

УДК 548.736.4

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ФАЗИ $Tb_3Cu_{4-x}Li_xSn_4$

А. Стецьків¹, В. Павлюк²

¹Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, 76018 Івано-Франківськ, Україна

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Кристалічну структуру тетрарної фази $Tb_3Cu_{4-x}Li_xSn_4$ (структурний тип $Gd_3Cu_4Ge_4$, просторова група $Im\bar{3}m$), яка є твердим розчином на основі тернарної фази $Tb_3Cu_4Sn_4$, досліджено методом монокристала. Атоми тербію утворюють полікатіон $[Tb_4]^{n+}$, позитивний заряд якого компенсований негативним зарядом поліаніона $[(Cu/Li)_{20}Sn_{16}]^{n-}$. Утворення твердого розчину відбувається частковим заміщенням атомів купруму літієм.

Ключові слова: кристалічна структура, інтерметалічні сполуки, синтез, рентгеноструктурний аналіз.

У потрібній системі $Tb-Cu-Sn$ утворюється тернарна фаза $Tb_3Cu_4Sn_4$ (структурний тип $Gd_3Cu_4Ge_4$, просторова група $Im\bar{3}m$, $oI22$, $a = 4,443$, $b = 6,908$, $c = 14,629$ Å) з упорядкованим заселенням атомів тербію у положенні $2a$ та $4j$, Cu у $8l$ та двох незалежних атомів стануму у положеннях $4i$ та $4h$ [1]. У літєвмісних системах ізоструктурні фази утворюються в системах з германієм, $RE_3Li_4Ge_4$ ($RE = La-Nd, Sm$) [2]. Під час дослідження фазових рівноваг у системі $Tb-Cu-Li-Sn$ при 400 °C на розрізі $Tb_3Cu_4Sn_4-Tb_3Li_4Sn_4$ виявлено існування твердого розчину $Tb_3Cu_{4-x}Li_xSn_4$ зі структурою типу $Gd_3Cu_4Ge_4$.

Для синтезу сплавів використовували метали такої чистоти: $Tb - 0,998$, $Cu - 0,9999$, $Li - 0,999$, $Sn - 0,9999$ масової частки основного компонента. Приготовлену шихту із наважок чистих компонентів плавили в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували губчастий титан). Масу сплавів контролювали порівнянням маси шихти з масою сплаву, різниця не перевищувала 3 %. Гомогенізувальний відпал проводили за температури 400 °C протягом двох тижнів. Сплави поміщали в танталові контейнери і запаювали у кварцові ампули з попередньою евакуацією повітря. Відпалювали у муфельній печі типу МП-60 з автоматичним регулюванням температури з точністю ± 5 °C. Відпалені сплави гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул. Гомогенність і рівноважність зразків контролювали рентгенографічно. Фазовий аналіз проводили, використовуючи дифрактограми зразків, отримані на порошкових дифрактометрах ДРОН-2,0 (FeK_{α} -випромінювання) та URD-6 (CuK_{α} -випромінювання).

Монокристали неправильної призматичної форми відібрали зі сплаву $Tb_{27}Cu_{27}Li_{10}Sn_{36}$. Повне структурне дослідження та одержання масиву рентгенівських дифракційних даних виконували на автоматичному монокристальному дифрактометрі XCALIBUR (MoK $_{\alpha}$ -випромінювання, графітовий монохроматор, ω – метод сканування). Структуру розшифровано прямими методами в просторовій групі *Immm* та уточнено з використанням комплексу програм SHELX–97 [3].

Уточненими параметрами були фактор шкали, атомні позиції, параметри теплового коливання атомів в анізотропному наближенні, коефіцієнти поглинання і заселеність кристалографічних позицій. Остаточний різницевий синтез Фур'є не містив значних максимумів і мінімумів (не більше 2,6–1,7 е/Å³). Деталі експерименту і результати уточнення для $Tb_3Cu_{4-x}Li_xSn_4$ наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Деталі експерименту і результати уточнення для $Tb_3Cu_{4-x}Li_xSn_4$ методом монокристала

Емпірична формула	$Tb_3Cu_{4-x}Li_xSn_4$
Структурний тип	$Gd_3Cu_4Ge_4$
Молярна маса, г/моль	439,13
Симетрія	Ромбічна
Просторова група	<i>Immm</i> (№ 71)
Символ Пірсона, Z	<i>oI22</i> , 2
Розміри кристала, мм	0,09×0,07×0,04
Параметри комірки:	
<i>a</i> , Å	4,4568 (5)
<i>b</i> , Å	6,9226 (8)
<i>c</i> , Å	14,682 (2)
<i>V</i> , Å ³	452,99 (9)
Розр. густина (<i>D</i> _{розр.}), г·см ⁻³	8,507
Коеф. поглинання (μ), мм ⁻¹	42,99
Тип сканування	ω
Межі θ , град.	4,8 – 27,3
<i>F</i> (000)	1025
Межі <i>h k l</i>	$-4 \leq h \leq 5, -8 \leq k \leq 8,$ $-18 \leq l \leq 19$
Загальна кількість рефлексів	1550
Незалежні рефлекси	322 (<i>R</i> _{int} = 0,40)
Рефлекси з <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	273 (<i>R</i> _{sigma} = 0,024)
Вагова схема	$w = 1/[s^2(F_o^2) + (0,0239P)^2 + 3,9723P]$
Дані/параметри	322/25
Фактор добротності, S	1,18
<i>R</i> фактори [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,020 <i>wR</i> ₂ = 0,043
<i>R</i> фактори (всі <i>h k l</i>)	<i>R</i> ₁ = 0,031 <i>wR</i> ₂ = 0,050
Коефіцієнт екстинції	0,0006 (1)
Найбільша/найменша залишкова електронна густина	2,63 та -1,73 е/Å ³

Координати й анізотропні теплові параметри атомів наведено в табл. 2. Відповідно до атомного розміру, координаційними многогранниками найбільшого атома – Tb – є псевдо Франк-Касперівські поліедри з координаційним числом (КЧ) = 18 (для атома Tb1) та КЧ = 18 (для атома Tb2). Атоми Стануму оточені тригональною призмою з додатковими атомами, а атоми Купруму або Літію втілені у деформовані кубооктаедри. Проекція елементарної комірки та координаційні многогранники атомів показані на рис. 1. Міжатомні віддалі мають допустимі для інтерметалідів значення і не суттєво відрізняються від сум атомних радіусів (табл. 3).

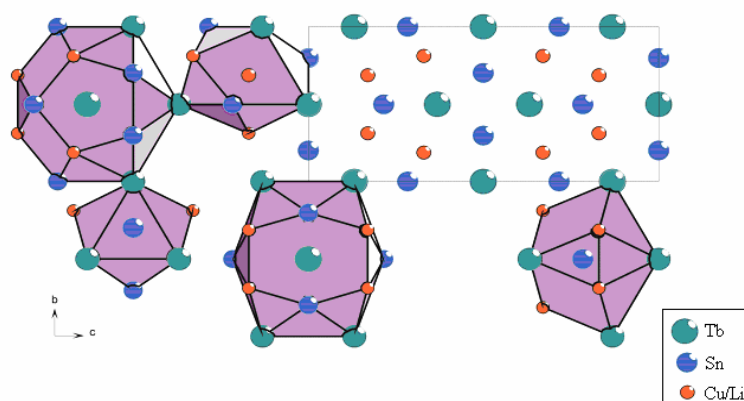


Рис. 1. Проекція структури $Tb_3Cu_{4-x}Li_xSn_4$ та координаційні многогранники атомів

Таблиця 2

Координати та анізотропні теплові параметри атомів $Tb_3Cu_{4-x}Li_xSn_4$

Атом	G	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$U_{екв}$	
Tb1	1	$2c$	0	0	$\frac{1}{2}$	0,0110 (3)	
Tb2	1	$4j$	0	$\frac{1}{2}$	0,36873 (5)	0,0112 (2)	
Sn3	1	$4g$	$\frac{1}{2}$	-0,29875 (16)	$\frac{1}{2}$	0,0120 (3)	
Sn4	1	$4i$	0	0	0,28410 (7)	0,0128 (3)	
Cu5	0,8	$8l$	0	-0,6877 (2)	0,17007 (9)	0,0159 (5)	
Li5	0,2	$8l$	0	-0,6877 (2)	0,17007 (9)	0,0159 (5)	
		U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Tb1		0,0124 (5)	0,0096 (5)	0,0109 (5)	0,000	0,000	0,000
Tb2		0,0101 (4)	0,0149 (4)	0,0087 (4)	0,000	0,000	0,000
Sn3		0,0119 (5)	0,0116 (5)	0,0125 (5)	0,000	0,000	0,000
Sn4		0,0101 (5)	0,0191 (6)	0,0092 (5)	0,000	0,000	0,000
Cu5		0,0153 (8)	0,0129 (8)	0,0195 (8)	0,000	0,000	-0,0036 (6)
Li5		0,0153 (8)	0,0129 (8)	0,0195 (8)	0,000	0,000	-0,0036 (6)

$U_{екв}$ визначено як третина тензора U_{ij} . Анізотропний тепловий параметр має вигляд $U_{ij} = -2\pi^2[(h^2a^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$. $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$.

Аналіз кристалічної структури засвідчив, що в ній можна виділити кластери із 36 атомів меншого розміру навколо чотирьох атомів тербію – $Tb_4@(\text{Cu/Li})_{20}\text{Sn}_{16}$, які з'єднуються так, що повністю заповнюють простір структури без пустот (рис. 2).

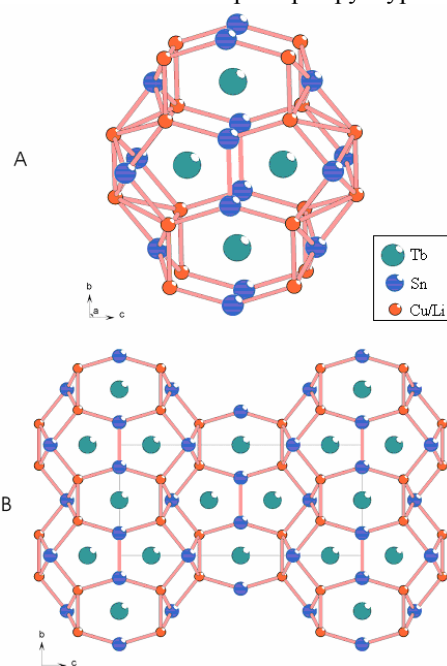


Рис. 2 Кластер $Tb_4@(\text{Cu/Li})_{20}\text{Sn}_{16}$ (A) та укладка кластерів у структурі $Tb_3\text{Cu}_{4-x}\text{Li}_x\text{Sn}_4$ (B)

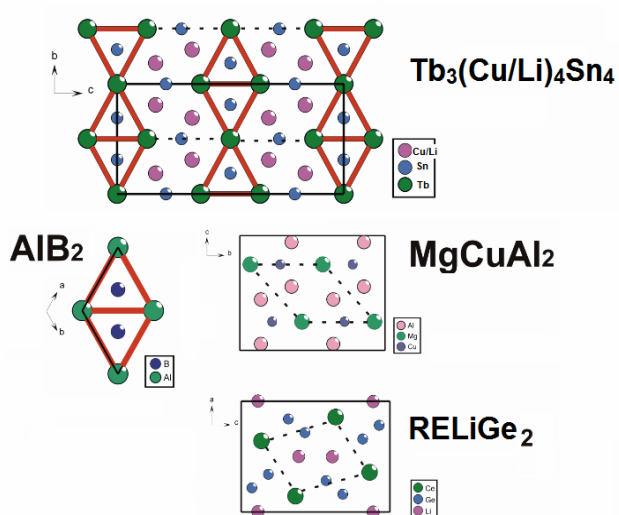


Рис. 3. Фаза $Tb_3\text{Cu}_{4-x}\text{Li}_x\text{Sn}_4$ як представник гомологічної серії на основі фрагментів типів AIB_2 та $MgCuAl_2$

Таблиця 3

Деякі міжатомні віддалі в структурі $Tb_3Cu_{4-x}Li_xSn_4$ (Å)

Tb1—Sn3 ⁱ	3,0402 (8)	Sn3—Cu5 ^v	2,6128 (14)
Tb1—Sn3	3,0402 (8)	Sn3—Sn3 ^{xiv}	2,786 (2)
Tb1—Sn3 ⁱⁱ	3,0402 (8)	Sn3—Tb1 ^{xv}	3,0402 (8)
Tb1—Sn3 ⁱⁱⁱ	3,0402 (8)	Sn3—Tb2 ^{xv}	3,2591 (7)
Tb1—Sn4 ⁱ	3,1700 (11)	Sn3—Tb2 ^{xvi}	3,2591 (7)
Tb1—Sn4	3,1700 (11)	Sn3—Tb2 ^{xiv}	3,2591 (7)
Tb1—Li5 ^{iv}	3,5900 (11)	Sn4—Li5 ^{xiii}	2,6657 (8)
Tb1—Li5 ^v	3,5900 (11)	Sn4—Cu5 ^{xiii}	2,6657 (8)
Tb1—Li5 ^{vi}	3,5900 (11)	Sn4—Li5 ^v	2,6657 (8)
Tb1—Li5 ^{vii}	3,5900 (11)	Sn4—Cu5 ^v	2,6657 (8)
Tb1—Li5 ^{viii}	3,5900 (11)	Sn4—Li5 ^{xi}	2,6657 (8)
Tb1—Li5 ^{ix}	3,5900 (11)	Sn4—Cu5 ^{xi}	2,6657 (8)
Tb2—Li5 ^x	3,1568 (10)	Sn4—Cu5 ^{ix}	2,6657 (8)
Tb2—Cu5 ^x	3,1568 (10)	Sn4—Li5 ^{ix}	2,6657 (8)
Tb2—Li5 ^{xi}	3,1568 (10)	Sn4—Cu5 ^{xvii}	2,7346 (16)
Tb2—Cu5 ^{xi}	3,1568 (10)	Sn4—Li5 ^{xvii}	2,7346 (16)
Tb2—Li5 ^v	3,1568 (10)	Sn4—Li5 ^{xviii}	2,7346 (16)
Tb2—Li5 ^{xii}	3,1568 (10)	Sn4—Cu5 ^{xviii}	2,7346 (16)
Tb2—Cu5 ^v	3,1568 (10)	Cu5—Li5 ^{xvii}	2,598 (3)
Tb2—Cu5 ^{xii}	3,1568 (10)	Cu5—Cu5 ^{xvii}	2,598 (3)
Tb2—Sn4 ^{ix}	3,1624 (10)	Cu5—Sn3 ^{xix}	2,6128 (14)
Tb2—Sn4 ^{xiii}	3,1624 (10)	Cu5—Sn4 ^{xiii}	2,6657 (8)
Tb2—Cu5	3,1930 (16)	Cu5—Sn4 ^{ix}	2,6657 (8)
Sn3—Li5 ^{viii}	2,6128 (14)	Cu5—Sn4 ^{xx}	2,7346 (16)
Sn3—Cu5 ^{viii}	2,6128 (14)	Cu5—Tb2 ^x	3,1568 (10)
Sn3—Li5 ^v	2,6128 (14)	Cu5—Tb2 ^{xii}	3,1568 (10)

Подібно до вивчених нами раніше сполук споріднених систем [4, 5] можна вважати, що атоми тербію утворюють полікатіон $[Tb_4]^{n+}$, позитивний заряд якого компенсований негативним зарядом поліаніона $[(Cu/Li)_{20}Sn_{16}]^{n-}$.

Інший спосіб опису цієї структури ґрунтується на укладці фрагментів простіших типів. Фаза $Tb_3Cu_{4-x}Li_xSn_4$ є представником гомологічної серії $R_{2m+n}M_{4m}X_{2(m+n)}$, яка ґрунтується на фрагментах типів AlB_2 (n) та $MgCuAl_2$ (m) (рис. 3).

1. Romaka V., Pavlyuk V., Marciniak B., Tkachuk A. Single Crystal Investigation of $Tb_3Cu_4Sn_4$ and $Dy_3Cu_4Sn_4$ Stannides with $Gd_3Cu_4Ge_4$ -type Structure // Polish J. Chem. 2008. Vol. 82. P. 2049–2055.
2. Guo S-P., You T-S., Bobev S. Closely Related Rare-Earth Metal Germanides $RE_2Li_2Ge_3$ and $RE_3Li_4Ge_4$ (RE = La–Nd, Sm): Synthesis, Crystal Chemistry, and Magnetic Properties // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51. P. 3119–3129.

3. *Sheldrick G.M.* SHELXL-97. Program for crystal structure refinement // University of Göttingen, Germany, 1997.
4. *Stetskiv A., Rozdzynska-Kielbik B., Pavlyuk V.* $Tm_{2.22}Co_6Sn_{20}$ and $TmLi_2Co_6Sn_{20}$ stannides as disordered derivatives of the $Cr_{23}C_6$ structure type // *Acta Cryst.* 2013. Vol. 69. P. 683–688.
5. *Stetskiv A., Tarasiuk I., Misztal R., Pavlyuk V.* Thulium nickel/lithium distannide, $TmNi_{1-x}Li_xSn_2$ ($x = 0.035$) // *Acta Cryst.* 2013. Vol. E69. P. i76.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE $Tb_3Cu_{4-x}Li_xSn_4$ PHASE

A. Stetskiv¹, V. Pavlyuk²

¹*Ivano-Frankivsk National Medical University,
Galytska Str., 2, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

²*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

The crystal structure of the quaternary phase $Tb_3Cu_{4-x}Li_xSn_4$ (structure type $Gb_3Cu_4Ge_4$, space group *Immm*) which is a solid solution on the base of $Tb_3Cu_4Sn_4$ ternary phase was investigated by single crystal method.

According to the atomic size, the coordination polyhedra of largest atom (Tb) is the pseudo-Frank Kasper polyhedra with coordination number (CN) = 18 (for atoms Tb1) and also CN = 18 (for atom Tb2). The Sn atoms are surrounded by trigonal prism with additional atoms and copper or lithium atoms of enclosed in the deformed cubooctahedron.

Terbium atoms form positive charged polycation $[Tb_4]^{n+}$ which is compensated by a negative charge polyanions of $[(Cu/Li)_{20}Sn_{16}]^{n-}$. The formation of a solid solution occurs by partial substitution of copper atoms of lithium.

The $Tb_3Cu_{4-x}Li_xSn_4$ quaternary phase is a belongs to the homological series of structures the compositions of which can be described by general formule $R_{2m+n}M_{4m}X_{2(m+n)}$, were *n*- AIB_2 and *m*- $MgCuAl_2$ fragments.

Key words: crystal structure, intermetallic compounds, synthesis, X-ray structural analysis.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФАЗЫ $Tm(Ni, Li)_{0,34}Sn_2$ **А. Стецьків¹, В. Павлюк²**

¹*Ивано-Франковский национальный медицинский университет,
ул. Галицкая, 2, 76018 Ивано-Франковск, Украина*

²*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

Кристаллическую структуру тетраэдрической фазы $Tb_3Cu_{4-x}Li_xSn_4$ (структурный тип $Gb_3Cu_4Ge_4$, пространственная группа $Im\bar{3}m$), которая является твердым раствором на основе тетраэдрической фазы $Tb_3Cu_4Sn_4$, исследовано методом монокристалла. Атомы тербия образуют поликатион $[Tb_4]^{n+}$, положительный заряд которого компенсируется отрицательным зарядом полианиона $[(Cu/Li)_{20}Sn_{16}]^{n-}$. Образование твердого раствора происходит путем частичного замещения атомов меди литием.

Ключевые слова: кристаллическая структура, интерметаллические соединения, синтез, рентгеноструктурный анализ.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013