15. Fedyna L.O., Fedorchuk A.O., Mykhalichko V.M., Fedyna M.F. Crystal structure of new ternary antimonide $Ce_6Cu_{43}Sb_{24}$ // XIV Intern. conf. on crystal chem. of intermetallic compounds, Lviv, 22-26 september 2019. – P. 97.
16. Yang X.X., Lu Y.M., Zhou S.K., Mao S.Y., Mi J.X., Man Z.Y., Zhao J.T. $RCu_{1+x}Sb_2$ (R= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho and Y) phases with defect $CaBe_2Ge_2$ -type structure // *Mater. Sci. Forum* – 2005 – Vol. 475/479. – P.861-864.
17. Fedyna L.O., Bodak O.I., Fedorchuk A.O., Tokaychuk Ya.O. The crystal structure of a new ternary antimonide: $TmCu_{4-x}Sb_2$ (x = 1.065) // *J. Alloys Compd.* – 2005. – Vol. 394. – P.156-159.
18. Fedyna M.F., Fedorchuk A.O., Fedyna L.O., Tokaychuk Ya.O. Crystal structure of $LuCu_{4-x}Sb_2$ (x = 1.053) // *J. Alloys Compd.* – 2008. – Vol. 462. – P. 109-112.
19. Plokhikh I.V. Charkin D.O. Kuznetsov A.N. Verchenko V.Y. Ignatiev I.A. Kazakov S.M. Tsirlin A.A. Shevelkov A.V. New clathrate-like compound $Eu_7Cu_{44}Sb_{23-d}$: Synthesis, crystal and electronic structure, and the effect of As-for-Sb substitution on the magnetic properties // *Intermetallics*. – 2018. – Vol. 98. – P. 1-10.

20. *Liu Q., Liu X.C., Liu K.F., Zhang J., Xia S.Q.* YbCu_{0.52(2)}Sb: Mixed-valent compound with a layered structure // *J. Alloys Compd.* – 2020. – Vol. 847. N. 156551. – P.1-7.
21. *Li J, Zeng L, Ning H.* Crystal structure of a new compound Ho₇Cu₅Sb // *J. Alloys Comp.* – 2003. – Vol. 353. – P.L5-L7.
22. *Tran V.H.* Low-temperature properties of the heavy-fermion antiferromagnet Ce₅CuSb₃ // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 2004. – Vol. 70. N. 094424. – P.1-5.
23. *Morozkin A.V., Nirmala R., Malik S.K.* New Yb₅Sb₃-type R₅T_xX_{3-x} compounds (R= Gd-Er, T= Fe-Cu, X= Sb, Bi) // *J. Alloys Compd.* – 2005. – Vol. 394. – P. L9-L11.
24. *Федорчук А., Федина М., Кітик І.* Найближче координаційне оточення атомів у структурах неорганічних сполук. – Чернівці: Видавничий дім “Родовід”, 2013. – 198с.