

УДК 546.682:548.734:669.18

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ФАЗИ $\text{CeNi}_3\text{In}_5\text{Sn}$

Н. Домініук^{1,2}, Г. Ничипорук^{1*}, І. Муць¹, Р. Пьоттген², В. Заремба¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

²Інститут неорганічної хімії, Університет м. Мюнстер,
Корренштрассе, 30, D-48149, Мюнстер, Німеччина
e-mail: halyna.nychporuk@lnu.edu.ua

Синтезовано та методом монокристала уточнено кристалічну структуру нової фази складу $\text{CeNi}_3\text{In}_5\text{Sn}$ (структурний тип LaNi_3In_6 , просторова група $R\bar{3}m$): $a = 0,43497(9)$; $b = 0,75514(15)$; $c = 1,2142(2)$ нм; $R_1 = 0,0409$; $wR_2 = 0,0412$; 809 незалежних відбиттів hkl ; 37 уточнюваних параметрів. Проаналізовано координаційне оточення атомів у цій структурі та взаємозв'язки з відомими структурними типами.

Ключові слова: індій, станум, метод монокристала, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.101>

1. Вступ

Потрійні системи РЗМ–Ni–In систематично досліджено як на предмет побудови ізотермічних перерізів діаграм стану, так і на предмет існування ізоструктурних сполук окремих складів. Вони характеризуються великою кількістю сполук у всій області концентрацій [1–10]. Сполуки зі структурами типу ZrNiAl , YNiAl_4 , MgCu_4Sn і Mo_2FeB_2 є майже у всіх системах РЗМ–Ni–In. У системах з РЗМ ітрієвої підгрупи, крім інших, утворюються також сполуки зі структурами типу MgCuAl_2 , YNi_9In_2 і Mn_2AlB_2 , а у системах з La, Ce, Pr, Nd і Eu – зі структурою типу LaNi_3In_6 . Кристалічні структури сполук систем РЗМ–Ni–In характеризуються високою координацією атомів рідкісноземельних металів і тригонально- або тетрагонально-призматичною координацією атомів Ni та In [10, 11].

Мета нашої праці – визначити кристалічну структуру фази $\text{CeNi}_3\text{In}_5\text{Sn}$.

2. Матеріали та методика експерименту

Зразок складу $\text{Ce}_{0,10}\text{Ni}_{0,30}\text{In}_{0,50}\text{Sn}_{0,10}$ масою 1 г виготовлено методом електродугового сплавлення шихти з металів високої чистоти (не менше 99,9 мас. % основного компонента) в атмосфері очищеного аргону і гомогенізовано за температури 600 °С впродовж місяця. Окиснену поверхню церію механічним способом очищено від оксидів безпосередньо перед зважуванням. Фазовий аналіз виконано з використанням програми PowderCell [12]. Монокристалів, придатних для структурних досліджень, у відпаленому зразку виявлено не було. Тому проведено його спеціальну термічну обробку в вакуумованій Ta-ампулі у високочастотній

печі Hüttinger Elektronik, Freiburg, Тип TIG 1.5/300. Унаслідок цього отримано монокристали неправильної форми, які протестовано методом Лауе (прецизійна камера, Мо K–випромінювання), визначено їхню ромбічну сингонію та один з періодів ідентичності. Подальше дослідження кристалічної структури проведено методом монокристала (автодифрактометр Stoe IPDS-II, Мо K α –випромінювання). Структуру розв'язано та уточнено в рамках просторової групи *Pmnm* з використанням комплексу програм SHELXL-97 [13]. Кількісний і якісний склад монокристала згідно з результатами EDX аналізу (скануючий електронний мікроскоп Leica 420i): 11(1) ат. % Ce, 28(1) ат. % Ni, 53(1) ат. % In, 8(1) ат. % Sn добре узгоджується з вихідним складом синтезованого зразка і результатами його структурного уточнення.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Кристалічну структуру нової фази розв'язано прямими методами в рамках моделі типу LaNi_3In_6 [14, 15] (ПГ *Pmnm*) й уточнено до складу $\text{CeNi}_3\text{In}_5\text{Sn}$. Результати структурного уточнення, а також деталі експерименту наведено у табл. 1. Правильні системи точок атомів індію зайняті статистичною сумішшю In/Sn складу (0,83In + 0,17Sn), які зафіксовано згідно з результатами EDX аналізу монокристала, оскільки є певні труднощі під час розділення атомів індію та стануму рентгенівськими методами.

Таблиця 1

Деталі експерименту та результати уточнення структури $\text{CeNi}_3\text{In}_5\text{Sn}$
(просторова група *Pmnm*, $Z = 2$)

Table 1

Crystal data and structure refinement of $\text{CeNi}_3\text{In}_5\text{Sn}$ structure
(space group *Pmnm*, $Z = 2$)

Емпірична формула	$\text{CeNi}_3\text{In}_5\text{Sn}$
Параметри комірки, нм	$a = 0,43497(9)$, $b = 0,75514(15)$, $c = 1,2142(2)$
Об'єм комірки, нм ³	$V = 0,39880(14)$
Випромінювання; λ , нм	Mo K α ; 0,071073
Розрахована густина, г/см ³	8,403
Коефіцієнт поглинання нм ⁻¹ · 10 ⁶	29,624
$F(000)$	874
Межі θ	3,18–31,88
Межі hkl	$-6 \leq h \leq 6$, $-10 \leq k \leq 11$, $-18 \leq l \leq 16$
Загальна кількість рефлексів	3873
Незалежні рефлекси/параметри	809/37
Рефлекси $I > 2\sigma(I)$	612
Фактор добротності F^2	0,888
R_1/wR_2 для $I > 2\sigma(I)$	0,0234/0,0390
R_1/wR_2 для всіх даних	0,0409/0,0412
Коефіцієнт екстинції	0,00359(19)
Найбільша та найменша залишкова електронна густина, е/нм ³ · 10 ³	2,172 та -1,652

Уточнені координати і параметри теплового коливання атомів наведено у табл. 2, а міжатомні віддалі та координаційні числа атомів – у табл. 3. Проекцію кристалічної структури $CeNi_3In_5Sn$ на площину YZ та координаційні многогранники атомів зображено на рис. 1.

Таблиця 2

Координати та параметри теплового коливання атомів
 у структурі $CeNi_3In_5Sn$

Table 2

Atomic coordinates and thermal displacement parameters
 for $CeNi_3In_5Sn$ structure

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{екв.}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Ce	$2b$	1/4	3/4	0,32279(5)	0,0097(1)
Ni1	$4e$	1/4	0,07378(12)	0,06648(8)	0,0111(2)
Ni2	$2a$	1/4	1/4	0,46421(11)	0,0113(3)
*M1	$4e$	1/4	0,04510(7)	0,83700(4)	0,0111(1)
*M2	$4e$	1/4	0,55092(7)	0,58357(4)	0,0100(1)
*M3	$2b$	1/4	3/4	0,01083(6)	0,0100(2)
*M4	$2a$	1/4	1/4	0,25068(6)	0,0121(2)
*M1 = M2 = M3 = M4 = 0,83In + 0,17Sn (склад фіксований)					
Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	
Ce	0,0065(2)	0,0123(3)	0,0104(3)	0	
Ni1	0,0099(3)	0,0099(5)	0,0135(5)	-0,0001(1)	
Ni2	0,0100(5)	0,0127(7)	0,0113(6)	0	
*M1	0,0090(2)	0,0129(3)	0,0114(2)	0,0023(2)	
*M2	0,0081(2)	0,0092(2)	0,0126(2)	0,0004(2)	
*M3	0,0085(3)	0,0074(3)	0,0141(3)	0	
*M4	0,0132(3)	0,0138(4)	0,0094(3)	0	
*M1 = M2 = M3 = M4 = 0,83In + 0,17Sn (склад фіксований)					
** $U_{12} = U_{13} = 0$					

У структурі $CeNi_3In_5Sn$ між парами атомів $M3-Ni1$ ($\delta = 0,2537$ нм), $M4-Ni2$ ($\delta = 0,2593$ нм) та $M4-Ni1$ ($\delta = 0,2602$ нм) простежується незначне скорочення міжатомних віддалей стосовно суми ковалентних радіусів ($r_{In/Sn} + r_{Ni} = 0,263$ нм) [16]. Віддалі $M2-Ni2$ ($\delta = 0,2695$ нм) сумірні з сумою ковалентних радіусів атомів нікелю та статистичної суміші In/Sn.

Таблиця 3

Міжатомні віддалі (δ , нм) та координаційні числа атомів
у структурі $\text{CeNi}_3\text{In}_5\text{Sn}$

Table 3

Interatomic distances (δ , nm) and coordination numbers of atoms
for $\text{CeNi}_3\text{In}_5\text{Sn}$ structure

Атом	δ , нм	КЧ	Атом	δ , нм	КЧ
Ce–	4M1	17	M3*–	2Ni1	13
	4M2			4Ni1	
	2Ni2			2M1	
	2M2			4M1	
	1M3			Ce	
	2M4		M4*–	Ni2	11
	2Ce			2Ni1	
M1*–	2Ni1	12	4M1	8	
	Ni1		4M2		
	M3		Ni1–		M3
	M1		M4		
	M2		2M1		
	2M3		Ni1		
	2M4		2M3		
	2Ce		M1		
M2*–	Ni2	12	Ni2–	M4	9
	2Ni1			2M2	
	M2			4M2	
	2M2			2Ce	
	M1				
	2M4				
	2Ce				
	Ce				

*M1 = M2 = M3 = M4 = 0,83 In + 0,17 Sn (склад фіксований).

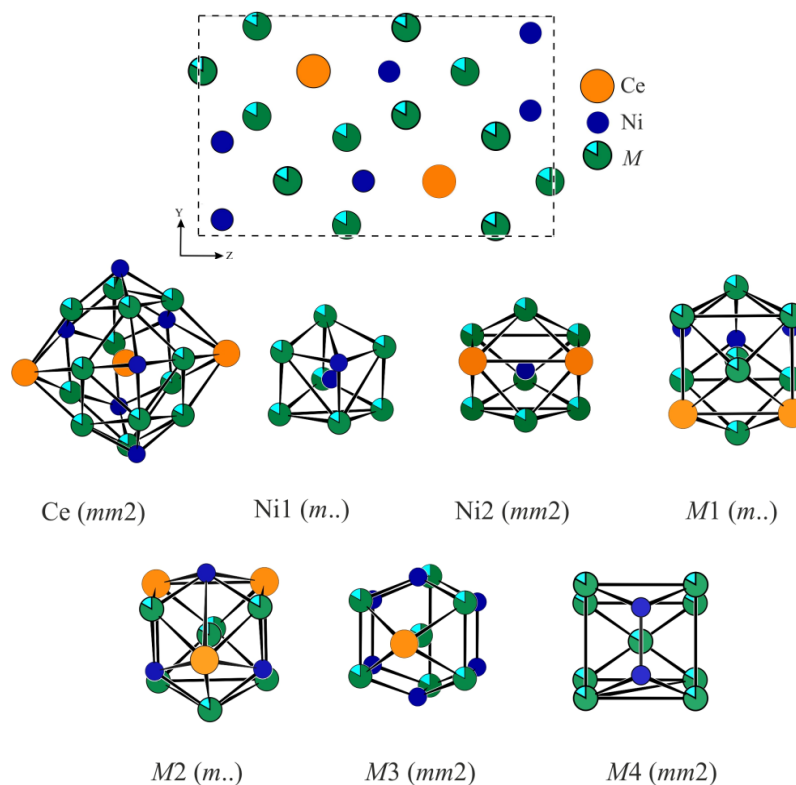


Рис. 1. Проекція кристалічної структури $CeNi_3In_5Sn$ на площину YZ та координаційні многогранники атомів
Fig. 1. Projection of the $CeNi_3In_5Sn$ structure onto the YZ plane and coordination polyhedra of atoms. The site symmetries are indicated

Координаційними многогранниками для атомів церію є пентагональні призми з центрованими бічними гранями та основами ($KЧ = 17$). Атоми нікелю розташовані в центрах деформованих тетрагональних призм ($KЧ = 8$) і тригональних призм з центрованими бічними гранями ($KЧ = 9$). Для атомів статистичної суміші індію та стануму координаційними многогранниками є деформовані тетрагональні призми з додатковими атомами ($KЧ = 12, 13$ і 11 , відповідно).

Кристалічна структура $CeNi_3In_5Sn$ має спільні риси зі структурами відомих типів $YNiAl_4$ [17] і $MgCuAl_2$ [18]. Фрагмент з ланцюгів тригональних призм структури $MgCuAl_2$ можна виділити в структурах двох інших сполук (рис. 2).

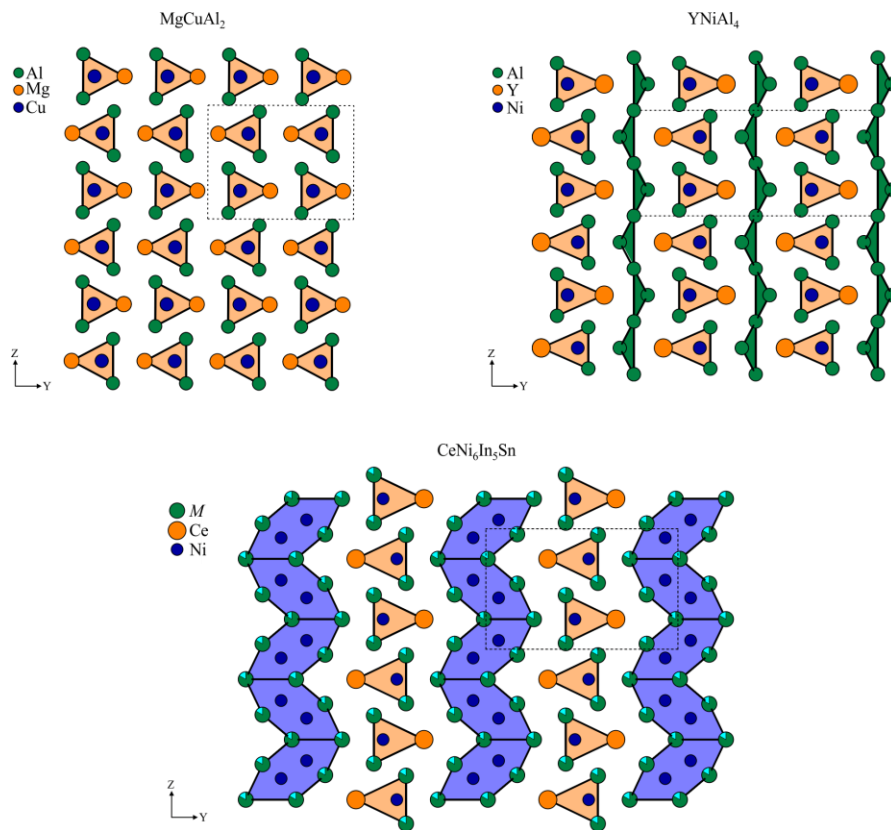


Рис. 2. Спільні фрагменти у структурах MgCuAl_2 , YNiAl_4 і $\text{CeNi}_3\text{In}_5\text{Sn}$
Fig. 2. Common fragments in the structures of MgCuAl_2 , YNiAl_4 and $\text{CeNi}_3\text{In}_5\text{Sn}$

Структуру фази $\text{CeNi}_3\text{In}_5\text{Sn}$ можна зобразити як укладку з тригональних призми $[\text{NiCe}_2\text{M}_6]$ і ланцюгів порожніх октаедрів $[\text{PNi}_2\text{M}_4]$, з'єднаних через спільні вершини вздовж осі Y (рис. 3).

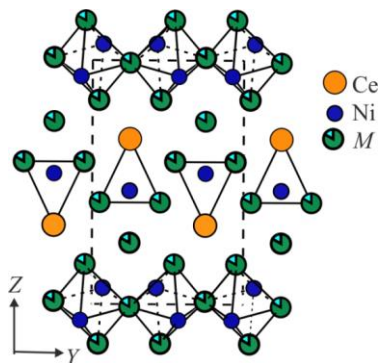


Рис. 3. Порожні октаедри $[\text{ENi}_2\text{M}_4]$ і тригональні призми $[\text{NiCe}_2\text{M}_6]$ в структурі $\text{CeNi}_3\text{In}_5\text{Sn}$
Fig. 3. Empty octahedra $[\text{ENi}_2\text{M}_4]$ and trigonal prisms $[\text{NiCe}_2\text{M}_6]$ in the structure of $\text{CeNi}_3\text{In}_5\text{Sn}$

У системі Ce–Ni–In [2] існує тернарна сполука CeNi_3In_6 зі структурою типу LaNi_3In_6 , тоді як у системі Ce–Ni–Sn [19] в цій області є сполука $\text{Ce}_9\text{Ni}_{24}\text{Sn}_{49}$ зі структурою типу $\text{Gd}_9\text{Ni}_{24}\text{Sn}_{49}$. Структурної подібності між цими типами не виявлено, тому, ймовірно, $\text{CeNi}_3\text{In}_5\text{Sn}$ може бути частиною твердого розчину заміщення на основі CeNi_3In_6 . Подібна ситуація простежується у системах $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sb}$) [20, 21], де під час взаємного заміщення атомів p -елементів формуються тверді розчини різної протяжності.

4. Висновки

Кристалічну структуру нової фази $\text{CeNi}_3\text{In}_5\text{Sn}$ (структурний тип LaNi_3In_6 , просторова група $Pm\bar{m}n$, $a = 0,43497(9)$; $b = 0,75514(15)$; $c = 1,2142(2)$ нм) визначено методом монокристала, проведено її кристалохімічний аналіз та виявлено її спорідненість зі структурами типів YNiAl_4 [13] і MgCuAl_2 [14].

5. Подяка

Домінюк Н. вдячна за фінансову підтримку частини експериментальних робіт у рамках дослідницької стипендії фонду DAAD (Німеччина).

1. *Kalychak Ya. M., Zaremba V. I., Pöttgen R., Lukachuk M., Hoffmann R.-D.* Rare Earth–Transition Metal–Indides // In: K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. Bünzli, V. K. Pecharsky (Eds.). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier; Amsterdam, 2005. Vol. 34. P. 1–133.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(04\)34001-8](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(04)34001-8)
2. *Kalychak Ya.* The component interaction in Ce–Ni–In system // *Ukr. Chem. Journ.* 1998. Vol. 64, No. 7. P. 15–20 (in Ukrainian).
3. *Zaremba V., Dzevenko M., Pöttgen R., Kalychak Ya.* Phase equilibrium in the Gd–Ni–In system at $T = 870$ K // *Z. Naturforsch. B.* 2019. Vol. 74(7–8). P. 613–618.
DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2019-0083>
4. *Dzevenko M., Tyvanchuk Yu., Demidova Ch., Lukachuk M., Kalychak Ya.* Phase equilibria in Tb–Ni–In system at 870 K // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2014. Iss. 55, Pt. 1. P. 21–28 (in Ukrainian).
5. *Tyvanchuk Yu. B., Zaremba V. I., Akselrud L. G., Szytula A., Kalychak Ya. M.* The Dy–Ni–In system at 870 K: isothermal section, solid solutions, crystal structures // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 704. P. 717–723.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.023>
6. *Zaremba V., Dzevenko M., Nychyporuk G., Maletska Yu., Kalycha kYa.* The system Ho–Ni–In at 870 K // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2022. Iss. 63. P. 16–28 (in Ukrainian). DOI: <https://dx.doi.org/10.30970/vch.6301.016>
7. *Dzevenko M., Tyvanchuk Yu., Bratash L., Zaremba V., Havela L., Kalychak Ya.* Ternary system Er–Ni–In at $T = 870$ K // *J. Solid State Chem.* 2011. Vol. 184, Iss. 10. P. 2707–2712. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.08.006>
8. *Tyvanchuk Yu. B., Lukachuk M., Pöttgen R., Szytula A., Kalychak Ya. M.* The ternary system Tm–Ni–In at 870 K // *Z. Naturforsch. B.* 2015. Vol. 70. P. 665–670.
DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2015-0075>

9. Zaremba V., Dzevenko M., Nychporuk G., Kalychak Ya. Phase equilibrium in the system Y–Ni–In at 870 K // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2021. Iss. 62. P. 18–27 (in Ukrainian). DOI: <http://dx.doi.org/10.30970/vch.6201.018>
10. Kalychak Ya. Peculiarities of the composition and structure of the compounds of the rare-earth–Ni–In system // J. Alloys Compd. 1997. Vol. 262–263. P. 341–345. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00402-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00402-7)
11. Kalychak Ya. Some peculiarities of the crystal structures of indides // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2001. Iss. 40. P. 3–20 (in Ukrainian).
12. Kraus W., Nolze G. Powder Cell For Windows. Berlin, 1999.
13. Sheldrick G.M. SHELX–97: Program for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen. Germany, 1997.
14. Kalychak Y. M., Dmytrakh O. V. Crystal structure of the LaNi_3In_6 compound // Tezisy dokl. Vses. konf. kristallokhim. intermet. soeden., 4th. 1983. P. 40 (in russian).
15. Kalychak Y. M., Hladyshevskii Ye. I., Bodak O. I., Dmytrakh O. V., Kotur B. Ya. Crystal structure of the compounds LaNi_3In_6 , CeNi_3In_6 and PrNi_3In_6 // Sov. Phys. Crystallogr. 1985. Vol. 30. Iss. 3. P. 344–345.
16. Emsley J. The Elements: 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1991. 251 p.
17. Rykhal' R. M., Zarechnyuk O. S., Yarmolyuk Y. P. Crystal structure of the compounds YNiAl_4 and YNiAl_2 // Sov. Phys. Crystallogr. 1972. Vol. 17. P. 453–455.
18. Perlitz H., Westgren A. The crystal structure of Al_2CuMg // Ark. Kemi Mineral. Geol. 1943. Vol. 16B, No. 13. P. 1–5.
19. Skolozdra R. V., Komarovskaya L. P. Isothermal section 670 K the phase diagram Ce–Ni–Sn // Izv. ANSSSR, Metally. 1988. No. 2. P. 214–218 (in russian).
20. Zaremba N., Nychporuk G., Schepilov Yu., Panakhyd O., Muts I., Hlukhyy V., Pavlyuk V. The $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) systems at 873 K. Ukr. Chem. Journ. 2018. Vol. 84(12).P. 76–84 (in Ukrainian).
21. Zaremba N., Nychporuk G., Schepilov Yu., Serkiz R., Hlukhyy V., Pavlyuk V. The interaction of the components in the $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Ge}, \text{Sb}$) systems. Visnyk. Lviv Univ. Ser. Chem. 2019. Iss. 60(1). P. 82–90 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.082>

CRYSTAL STRUCTURE OF THE CeNi₃In₅Sn PHASE

N. Dominyuk^{1,2}, G. Nychporuk^{1*}, I. Muts¹, R. Pöttgen², V. Zaremba¹

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

²*Institut für Anorganische Chemie, Universität Münster,
Corrensstraße, 30, D-48149, Münster, Germany
e-mail: halyna.nychporuk@lnu.edu.ua*

Ternary systems RE–Ni–In were systematically investigated both for the construction of isothermal sections of phase diagrams and for the detection of isostructural compounds. These systems are characterized by the existence of a large number of compounds in the entire range of concentrations.

Compounds with ZrNiAl-, YNiAl₄-, MgCu₄Sn- and Mo₂FeB₂-type structures exist in almost all RE–Ni–In systems. In addition to others, compounds with the LaNi₃In₆-type structure are present in systems with La, Ce, Pr, Nd, and Eu. Crystal structures of the compounds in RE–Ni–In systems are characterized by high coordination of rare earth metal atoms and trigonal or tetragonal prismatic coordination of Ni and In atoms.

The purpose of this work is to determine the crystal structure of the CeNi₃In₅Sn.

Single crystals of the composition Ce_{0.10}Ni_{0.30}In_{0.50}Sn_{0.10} were grown by heating/cooling procedure of arc-melted alloys in sealed Ta container in high frequency furnace using special thermal mode. The crystal structure was investigated by single crystal X-ray analysis (Stoe IPDS II diffractometer, Mo K α -radiation). The refined composition is confirmed by the results of the EDX analysis (Zeiss EVO MA10 scanning electron microscope). Quantitative and qualitative composition of single crystals according to the results of EDX analysis: 11(1) at. % Ce, 28(1) at. % Ni, 53(1) at. % In, 8(1) at. % Sn is in good agreement with the composition of the prepared sample. The structure was solved and refined using SHELXL-97 package.

The CeNi₃In₅Sn crystallizes in the LaNi₃In₆-type structure, space group *Pmmn*, $a = 0.43497(9)$, $b = 0.75514(15)$, $c = 1.2142(2)$ nm, $R_1 = 0.0409$; $wR_2 = 0.0412$, 809 F^2 values, 37 variables. Coordination polyhedra for cerium atoms are pentagonal prisms with centered side faces and bases (CN = 17). Nickel atoms are located in the center of distorted tetragonal prisms (CN = 8) and trigonal prisms with centered side faces (CN = 9). For the atoms of the statistical mixture of indium and tin, the coordination polyhedra are distorted tetragonal prisms with additional atoms (CN = 12, 13, and 11, respectively).

The structure of the CeNi₃In₅Sn can be presented as a stack of isolated trigonal prisms and chains of empty octahedra connected through common vertices along the *Y* axis. The crystal structure of the CeNi₃In₅Sn phase has common features with the MgCuAl₂ and YNiAl₄-type structures.

Keywords: Indium, tin, single crystal, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 26.10.2022
Прийнята до друку 17.05.2023