

Неорганічна хімія

УДК 546.882

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Sm–Ag–Sn ПРИ 870 К

І. Романів¹, Л. Ромака¹, В.В. Ромака², Ю. Стадник¹

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

²Національний університет “Львівська політехніка”,
бул. Устияновича, 5, 79013 Львів, Україна,
e-mail:romakal@franko.lviv.ua

Методами рентгенофазового і мікроструктурного аналізів досліджено взаємодію компонентів у потрійній системі Sm–Ag–Sn при 870 К у повному концентраційному інтервалі. За температури дослідження в системі утворюються дві тернарні сполуки – SmAgSn та Sm₃Ag₄Sn₄. На основі бінарного станіду SmSn₃ зі структурою типу Cu₃Au виявлено існування твердого розчину заміщення SmAg_xSn_{3-x}. Розрахунок електронної структури сполуки Sm₃Ag₄Sn₄ передбачає металевий тип провідності.

Ключові слова: потрійна система, фазові рівноваги, кристалічна структура, електронна структура.

Для потрійних систем R–Ag–Sn (R = La, Ce, Pr, Nd) [1–4] характерне існування трьох тернарних сполук складів RAgSn (структурний тип (CT) LiGaGe), R₃Ag₄Sn₄ (CT Gd₃Cu₄Ge₄) і R₅AgSn₃ (CT Ti₅Ga₄). Для систем з рідкісноземельними елементами підгрупи Ітрію, окрім сполук RAgSn, які кристалізуються в структурних типах CaIn₂ (R = Sm, Gd–Er) [5], LiGaGe (R = Y) [6] і ZrNiAl (R = Tm, Lu) [6] та R₃Ag₄Sn₄ (CT Gd₃Cu₄Ge₄, R = Y, Sm, Gd–Ho [7, 8]), відомо про утворення кубічних фаз зі структурою типу Cu₃Au [9]. Зазначимо, що система Yb–Ag–Sn відрізняється від інших досліджених систем R–Ag–Sn як кількістю, так і стехіометрією сполук (п'ять тернарних сполук, з яких за складом тільки сполука YbAgSn подібна до інших систем) [10], що може бути пов'язано з проміжною валентністю Ітербію.

Нижче наведено результати вивчення взаємодії компонентів у системі Sm–Ag–Sn при 870 К.

Зразки для дослідження виготовляли методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів з подальшим гомогенізувальним відпалюванням при 870 К протягом 720 год. Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-2.0М (FeK α -випромінювання). Склад фаз контролювали за допомогою металографічного аналізу (електронний мікроскоп Carl Zeiss DSM 962). Для розрахунку кристалографічних параметрів використовували комплекс програм WinPLOTR [11]. Розрахунок електронної структури виконували в рамках теорії функціонала густини методом FP-LAPW. Візуалізацію моделі кристалічної структури проведено за допомогою програми VESTA [12]. Для дослідження фазових рівноваг системи Sm–Ag–Sn виготовлено 28 потрійних і 10 подвійних сплавів. Сплави після відпалювання контролювали методом рентгенівського фазового та мікроструктурного

аналізів. З метою перевірки літературних даних про сполуки подвійних систем Sm–Sn, Sm–Ag і Ag–Sn виготовлено сплави, склади яких відповідають описанам у літературі бінарним сполукам [13–15]. За температури відпалу 870 К у системах Sm–Sn, Sm–Ag і Ag–Sn підтверджено існування сполук SmAg (CT CsCl), Sm₁₄Ag₅₁ (CT Gd₁₄Ag₅₁), Sm₅Sn₃ (CT Mn₅Si₃), Sm₄Sn₃ (CT Th₃P₄), Sm₅Sn₄ (CT Sm₅Ge₄), SmSn₂ (CT ZrGa₂), Sm₂Sn₅ (CT Ce₂Sn₅), SmSn₃ (CT Cu₃Au), Ag₄Sn (CT Mg). Рентгенофазовий аналіз зразка SmAg₂ дав змогу виявити дві фази – Sm₁₄Ag₅₁ і SmAg. На основі бінарної сполуки SmAg визначено утворення твердого розчину заміщення до 5 ат. % Sn. Склад і періоди ґратки зразків в області твердого розчину SmAg_{1-x}Sn_x наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Склад і періоди ґратки зразків твердого розчину SmAg _{1-x} Sn _x			
Склад сплавів	Період ґратки <i>a</i> , нм	Склад сплавів	Період ґратки <i>a</i> , нм
Sm ₅₀ Ag ₅₀	0,3670(1)	Sm ₅₀ Ag ₄₅ Sn ₅	0,3685(1)
Sm ₅₀ Ag ₄₈ Sn ₂	0,3681(2)	*Sm ₅₀ Ag ₄₃ Sn ₇	0,3687(1)

* Двофазовий зразок.

Згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу, у системі Sm–Ag–Sn при 870 К підтверджено існування сполук SmAgSn (CT CaIn₂, *a* = 0,4727(3) нм, *c* = 0,7488(4) нм) і Sm₃Ag₄Sn₄ (CT Gd₃Cu₄Ge₄, *a* = 0,4625(3) нм, *b* = 0,7295(4) нм, *c* = 1,5397(5) нм). Ізотермічний переріз діаграми стану системи зображено на рис. 1, мікроструктури та елементний склад окремих зразків – на рис. 2. За температури дослідження на підставі результатів фазового і мікроструктурного аналізів потрібних зразків уздовж ізоконцентрати 25 ат. % Sm виявлено утворення твердого розчину заміщення SmAg_xSn_{3-x} на основі бінарного станіду SmSn₃ зі структурою типу Cu₃Au до вмісту 15 ат. % Ag. Склад і періоди ґратки зразків твердого розчину SmAg_xSn_{3-x} наведено в табл. 2.

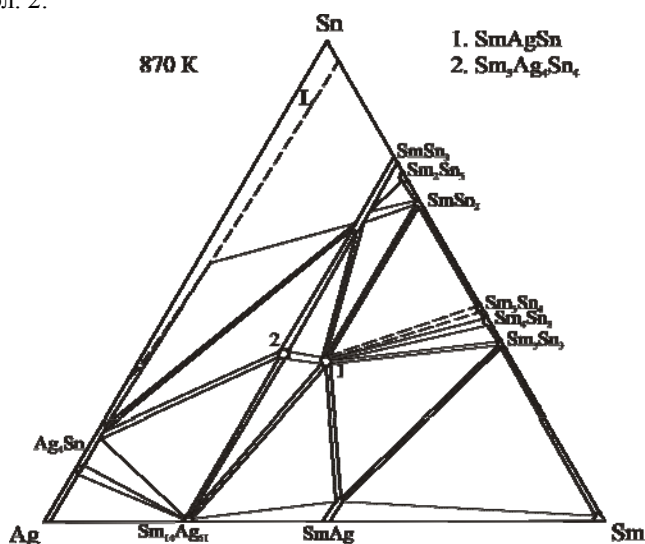


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Sm–Ag–Sn при 870 К

Таблиця 2

Склад і періоди ґратки зразків твердого розчину $\text{SmAg}_x\text{Sn}_{3-x}$

Склад сплаву, ат. %	Період ґратки a , нм	Склад сплаву, ат. %	Період ґратки a , нм
$\text{Sm}_{25}\text{Sn}_{75}$	0,4687(1)	$\text{Sm}_{25}\text{Ag}_{10}\text{Sn}_{65}$	0,4637(3)
$\text{Sm}_{25}\text{Ag}_3\text{Sn}_{72}$	0,4668(2)	$\text{Sm}_{25}\text{Ag}_{12}\text{Sn}_{63}$	0,4634(1)
$\text{Sm}_{25}\text{Ag}_5\text{Sn}_{70}$	0,4645(2)	$\text{Sm}_{25}\text{Ag}_{15}\text{Sn}_{60}$	0,4616(5)
$\text{Sm}_{25}\text{Ag}_7\text{Sn}_{68}$	0,4640(1)	* $\text{Sm}_{25}\text{Ag}_{17}\text{Sn}_{58}$	0,4612(3)

* Двофазовий зразок.

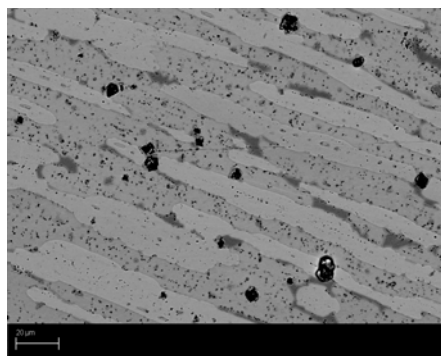
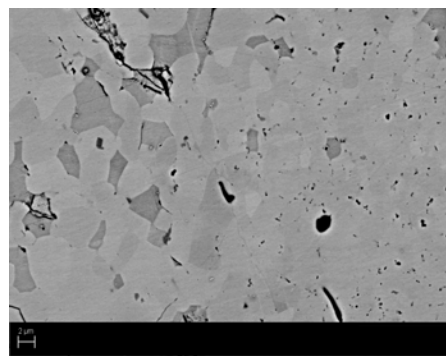
*a**б*

Рис. 2. Мікроструктури сплавів: *a* – $\text{Sm}_{25}\text{Ag}_{25}\text{Sn}_{50}$ ($\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ – світло-сіра фаза, $\text{SmAg}_x\text{Sn}_{3-x}$ ($\text{Sm}_{24,77}\text{Ag}_{14,40}\text{Sn}_{60,83}$) – сіра фаза, Ag_4Sn – темно-сіра фаза); *б* – $\text{Sm}_{30}\text{Ag}_{27}\text{Sn}_{33}$ (SmAgSn – основна фаза, $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ – сіра фаза, $\text{SmAg}_x\text{Sn}_{3-x}$ – темно-сіра фаза)

Для детальнішого дослідження умов утворення твердого розчину $\text{SmAg}_x\text{Sn}_{3-x}$ виконано розрахунок електронної структури для складів $\text{Sm}_{25}\text{Sn}_{75}$, $\text{Sm}_{25}\text{Ag}_{12,5}\text{Sn}_{87,5}$, $\text{Sm}_{25}\text{Ag}_{25}\text{Sn}_{50}$ та $\text{Sm}_{25}\text{Ag}_{50}\text{Sn}_{25}$. Оптимізація періоду елементарної комірки для всіх зазначених складів засвідчила його лінійне спадання зі збільшенням вмісту Ag (рис. 3). Оскільки розраховані значення періодів комірки систематично занижені через використаний потенціал для розрахунку, то для них уведено сталу поправку (+0,0046 нм), яка дорівнює різниці між експериментальними та розрахованими значеннями періоду елементарної комірки для бінарного станіду SmSn_3 . З рис. 3 бачимо, що експериментально одержані періоди ґратки узгоджуються із теоретично розрахованими. Для визначення меж твердого розчину $\text{SmAg}_x\text{Sn}_{3-x}$ проведено термодинамічні розрахунки в наближенні гармонічних коливань атомів у структурі (рис. 4). З підвищенням температури значення вільної енергії (потенціал Гельмгольца) досягають мінімуму в разі концентрації 13 ат. % Ag за температури 200 К. Одержане значення є близьким до експериментально визначеної межі твердого розчину $\text{SmAg}_x\text{Sn}_{3-x}$ (15 ат. % Ag за температури 870 К), а на підставі тенденції до збільшення розчинності з підвищенням температури результат можна вважати задовільним.

Розрахунок кристалічної структури сполуки $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ методом порошку підтвердив належність цієї сполуки до структурного типу $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$ (ПГ *Immm*, $a = 0,4595(3)$ нм, $b = 0,7320(5)$ нм, $c = 1,5297(2)$ нм, $R_p = 0,042$, $R_{wp} = 0,054$, $R_{Brag} = 0,049$). Розраховані координати атомів наведені в табл. 3. Експериментальна, теоретична та різницева дифрактограми сплаву $\text{Sm}_{27}\text{Ag}_{37}\text{Sn}_{36}$ зображені на рис. 5.

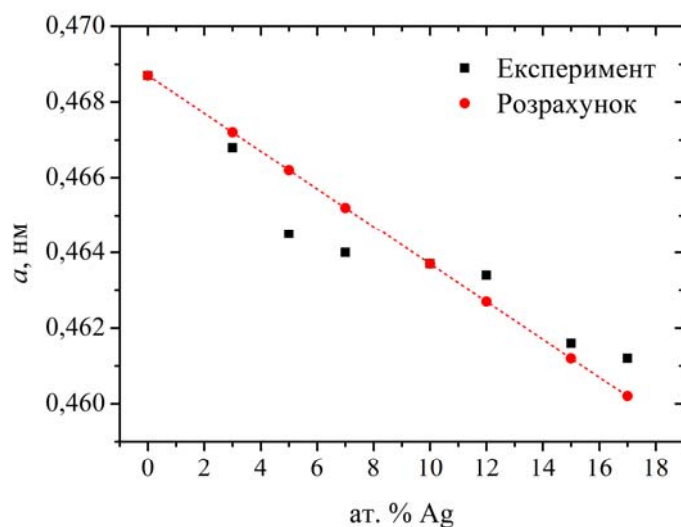


Рис. 3. Концентраційні залежності експериментальних і теоретично розрахованих значень періоду ґратки твердого розчину $\text{SmAg}_x\text{Sn}_{3-x}$

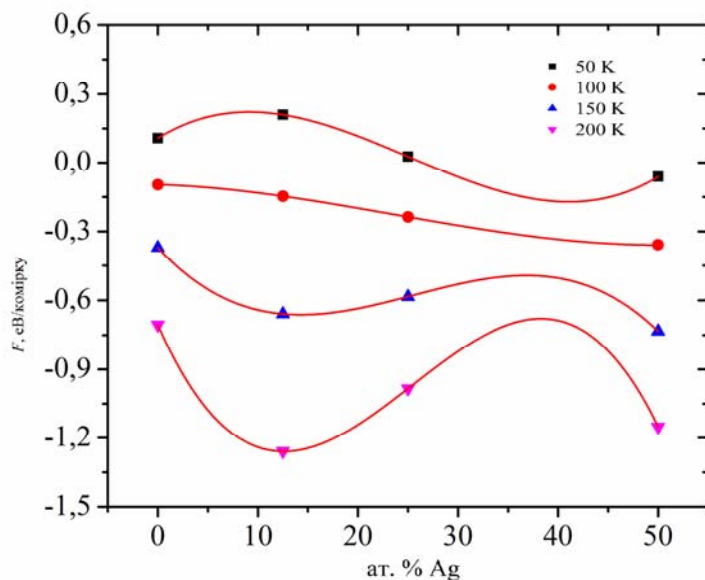
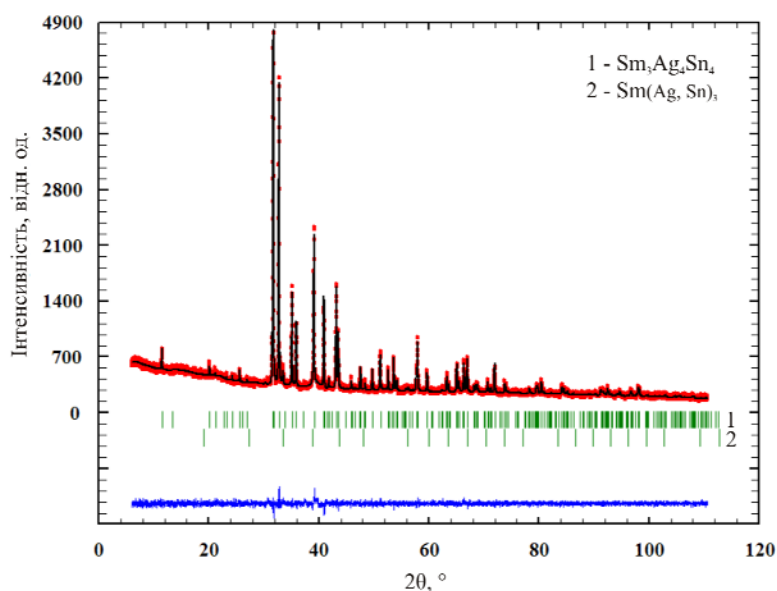


Рис. 4. Концентраційні залежності вільної енергії за температур 50, 100, 150 та 200 K у твердому розчині $\text{SmAg}_x\text{Sn}_{3-x}$

Таблиця 3

Атомні координати та ізотропні параметри атомного зміщення у структурі сполуки $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ізо}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Sm1	2a	0	0	0	0,70(5)
Sm2	4j	1/2	0	0,3709(6)	0,94(9)
Ag	8l	0	0,3038(9)	0,3295(6)	1,08(9)
Sn1	4i	0	0	0,2160(6)	0,59(7)
Sn2	4h	0	0,1918(9)	1/2	0,68(4)

Рис. 5. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка $\text{Sm}_{27}\text{Ag}_{37}\text{Sn}_{36}$

Кристалохімічний аналіз структури (рис. 6) засвідчив, що у сполучі є сильна ковалентна взаємодія між атомами Sn2–Sn2, оскільки міжатомна віддаль сумірна з сумою ковалентних радіусів атомів Sn: $d(\text{Sn2–Sn2}) = 0,281 \text{ нм}$, $r_{\text{cov}}(\text{Sn}) \times 2 = 0,282 \text{ нм}$. Це дає підстави очікувати значної локалізації електронної густини між цими атомами. Міжатомні віддалі Ag–Sn1 ($d = 0,280 \text{ нм}$) та Ag–Sn2 ($d = 0,273 \text{ нм}$) теж сумірні з сумою ковалентних радіусів атомів Sn ($r_{\text{cov}} = 0,141$) та Ag ($r_{\text{cov}} = 0,134$), однак, беручи до уваги різницю у значеннях відносної електронегативності (за Полінгом) цих атомів ($\chi(\text{Sn}) = 1,96$, $\chi(\text{Ag}) = 1,76$), можна очікувати зміщення електронної густини в напрямі більш електронегативних атомів Sn.

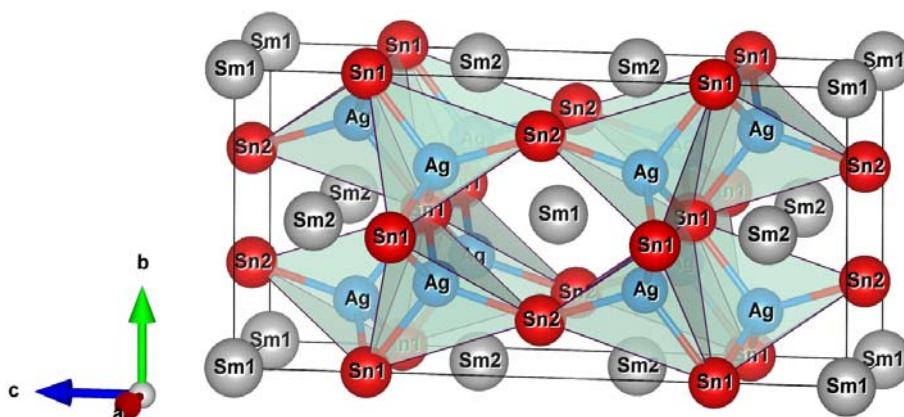


Рис. 6. Модель кристалічної структури сполуки $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ та укладка координаційних полієдрів атомів Ag

Для детальнішого вивчення розподілу електронної густини в структурі сполуки $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ виконано розрахунки електронної структури. Зокрема, розподіл функції локалізації електрона (рис. 7) виявив значний ступінь локалізації між атомами Sn2–Sn2, а також сильну взаємодію між атомами Ag і Sn з локалізацією електронної густини поблизу атомів Sn, що повністю узгоджується з результатами кристалохімічного аналізу. З огляду на розподіл ELF навколо атомів Sm та між атомами Ag–Ag, сполуку $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ можна зачислити до полярних інтерметалідів із переважною системою іонно-ковалентних зв'язків у структурі. Результати розрахунку розподілу густини електронних станів станіду $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ (рис. 8) передбачають металічний характер провідності сполуки, оскільки рівень Фермі є в зоні неперервних енергій.

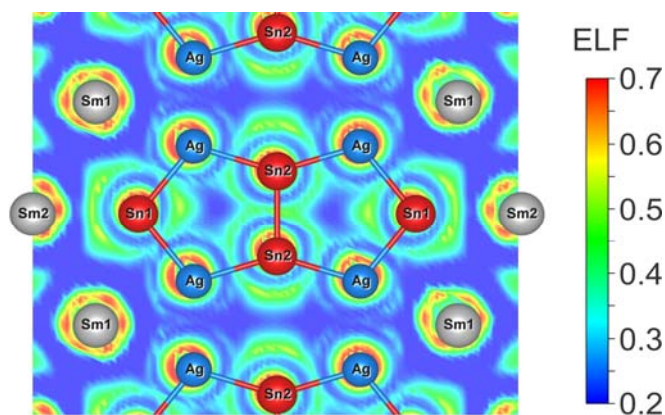


Рис. 7. Проекція розподілу значень функції локалізації електрона (ELF) у площині $[100]$ сполуки $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$

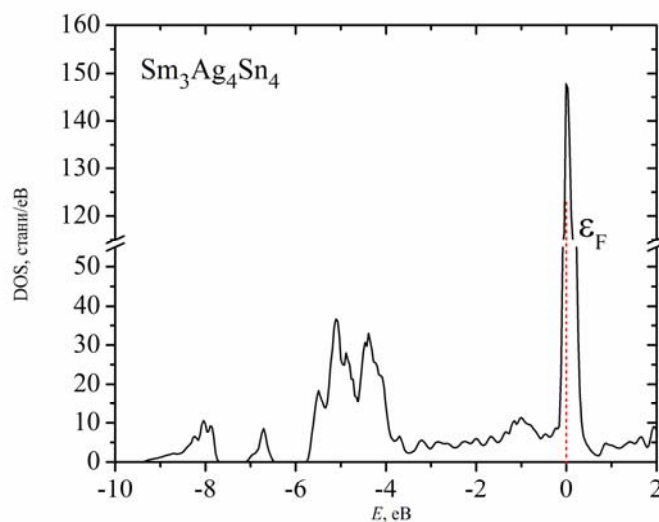


Рис. 8. Розподіл густини електронних станів у сполуці $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$. Рівень Фермі ϵ_F при $E = 0$ eВ

Порівняльний аналіз дослідженої системи Sm–Ag–Sn з раніше вивченими {La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Er, Yb}–Ag–Sn засвідчив, що найбільш поширеними є сполуки $R_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ зі структурою типу $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$ та еквіатомного складу $R\text{AgSn}$, для яких залежно від рідкісноземельного елемента реалізуються структурні типи CaIn_2 (або надструктура LiGaGe) ($R = \text{La–Sm, Y, Gd–Er}$) [5, 6], CaLiSn ($R = \text{Yb}$) [10], ZrNiAl ($R = \text{Tm, Lu}$) [6] та KHg_2 для EuAgSn [16]. Сполуки $R_5\text{AgSn}_3$ зі структурою типу Ti_5Ga_4 характерні для рідкісноземельних металів підгрупи Ce, тоді як станіди $R\text{AgSn}_2$ з кубічною структурою типу Cu_3Au утворюються в системах з рідкісноземельними металами підгрупи Ітрію [9]. Аналіз досліджених на цей час систем $R\text{–Ag–Sn}$ довів, що утворення тернарних станідів $R\text{AgSn}_2$ або твердих розчинів $R\text{Ag}_x\text{Sn}_{3-x}$ зі структурою типу Cu_3Au залежить від структури бінарних сполук $R\text{Sn}_3$. У системах $R\text{–Ag–Sn}$ з рідкісноземельними металами підгрупи Ce, у яких бінарні сполуки $R\text{Sn}_3$ належать до структурного типу Cu_3Au , утворюються тверді розчини заміщення $R\text{Ag}_x\text{Sn}_{3-x}$ різної протяжності на основі сполук $R\text{Sn}_3$, тоді як для систем з рідкісноземельними металами підгрупи Y, бінарні станіди яких кристалізуються в структурному типі $\text{GdSn}_{2,75}$, характерне утворення тернарних фаз $R\text{AgSn}_2$ зі структурою типу Cu_3Au .

1. Liang J., Liao C., Du Y., et al. The isothermal section of the Ag–La–Sn ternary system at 400 °C // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 493. P. 122–127.
2. Boulet P., Mazzone D., Noel H. et al. The system Ce–Ag–Sn: phase equilibria and magnetic properties // *Intermetallics*. 1999. Vol. 7. P. 931–935.

3. *Mazzone D., Riani P., Zanicchi G.* et al. The isothermal section at 400 °C of the Pr–Ag–Sn ternary system // *Intermetallics*. 2002. Vol. 10. P. 801–809.
4. *Salamakha P., Zaplatynsky O., Sologub O., Bodak O.* Interaction behaviour of neodymium and silver with elements of group IVa at 600 °C // *J. Alloys Compd.* 1996. Vol. 239. P. 94–97.
5. *Mazzone D., Rossi D., Marazza R., Ferro R.* A contribution to the crystal chemistry of ternary 1:1:1 alloys: RAgSn and RCuTl compounds (R = rare earth) // *J. Less-Common Met.* 1981. Vol. 80. P. 47–52.
6. *Sebastian C.P., Eckert H., Fehse C.* et al. Structural, magnetic and spectroscopic studies of YAgSn, TmAgSn, and LuAgSn // *J. Solid State Chem.* 2006. Vol. 179. P. 2376–2385.
7. *Voyer C.J., Ryan D.H., Cadogan J.M.* et al. Neutron diffraction and ¹¹⁹Sn Mössbauer study of Sm₃Ag₄Sn₄ // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. Vol. 19. P. 436205.
8. *Romaka V.V., Davydov V., Gladyshevskii R., Melnychenko N.* Crystal structure of the ternary R₃Ag₄Sn₄ stannides (R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho) with Gd₃Cu₄Ge₄-type structure // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 443. P. 68–70.
9. *Romaka V.V., Davydov V., Romaka L., Stadnyk Yu.* Crystal structure of new RAgSn₂ ternary compounds (R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) // *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 457. P. 329–331.
10. *Zanicchi G., Mazzone D., Riani P.* et al. The isothermal section at 400 °C of the Yb–Ag–Sn ternary system // *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 317–318. P. 513–520.
11. *Rodriguez-Carvajal J.* FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d; Laboratoire Léon Brillouin (CEA–CNRS): Saclay, France, 1998.
12. *Momma K, Izumi F.* VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis // *J. Appl. Crystallogr.* 2008. Vol. 41. P. 653–658.
13. *Massalski T.B.* Binary Alloy Diagrams. American Society for Metals. Metals Park OH 44073. 1986. Vol. 1, 2.
14. *Villars P., Calvert J.D.* Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Metals Park OH 44073. 1997.
15. *Weitzer F., Hiebl K., Rogl P.* Crystal chemistry and magnetism of neodymium stannides including compounds of the structural series REnSn_{3n-2} // *J. Solid State Chem.* 1992. Vol. 98. P. 291–300.
16. *Pottgen R.* The stannides EuCuSn and EuAgSn // *J. Alloys Compd.* 1996. Vol. 243. P. L1–L4.

COMPONENT INTERACTION IN THE Sm–Ag–Sn SYSTEM AT 870 K

I. Romaniv¹, L. Romaka¹, V.V. Romaka², Yu. Stadnyk¹

¹ Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

² Lviv Polytechnic National University,
Ustyianovycha Str., 5, 79013 Lviv, Ukraine,
e-mail:romakal@franko.lviv.ua

The component interaction in the Sm–Ag–Sn ternary system was studied at 870 K in the whole concentration range using X-ray and metallographic analyses. The alloys were prepared by arc

melting the stoichiometric amounts of the constituent elements, annealed at 870 K for 720 hours and cold water quenched. The prepared samples were studied by X-ray and EPM analyses. Two ternary compounds SmAgSn (CaIn_2 -type $a=0.4727(3)$ нм, $c=0.7488(4)$ нм) and $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ ($\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$ -type, $a=0.4625(3)$ нм, $b=0.7295(4)$ нм, $c=1.5397(5)$ нм) are found at the temperature of investigation. The substitutional solid solutions $\text{SmAg}_x\text{Sn}_{3-x}$ up to 15 at. % Ag based on the binary stannide SmSn_3 with Cu_3Au -type ($a = 0.4687(1)$ - $0.4616(5)$ нм) and $\text{SmAg}_{1-x}\text{Sn}_x$ up to 5 at. % Sn based on SmAg binary (CsCl -type, $a = 0.3670(1)$ - $0.3685(1)$ нм) were observed. Solubility of the third component in other binary compounds is less than 1-2 at. %. To better understand the chemical bonding in the $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ stannide a calculation of the electron localization function (ELF) was performed. The highest electron localization is observed between Sn2-Sn2 atoms. The bonding in the structure could be described in the terms of polar intermetallics with system of covalent-ionic bonding. Electronic structure calculation provides for metallic type of conductivity.

Key words: ternary system, phase equilibria, crystal structure, electronic structure.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ Sm–Ag–Sn ПРИ 870 К

И. Романів¹, Л. Ромака¹, В.В. Ромака², Ю. Стадник¹

¹Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина

²Национальный университет “Львовская политехника”,
ул. Устияновича, 5, 79013 Львов, Украина,
e-mail:romakal@franko.lviv.ua

Методами рентгенофазового и микроструктурного анализов исследовано взаимодействие компонентов в тройной системе Sm–Ag–Sn при 870 К в полном концентрационном интервале. При температуре исследования в системе образуются два тернарных соединения SmAgSn и $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$, на основе бинарного станида SmSn_3 со структурой типа Cu_3Au установлено существование твердого раствора замещения $\text{SmAg}_x\text{Sn}_{3-x}$. Расчет электронной структуры соединения $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$ предполагает металлический тип проводимости.

Ключевые слова: тройная система, фазовые равновесия, кристаллическая структура, электронная структура.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013