

УДК 546:548:736.4

НОВІ СПОЛУКИ RTi_6Sn_4 ($R = La-Nd, Sm$)

О. Сенчук, П. Демченко, Я. Токайчук, Р. Гладишевський

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: senchuk91@gmail.com*

П'ять нових тернарних станідів RTi_6Sn_4 ($R = La-Nd, Sm$) синтезовано методом електродугової плавки в атмосфері аргону. За допомогою рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) визначено кристалічні структури зазначених сполук. Вони належать до структурного типу $ZrFe_6Ge_4$ (символ Пірсона $hR33$, просторова група (166) $R-3m$). Поліедром атомів R є координаційний многогранник з 20 атомів $[Ti_{12}Sn_8]$, Sn1 – антикубооктаедр $[R_3Ti_6Sn_3]$, Sn2 – зрізана гексагональна дипіраміда $[RTi_9]$, Ti – псевдо Франк-Касперівський многогранник $[Ti_6Sn_5]$. Структуру сполук найліпше можна описати як укладку координаційних многогранників атомів стануму, а саме чергування шарів антикубооктаедрів і зрізаних гексагональних дипірамід. Однією з особливостей цієї структури є утворення сіток кагоме з атомів титану перпендикулярно напрямку $[0\ 0\ 1]$. Нові тернарні станіди доповнюють ряд ізоструктурних сполук RTi_6Sn_4 ($R = Y, Gd-Tm, Lu$).

Ключові слова: рідкісноземельний метал, титан, тернарний станід, рентгенівська дифракція, кристалічна структура, ряд ізоструктурних сполук.

Системи $R-Ti-Sn$ досі вивчені лише частково. У літературі є відомості про дослідження деяких систем, зокрема $Ce-Ti-Sn$ [1], $Gd-Ti-Sn$ [2] у повному концентраційному інтервалі, щоправда, за порівняно низької температури (200°C), та дослідження деяких систем в обмеженому концентраційному інтервалі, а також про окремі тернарні сполуки. Сьогодні відомі ізоструктурні фази RTi_6Sn_4 з $R = Y, Gd-Tm, Lu$ [2–5]. У системі $Ce-Ti-Sn$ та споріднених системах з рідкісноземельними металами церієвої підгрупи ($La-Sm$) згадані вище тернарні станіди досі були невідомі, зокрема, під час дослідження системи $Ce-Ti-Sn$ автори [1] тернарних сполук не виявили взагалі.

Структурний тип $ZrFe_6Ge_4$ [6] не є дуже поширеним серед інтерметалідів. Однак, у цьому структурному типі кристалізуються сполуки, які складаються з дуже різних хімічних елементів; це засвідчує, що в утворенні цих сполук одну з ключових ролей відіграє розмірний фактор, і зі співвідношень атомних радіусів компонентів можна передбачити можливість утворення фази зі структурою типу $ZrFe_6Ge_4$. З огляду на це передбачено, що сполуки RTi_6Sn_4 з рідкісноземельними металами церієвої підгрупи можуть існувати, а те, що вони досі не були синтезовані, можна пояснити певними труднощами у виготовленні зразків.

Для синтезу сплавів використано стехіометричні наважки вихідних компонентів такої чистоти: Sn – 99,9995 %, Ti – 99,99 %, рідкісноземельні метали ($La-Nd, Sm$) – >99,99 %. Сплави виготовляли методом електродугової плавки шихти металів в атмосфері аргону, додатково очищеного за допомогою Ti-гетера. Зразки

переплавляли двічі для ліпшої гомогенізації. Втрати під час сплавляння не перевищували 1 % від маси вихідної шихти. Гомогенізувальний відпал сплавів у евакуйованих кварцових ампулах проводили за температури 600°C впродовж 30 діб (муфельна електропіч VULCAN-A550). Після відпалу ампули зі зразками гартували в холодній воді без попереднього розбиття.

Масиви рентгенівських дифракційних даних (метод порошку) для визначення фазового складу зразків одержано на дифрактометрі ДРОН-2.0М (Fe $K\alpha$ -випромінювання, інтервал сканування – 30–90° 2θ , крок сканування – 0,05° 2θ , швидкість сканування – 2°/хв). Фазовий аналіз проведено за допомогою програми PowderCell [7]. Параметри елементарних комірок фаз уточнено програмою UnitCell [8].

Рентгенівський структурний аналіз виконано за масивами рентгенівських дифракційних даних, одержаних на порошковому дифрактометрі STOE Stadi P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання, інтервал сканування – 6,000–110,625° 2θ (для зразка CeTi_6Sn_4 – 5,000–110,585°), крок сканування – 0,015° 2θ). Фазовий склад сплавів та параметри елементарних комірок сполук визначено за допомогою пакета програм STOE WinXPOW [9] та програми UnitCell [8]. Кристалічну структуру сполук уточнено методом Рітвельда за допомогою програми FullProf [10]. Візуалізацію кристалічної структури проведено за допомогою програми DIAMOND [11].

За результатами рентгенівського фазового аналізу у сплавах визначено існування при 600°C нових тернарних станідів складу RTi_6Sn_4 , що дає змогу розширити ряд уже відомих ізоструктурних сполук. Окрім фаз зазначеного вище складу, у зразках наявні також бінарні сполуки системи Ti–Sn (Ti_3Sn , Ti_2Sn) та сліди металічного стануму. Одержати практично повністю однофазовий зразок вдалося лише з Sm; сплав складу SmTi_6Sn_4 містить близько 98,7 % основної фази та 1,3 % фази Ti_3Sn . Це свідчить про певні особливості взаємодії компонентів у даних системах.

У табл. 1 наведено результати рентгенівського фазового аналізу сплавів включно з вмістом фази у зразку згідно з результатами уточнення структури.

Таблиця 1

Фазовий склад сплавів RTi_6Sn_4

LaTi_6Sn_4	LaTi_6Sn_4 ($R-3m$, $a = 5,7980(4)$, $c = 22,9080(15)$ Å), ~80,0 % Ti_3Sn ($P6_3/mmc$, $a = 5,9147(13)$, $c = 4,765(2)$ Å), ~16,2 % Sn ($I4_1/amd$, $a = 5,8258(11)$, $c = 3,1807(8)$ Å) ~3,8 %
CeTi_6Sn_4	CeTi_6Sn_4 ($R-3m$, $a = 5,8101(11)$, $c = 22,971(5)$ Å), ~53,3 % Ti_3Sn ($P6_3/mmc$, $a = 5,9103(12)$, $c = 4,7678(11)$ Å), ~19,0 % Ti_2Sn ($P6_3/mmc$, $a = 4,6450(10)$, $c = 5,6724(16)$ Å), ~16,6 % Sn ($I4_1/amd$, $a = 5,8254(12)$, $c = 3,1801(7)$ Å), ~11,1 %
PrTi_6Sn_4	PrTi_6Sn_4 ($R-3m$, $a = 5,8055(8)$, $c = 22,952(4)$ Å), ~53,9 % Ti_3Sn ($P6_3/mmc$, $a = 5,9128(10)$, $c = 4,7640(12)$ Å), ~26,4 % Ti_2Sn ($P6_3/mmc$, $a = 4,6507(7)$, $c = 5,6799(10)$ Å), ~12,4 % Sn ($I4_1/amd$, $a = 5,8265(10)$, $c = 3,1812(6)$ Å), ~7,3 %
NdTi_6Sn_4	NdTi_6Sn_4 ($R-3m$, $a = 5,7988(4)$, $c = 22,9101(16)$ Å), ~86,5 % Ti_3Sn ($P6_3/mmc$, $a = 5,9123(9)$, $c = 4,7701(15)$ Å), ~9,3 % Sn ($I4_1/amd$, $a = 5,8265(11)$, $c = 3,1810(8)$ Å), ~4,2 %
SmTi_6Sn_4	SmTi_6Sn_4 ($R-3m$, $a = 5,78795(19)$, $c = 22,8351(8)$ Å), ~98,7 % Ti_3Sn ($P6_3/mmc$, $a = 5,9122(15)$, $c = 4,759(3)$ Å), ~1,3 %

За допомогою рентгеноструктурного аналізу уточнено параметри кристалічної структури нових тернарних сполук [12] (рис. 1, табл. 2).

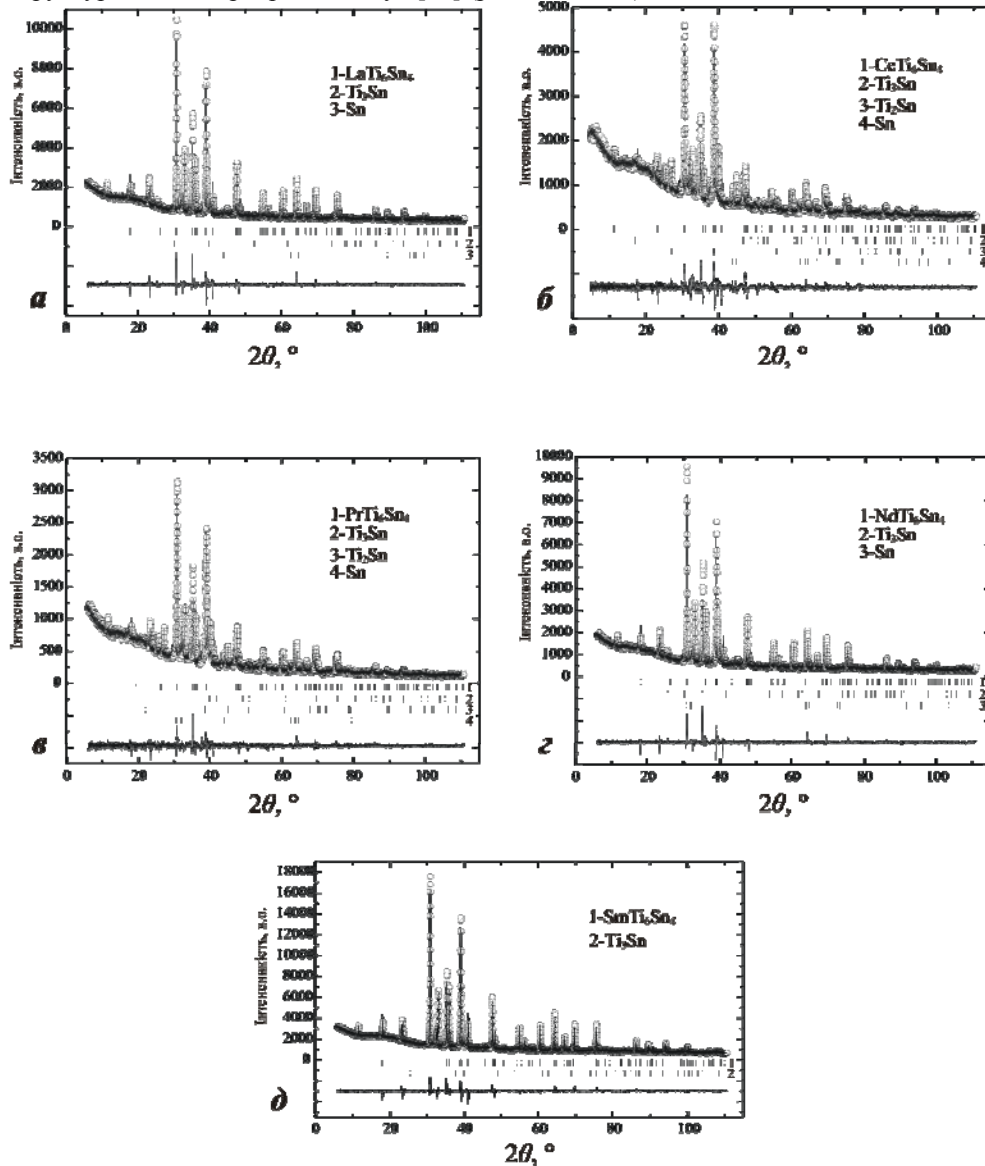


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницєва (внизу) дифрактограми зразків LaTi_6Sn_4 (а), CeTi_6Sn_4 (б), PrTi_6Sn_4 (в), NdTi_6Sn_4 (г), SmTi_6Sn_4 (д) (дифрактометр STOE Stadi P, Cu $K\alpha_1$ -випромінювання). Вертикальні риски вказують положення відбить індивідуальних фаз.

Таблиця 2

Параметри кристалічної структури сполук RTi_6Sn_4

Сполука	LaTi ₆ Sn ₄	CeTi ₆ Sn ₄	PrTi ₆ Sn ₄	NdTi ₆ Sn ₄	SmTi ₆ Sn ₄
Символ Пірсона / Просторова група	$hR33 / R-3m (166)$				
Параметри комірки:					
$a, \text{Å}$	5,7980(4)	5,8101(11)	5,8055(8)	5,7988(4)	5,78795(19)
$c, \text{Å}$	22,9080(15)	22,971(5)	22,952(4)	22,9101(16)	22,8351(8)
$V, \text{Å}^3$	666,92(8)	671,5(2)	669,92(16)	667,17(8)	662,49(4)
Густина, г/см ³	6,729	6,692	6,714	6,767	6,861
Інтервал $2\theta, ^\circ$	6,000–110,625	5,000–110,585	6,000–110,625	6,000–110,625	6,000–110,625
Крок $2\theta, ^\circ$	0,015				
Кількість відбить	145	155	151	144	139
Кількість уточнених параметрів	25	24	29	23	18
Фактори достовірності:					
R_B	0,0937	0,0737	0,0719	0,1080	0,0772
R_p	0,0489	0,0462	0,0519	0,0503	0,0336
R_{wp}	0,0728	0,0637	0,0699	0,0761	0,0479
R_F	0,0655	0,0446	0,0565	0,0806	0,0731
χ^2	4,11	2,88	1,73	3,82	3,02

У табл. 3 наведено координати атомів у структурах досліджених тернарних станідів.

Таблиця 3

Координати атомів у структурах сполук RTi_6Sn_4

Атом	ПСТ	LaTi ₆ Sn ₄	CeTi ₆ Sn ₄	PrTi ₆ Sn ₄	NdTi ₆ Sn ₄	SmTi ₆ Sn ₄
		x	x	x	x	x
		y	y	y	y	y
		z	z	z	z	z
R	$3a$	0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0
Sn1	$6c$	0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0
		0,33357(14)	0,3340(3)	0,3338(2)	0,33396(15)	0,33312(9)
Sn2	$6c$	0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0
		0,12887(13)	0,1329(3)	0,12985(19)	0,12941(14)	0,12825(8)
Ti	$18h$	0,5022(6)	0,5006(14)	0,4995(9)	0,5022(7)	0,4985(4)
		0,4978(6)	0,4994(14)	0,5005(9)	0,4978(7)	0,5015(4)
		0,1053(2)	0,1034(5)	0,1050(3)	0,1055(3)	0,10556(13)

Координаційний многогранник атома R – многогранник з 20 атомів $[Ti_{12}Sn_8]$ (гексагональна призма складу Ti_{12} з усіма гранями, центрованими атомами Sn), титану – псевдо Франк-Касперівський многогранник з 11 атомів $[Ti_6Sn_5]$ (рис. 2).

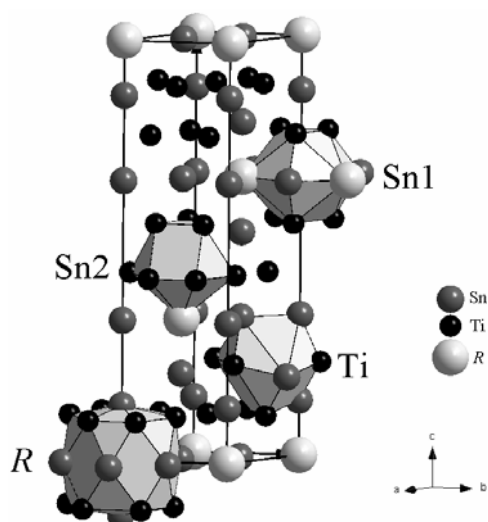


Рис. 2. Елементарна комірка структури сполук RTi_6Sn_4 та координаційні многогранники атомів.

Кристалічну структуру нових сполук найліпше можна описати як укладку координаційних многогранників атомів Sn. В елементарній комірці вздовж кристалографічного напрямку $[0\ 0\ 1]$ на висоті $z \approx 0, 1/3, 2/3$ розміщені шари антикубооктаєдрів навколо атомів Sn1 (координаційне оточення $[R_3Ti_6Sn_3]$), між якими є шари зрізаних гексагональних дипірамід $[RTi_9]$ (дефектних кубооктаєдрів) навколо атомів Sn2. У межах одного шару дипірамід многогранники розвернуті вершинами, що містять атоми рідкісноземельного металу, у протилежні боки вздовж $[0\ 0\ 1]$; сусідні дипірамід, розвернуті в один бік, мають лише один спільний атом Ti, а розвернуті в різні боки – спільну чотирикутну грань. Атоми титану утворюють сітки кагоме перпендикулярно до кристалографічного напрямку $[0\ 0\ 1]$; елементарна комірка містить шість шарів атомів Ti (рис. 3).

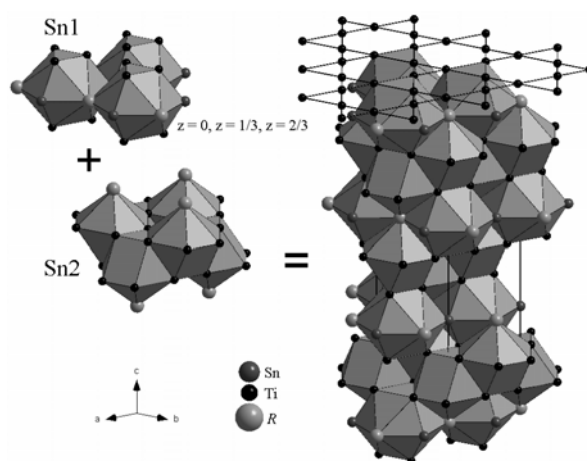


Рис. 3. Укладка координаційних многогранників атомів Sn у структурі сполук RTi_6Sn_4 та сітка кагоме з атомів Ti.

У табл. 4 наведено значення міжатомних віддалей у структурах нових сполук. Як бачимо з одержаних значень, у структурах наявні зв'язки між атомами стануму та рідкісноземельних металів, стануму і титану (міжатомні віддалі незначно більші, ніж сума ковалентних радіусів елементів [13]). Незначне зменшення міжатомних віддалей порівняно з сумою ковалентних радіусів атомів простежується для пари атомів R-Sn2.

Таблиця 4

Міжатомні віддалі у структурах сполук RTi_6Sn_4 , Å

	LaTi ₆ Sn ₄	CeTi ₆ Sn ₄	PrTi ₆ Sn ₄	NdTi ₆ Sn ₄	SmTi ₆ Sn ₄
$\delta(R-Ti)$	3,771(4)	3,752(7)	3,773(6)	3,775(4)	3,766(3)
$\delta(R-Sn1)$	3,3475(2)	3,3545(6)	3,3518(5)	3,3480(2)	3,34168(11)
$\delta(R-Sn2)$	2,952(4)	3,053(7)	2,980(5)	2,965(4)	2,9286(18)
$\delta_1(Ti-Ti)$	2,861(6)	2,895(12)	2,894(9)	2,861(6)	2,868(4)
$\delta_2(Ti-Ti)$	2,937(6)	2,916(12)	2,912(9)	2,938(6)	2,920(4)
$\delta_3(Ti-Ti)$	3,283(6)	3,359(13)	3,287(9)	3,276(6)	3,245(4)
$\delta_1(Ti-Sn1)$	2,928(6)	2,899(11)	2,924(8)	2,939(6)	2,928(3)
$\delta_2(Ti-Sn1)$	2,944(6)	2,917(11)	2,947(8)	2,941(6)	2,938(4)
$\delta_1(Ti-Sn2)$	2,809(6)	2,786(11)	2,817(8)	2,795(6)	2,830(3)
$\delta_2(Ti-Sn2)$	2,949(3)	2,983(9)	2,958(4)	2,951(3)	2,940(3)
$\delta(Sn1-Sn1)$	3,3475(2)	3,3545(6)	3,3519(5)	3,3481(2)	3,34169(11)
$\delta(Sn2-Sn2)$	3,769(2)	3,696(4)	3,754(3)	3,758(2)	3,7743(12)

1. Hu J., Zhan Y., She J., Zhang X. The phase relations in the Ce-Sn-Ti ternary system at 473 K // J. Alloys Compd. 2010. Vol. 496. P. 155-158.
2. Ma J., Zhan Y., She J. et al. The phase relationships in the Gd-Ti-Sn ternary system at 473 K and the new compound GdSn₄Ti₆ // J. Alloys Compd. 2010. Vol. 489. P. 384-388.
3. Eul M., Langer T., Pöttgen R. Ternary stannides RTi_6Sn_4 ($RE = Y, Gd-Tm, Lu$) with rhombohedral $LiFe_6Ge_4$ type structure // Intermet. 2012. Vol. 20. P. 98-103.
4. Fartushna Yu. V., Kotko A. V., Bulanova M. V. Contribution to the investigation of the Ti-Dy-Sn system // Chem. Met. Alloys. 2009. Vol. 2. P. 83-88.
5. Matar S. F., Fickenscher T., Gerke B. et al. Chemical bonding in RFe_6Ge_4 ($R = Li, Sc, Zr$) and $LuTi_6Sn_4$ with rhombohedral $LiFe_6Ge_4$ type structure // Sol. State Sci. 2015. Vol. 39. P. 82-91.
6. Оленьч Р. Р., Бодак О. И. Кристаллическая структура соединения $ZrFe_6Ge_4$ // VI Совещание по кристаллохимии неорганических и координационных соединений: тез. докл. Львов, 1992. С. 204.
7. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows (version 2.4). Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.
8. Holland T., Redfern S. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics // Mineralog. Magazine. 1997. Vol. 61. P. 65-77.
9. STOE WinXPOW, version 3.03. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2010.
10. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF / Commission on Powder Diffraction (IUCr) // Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12-19.

11. *Brandenburg K.* DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System, version 2.1d. Crystal Impact, Bonn, Germany, 2000.
12. *Senchuk O., Tokaychuk Ya., Demchenko P., Gladyshevskii R.* Crystal structures of the novel RTi_6Sn_4 compounds ($R = La-Nd, Sm$) // Coll. Abstr. XX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Lviv, 2015. P. 37.
13. *Эмсли Дж.* Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.

NOVEL COMPOUNDS RTi_6Sn_4 ($R = La-Nd, Sm$)

O. Senchuk, P. Demchenko, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: senchuk91@gmail.com*

Five novel ternary stannides RTi_6Sn_4 ($R = La-Nd, Sm$) were synthesized by arc-melting under argon. The crystal structures were determined by X-ray powder diffraction. They belong to the $ZrFe_6Ge_4$ structure type (Pearson symbol $hR33$, space group (166) $R-3m$). The coordination polyhedron of the rare-earth metal atoms is a polyhedron containing 20 atoms $[Ti_{12}Sn_8]$, that of the Sn atoms an anticubooctahedron $[R_3Ti_6Sn_3]$ or a truncated hexagonal bipyramid $[RTi_9]$, and that of the Ti atoms a pseudo Frank-Kasper polyhedron $[Ti_6Sn_5]$. The best way to describe the crystal structure is to present it as the stacking of coordination polyhedra of the tin atoms, i.e. as an intergrowth of layers of anticubooctahedra and truncated hexagonal bipyramids. A peculiar feature of the structure is the formation of kagome nets consisting of titanium atoms perpendicular to the $[0\ 0\ 1]$ direction. The new ternary stannides continue the series of already known isostructural RTi_6Sn_4 compounds ($R = Y, Gd-Tm, Lu$).

Key words: rare-earth metal, titanium, ternary stannide, X-ray diffraction, crystal structure, series of isostructural compounds.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015
Прийнята до друку 12.01.2016