Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 4

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Е. И. ГЛАДЫШЕВСКИЙ и П. И. КРИПЯКЕВИЧ

ПОЛОЖЕНИЯ АТОМОВ МЕДИ И МАГНИЯ В СТРУКТУРЕ CuMgSn

(Представлено академиком Н. В. Беловым 24 XII 1954)

Структура тройного металлического соединения (интерметаллической фазы) CuMgSn была исследована нами совместно с Е. Е. Черкашиным (1). Мы нашли, что CuMgSn принадлежит к типу CaF_2 и что в структуре этого соединения атомы олова занимают положения кубической плотнейшей упаковки, а атомы меди и магния — тетраэдрические пустоты. Способ распределения последних атомов не был установлен из-за неразличимости (в данном случае) упорядоченного распределения от неупорядоченного.

Полученная нами новая рентгенограмма порошка металлического соединения CuMgSn отличается от прежней большей четкостью линий и присутствием слабых линий с индексами 200, 222 и 420, которые на прежней рентгенограмме не были видны. Это обстоятельство сделало необходимым пересмотр наших выводов о положении атомов различных компонентов в структуре CuMgSn. В работе (1) мы указали на 6 возможных способов распределения атомов в структуре CaF_2 и ее сверхструктурах (табл. 1); три из них (№№ 2, 3 и 5) и сейчас исключаются. Другие 3 способа отличаются друг от друга прежде всего интенсивностью линий 200, 222 и 420: в случаях №№ 1 и 4, которые мы считали раньше наиболее вероятными, эти линии обладают очень незначительной интенсивностью, в случае № 6 они сильнее (табл. 2). Сравнение наблюденных интенсивностей с рассчитанными для способов распределения №№ 1, 4 и 6 показывает, что лучше всего интенсивности согласуются в случае № 6 (атомы меди в положениях плотнейшей упаковки (000, 0½ ½ ↷), другие атомы — упорядоченно в тетраэдрических пустотах, т. е. Mg в $^1/_4\ ^1/_4\ ^1/_4$, $^1/_4\ ^3/_4\ ^3/_4$ ↷ и Sn в $^3/_4\ ^3/_4\ ^3/_4$, $^3/_4\ ^1/_4\ ^1/_4$ ↷).

Определение положений всех атомов в структуре CuMgSn позволяет сопоставить ее со структурными типами ABC, производными от типа CaF_2. В данное время известны: собственно тип CaF_2 (атомы одного компонента в положениях кубической плотнейшей упаковки, атомы двух других компонентов в тетраэдрических пустотах неупорядоченно, т. е. распределение №№ 1, 2 или 3; представитель: LiMgN (2)) и две разновидности сверхструктур к нему: а) AgMgAs с атомами (ионами) полуметаллического компонента (As) в положениях плотнейшей упаковки — распределение № 4, рис. 1*а* (3) и б) CuMgSb с атомами Cu, Ag или Ni в этих положениях — № 6, рис. 1*б* (3). Исследованное нами соединение CuMgSn принадлежит к разновидности CuMgSb.

Принадлежность тройного соединения ABC к одной из указанных разновидностей сверхструктуры обусловлена типом химической связи (2). Если тип связи ближе к ионному (соединения, содержащие N, As), атомы в структуре соединения распределены, как в случае AgMgAs (анион окружен 8 катионами, каждый катион — 4 анионами). Если тип

Таблица 1

Координаты атомных положений	Пространственная группа O_h^5-Fm3m				$T_d^2-F\bar{4}3m$			
	комплекс	№ 1	№ 2	№ 3	комплекс	№ 4	№ 5	№ 6
000, 0 $^1/_2$ $^1/_2$ ...	(*a*)	Sn	Mg	Cu	(*a*)	Sn	Mg	Cu
$^1/_4$ $^1/_4$ $^1/_4$, $^1/_4$ $^3/_4$ $^3/_4$	(*c*)	Cu+Mg	Cu+Sn	Mg+Sn	(*c*)	Cu	Sn	Mg
$^3/_4$ $^3/_4$ $^3/_4$, $^3/_4$ $^1/_4$ $^1/_4$		статистически			(*d*)	Mg	Cu	Sn

связи близок к металлическому (соединения, содержащие Sb, Bi, Sn), имеем распределение, как у CuMgSb: один из катионов окружен 4 катионами и 4 анионами, другой — 4 катионами; такое распределение атомов не свойственно ионным соединениям. Кроме типа связи на выбор между разновидностями AgMgAs и CuMgSb влияют, повидимому, и размеры атомов. Новотны и Зиберт указывают ([3]), что положения с координационным числом 8 занимает атом наименьшего размера; известны, однако, исключения из этого правила (AgZnAs ([4]), где координационное число 8 имеет атом Ag).

Систематизируя тройные металлические соединения ABC со структурами, производными от типа CaF_2, полезно рассматривать всех их с точки зрения плотнейшей упаковки анионов (атомов неметаллического или полуметаллического компонента). В отношении к LiMgN и AgMgAs такой подход является общепринятым. Но также и в случае

Таблица 2

Рентгенограмма порошка соединения. Излучение Cu (неотфильтрованное*). Диаметр камеры 57,4 мм

hkl	$\sin^2\vartheta$ набл.	$\sin^2\vartheta$ рассч **	*I* набл.	*I* рассчит.		
				№ 1	№ 4	№ 6
111	0,047	0,046	40	96	86	80
200	0,063	0,062	10	2	2	22
220	0,123	0,123	80	100***	100	100
311	0,171	0,169	40	46	41	37
222	0,184	0,185	5	1	1	6
400	0,246	0,246	20	15	15	15
331	0,295	0,292	20	15	13	12
420	0,310	0,308	10	1	1	6
422	0,370	0,371	60	30	30	30
511+333	0,417	0,416	20	13	12	11
440	0,496	0,492	20	13	13	13
531	0,539	0,539	20	19	17	16
600+442	0,552	0,554	10	1	1	5
620	0,618	0,616	40	35	35	35
533	0,663	0,662	10	7	7	6
622	0,679	0,677	10	0,6	0,6	3
444	0,740	0,739	10	6	6	6
711+551	0,783	0,785	20	16	14	13
640	0,797	0,800	10	0,7	0,7	3
642(α_1)	0,860	0,856	100***	56	56	56
731+553(α_1)	0,905	0,902	60	49	44	43

* Линии β и α_2 не приведены.

** $\sin^2\vartheta$ (среднее)$=0{,}01532\ (h^2+k^2+l^2)$; $\sin^2\vartheta\ (\alpha_1)=0{,}01529\ (h^2+k^2+l^2)$.

*** Интенсивность наиболее сильной линии принята за 100.

CuMgSb и анологичных соединений есть смысл принимать, что плотнейшую упаковку образуют именно атомы полуметаллических компонентов (анионы), а атомы металлов (катионы) размещены в пустотах.

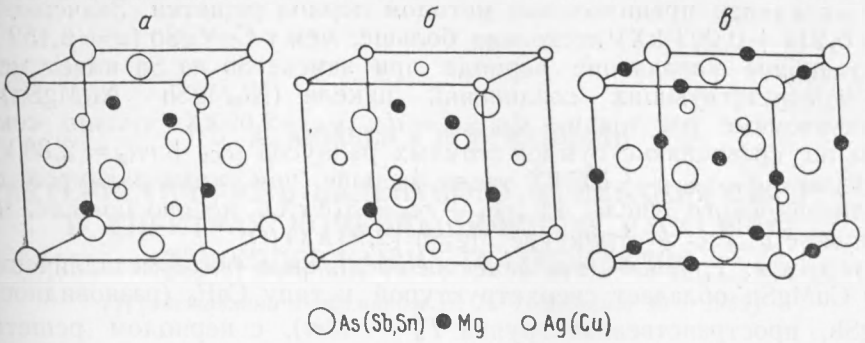


Рис. 1. *а* — структура AgMgAs; *б* — структура CuMgSb; *в* — структура CuMgSb, начало системы координат смещено на $^1/_4$ $^1/_4$ $^1/_4$ по сравнению с *б*

Конечно, если атомам сурьмы в CuMgSb приписать положения плотнейшей упаковки (т. е. переместить начало системы координат на $^1/_4$ $^1/_4$ $^1/_4$ по сравнению с указанными на рис. 1*б*), то катионы уже не будут заполнять все тетраэдрические пустоты, но половину тетра-

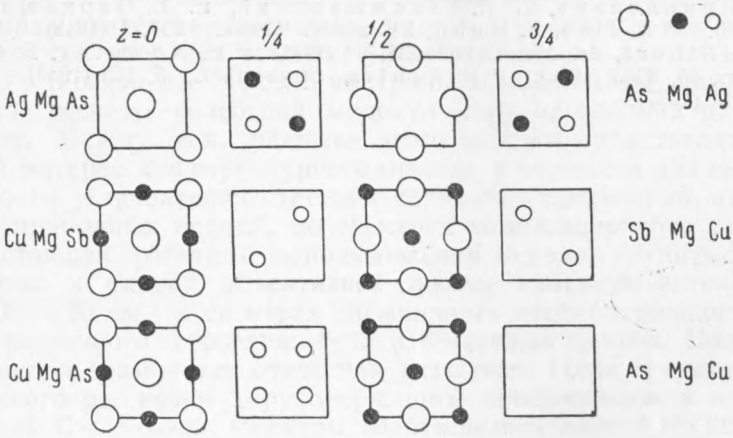


Рис. 2. Некоторые структуры, родственные структуре типа CaF_2. $z = 0, ^1/_2$: положения плотнейшей упаковки (большие кружки) и октаэдрические пустоты (маленькие кружки); $z = ^1/_4, ^3/_4$: тетраэдрические пустоты. Структурный тип AgMgAs переходит в тип CaF_2, когда тетраэдрические пустоты заняты атомами одного компонента или двух компонентов неупорядоченно (LiMgN). В структуре CuMgAs z имеет значения: 0,98 и 0,95 вместо 0; 0,52 и 0,55 вместо $^1/_2$. Отношение c/α равно 1,08 вместо 1,00

эдрических (меньшие атомы Cu) и все октаэдрические (бо́льшие атомы Mg) (рис. 1*в*). При таком подходе видна, между прочим, близкая родственность структурных типов CuMgSb и CuMgAs. В последнем, представляющем сверхструктуру к типу Cu_2Sb ([3]), распределение атомов аналогично CuMgSb с той разницей, что атомы Cu заполняют тетраэдрические пустоты не в двух плоскостях ($z = ^1/_4, ^3/_4$), но в одной; вследствие этого структура CuMgAs деформирована тетрагонально. Структуры AgMgAs, CuMgSb и CuMgAs сравниваются на рис. 2. Как видно, близкий химический состав (2 атома металла и 1 атом полуметалла) обусловливает родственность кристаллической

структуры (плотнейшая упаковка атомов полуметалла; в пустотах — атомы металла).

Кроме положений атомов в структуре соединения CuMgSn, нами был определен прецизионным методом период решетки. Значение его ($a = 6{,}214 + 0{,}003$ kX) несколько больше, чем у CuMgSb ($a = 6{,}152$ kX) [3]; подобное увеличение периода при замене Sb на Sn имеет место и у соответствующих соединений никеля ($Ni_2MgSb - Ni_2MgSn$) [5]. Междуатомные расстояния $d_{Cu-Sn} = d_{Cu-Mg} = 2{,}69$ kX сильно сокращены по сравнению с суммой атомных радиусов ($r_{Cu} + r_{Mg} = 2{,}88$ kX). Расстояние $d_{Mg-Sn} = 3{,}107$ kX также меньше, чем сумма радиусов для координационного числа 12 ($r_{Mg} + r_{Sn} = 318$ kX), но оно больше, чем расстояние d_{Mg-Sn} в структуре Mg_2Sn (2,93 kX) [6].

Выводы. Тройное металлическое соединение (интерметаллическая фаза) CuMgSn обладает сверхструктурой к типу CaF_2 (разновидность CuMgSb, пространственная группа $T_d^2 - F\bar{4}3m$), с периодом решетки $a = 6{,}214 \pm 0{,}003$ kX и следующим распределением атомов: 4Sn занимают положения кубической плотнейшей упаковки (000,0 $^1/_2$ $^1/_2$ ↪), 4Mg — все октаэдрические пустоты ($^1/_2$ $^1/_2$ $^1/_2$, $^1/_2$00 ↪), 4Cu — половину тетраэдрических пустот ($^3/_4$ $^3/_4$ $^3/_4$, $^3/_4$ $^1/_4$ $^1/_4$ ↪).

Львовский государственный университет
им. Ив. Франко

Поступило
15 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. И. Крипякевич, Е. И. Гладышевский, Е. Е. Черкашин, ДАН, **75**, 205 (1950). [2] R. Jiza, F. Hund, Zs. anorg. Chem., **257**, 1 (1948). [3] H. Nowotny, W. Sibert, Zs. Metallkunde, **33**, 391 (1941). [4] H. Nowotny, B. Glatzl, Chem. Abstr., **46**, 3363 (1952). [5] P. Rahlfs, Strukturber., **5**, 123 (1940). [6] Strukturber., **3**, 314 (1937).