

УДК 548.736.4

КРИСТАЛІЧНА ТА ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА $Tm(Ni, Li)_{0.34}Sn_2$

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

Методом монокристала досліджено кристалічну структуру тетрарної фази $Tm(Ni, Li)_{0.34}Sn_2$ (структурний тип $CeNiSi_2$, просторова група $Tmct$), яка є твердим розчином на основі тернарних фаз $TmNi_{0.11}Sn_2$ та $TmLiSn_2$. Густина станів в області рівня Фермі свідчить про металічний тип зв'язку у тернарних фазах.

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

У літературі [1,2] є відомості про існування тернарних $RE T_x Sn_2$ сполук у потрійних системах $RE-T-Sn$, де RE – рідкісноземельний метал церієвої або ітрієвої підгрупи, T – перехідні метали [1]. У потрійній системі $Tm-Ni-Sn$ утворюється тернарна фаза $TmNi_{0.11}Sn_2$ (структурний тип $CeNiSi_2$, просторова група $Tmct$, $a=16,63$, $a = 4,37$, $b = 16,16$, $c = 4,31$ Å) з частковим заселенням атомів нікелю в положенні $4c$. У потрійній системі $Tm-Ni-Sn$ утворюється ізоструктурна тернарна фаза $TmLiSn_2$ ($a = 4,264$, $b = 18,03$, $c = 4,358$ Å) у якій аналогічне положення повністю заселене атомами літію [2]. У ході дослідження фазових рівноваг у системі $Tm-Ni-Li-Sn$ при 400 °C на розрізі $TmNiSn_2-TmLiSn_2$ виявлено існування тетрарних фаз зі структурою типу $CeNiSi_2$.

Сплави виготовляли, використовуючи метали такої чистоти: $Tm - 0,998$, $Ni - 0,9999$, $Li - 0,999$, $Sn - 0,9999$ масових часток основного компонента. Під час електродугового плавлення шихту з наважок чистих компонентів плавили в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували губчастий титан). Масу сплаву контролювали порівнянням маси шихти з масою сплаву, різниця не перевищувала 3%. Гомогенізувальний відпал проводили за температури 300 °C протягом трьох 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 в 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 STOE STADI P (MoK_{α} -випромінювання).

Пластинчасті монокристали правильної форми відібрали зі зразків складу $Tm_{25}Ni_{15}Li_{10}Sn_{50}$ і $Tm_{25}Ni_{10}Li_{15}Sn_{50}$. Дослідження методами Лауе та Вейссенберга підтвердили належність його структури до ромбічної сингонії. Масив рентгенівських

дифракційних даних отримали на автоматичному монокристальному дифрактометри XCALIBUR (МоК α -випромінювання, графітовий монохроматор, ω – метод сканування). Структуру визначили прямими методами в просторовій групі *Cmcm* з використанням комплексу програм SHELX–97 [3].

На початкових циклах уточнення структури уточнено коефіцієнти заселення атомів для перевірки відхилення від ідеального. Значні відхилення від повністю заселених позицій зафіксовано для одного з положень *4c*. Тому на останніх стадіях уточнення проводили для стехіометрії з частковим заселенням цієї позиції статистичною сумішю з атомів нікелю та літію. Коефіцієнт екстинції та анізотропні теплові параметри уточнено. Різницевий синтез Фур'є не містив значних залишкових піків. Результати уточнення структур методом монокристалла повністю підтверджені порошковими даними.

Деталі експерименту і результати уточнення для $Tm(Ni,Li)_{0,34}Sn_2$ наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Деталі експерименту і результати уточнення для $Tm(Ni,Li)_{0,34}Sn_2$ методом монокристалла

	$TmNi_{0,12}Li_{0,22}Sn_2$	$TmNi_{0,13}Li_{0,21}Sn_2$
Емпірична формула	$TmNi_{0,12}Li_{0,22}Sn_2$	$TmNi_{0,13}Li_{0,21}Sn_2$
Структурний тип	CeNiSi ₂	CeNiSi ₂
Молярна маса, г/моль	439,13	439,14
Симетрія	Ромбічна	Ромбічна
Просторова група	<i>Cmcm</i> (№ 63)	<i>Cmcm</i> (№ 63)
Символ Пірсона, <i>Z</i>	<i>oS13,36, 4</i>	<i>oS13,36, 4</i>
Розміри кристалла, мм ³	0,18×0,11×0,03	0,23×0,16×0,02
Параметри комірки		
<i>a</i> , Å	4,3425 (19)	4,3734 (7)
<i>b</i> , Å	16,099 (5)	16,121 (3)
<i>c</i> , Å	4,3128 (15)	4,3170 (7)
<i>V</i> , Å ³	301,51 (19)	304,37 (8)
Розрахована густина, г·см ⁻³	9,674	9,583
Коефіцієнт поглинання μ , мм ⁻¹	48,30	47,85
Тип сканування	ω	ω
Межі θ , град	4,42–32,27	4,54–31,91
<i>F</i> (000)	738	738
Межі <i>h k l</i>	$-3 \leq h \leq 5, -20 \leq k \leq 20,$ $-5 \leq l \leq 5$	$-5 \leq h \leq 4, -19 \leq k \leq 20,$ $-4 \leq l \leq 5$
Загальна кількість рефлексів	1056	1016
Незалежні рефлекси	222 ($R_{int} = 0,064$)	221 ($R_{int} = 0,017$)
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	200 ($R_{sigma} = 0,034$)	184 ($R_{sigma} = 0,014$)
Вагова схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0416P)^2 + 2,4636P]$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0269P)^2 + 5,7347P]$
Дані/параметри	221/18	222/18
Фактор добротності, <i>S</i>	1,300	1,299
<i>R</i> фактори [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,034$ $wR_2 = 0,083$	$R_1 = 0,023$ $wR_2 = 0,058$
<i>R</i> фактори (всі <i>h k l</i>)	$R_1 = 0,044$ $wR_2 = 0,091$	$R_1 = 0,027$ $wR_2 = 0,060$
Коефіцієнт екстинції	0,0015 (4)	0,0009 (2)
Найбільша/найменша залишкова електронна густина	2,94 та -1,62 е/Å ³	2,43 та -1,43 е/Å ³

Координати й анізотропні теплові параметри атомів наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Координати та анізотропні теплові параметри атомів ($\text{nm}^2 \times 10$) $\text{Tm}(\text{Ni},\text{Li})_{0,34}\text{Sn}_2$

Атом	G	ПСТ	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	$U_{\text{екв}}$
$\text{TmNi}_{0,12}\text{Li}_{0,22}\text{Sn}_2$									
Tm1	1	4c	0	0,09929(6)	¼	1,23(7)	1,58(7)	1,49(6)	1,43(5)
Sn1	1	4c	0	0,4366(1)	¼	1,0(1)	4,3(1)	1,04(9)	2,14(6)
Sn2	1	4c	0	0,7487(1)	¼	1,8(1)	3,0(1)	2,3(1)	2,41(6)
Ni1	0.12	4c	0	0,302(1)	¼				0,7(6)*
Li1	0.22	4c	0	0,302(1)	¼				0,7(6)*
$\text{TmNi}_{0,13}\text{Li}_{0,21}\text{Sn}_2$									
Tm	1	4c	0	0,09934(4)	¼	1,24(4)	1,00(4)	1,17(4)	1,14(3)
Sn1	1	4c	0	0,43655(8)	¼	1,12(6)	3,48(9)	0,90(6)	1,83(4)
Sn2	1	4c	0	0,74872(8)	¼	1,88(6)	2,31(9)	2,03(7)	2,07(4)
Ni1	0.13	4c	0	0,3021(8)	¼				1,0(5)*
Li1	0.21	4c	0	0,3021(8)	¼				1,0(5)*

* Уточнено в ізотропному наближенні.

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

Відповідно до атомного розміру, координаційний многогранник найбільшого атома – Tm є псевдо Франк-Касперівський поліедр (КЧ = 21). Атоми Стануму оточені кубооктаедром, а атоми Нікелю або Літію – втілені в порожні тетрагональні антипризми. Проекція елементарної комірки та координаційні многогранники атомів зображені на рис. 1. Міжатомні віддалі (табл. 3 і 4) мають допустимі для інтерметалідів значення і несуттєво відрізняються від сум атомних радіусів, що свідчить про наявність ковалентної складової у зв'язку. Кристалічна структура інтерметаліду підтверджена також методом порошку.

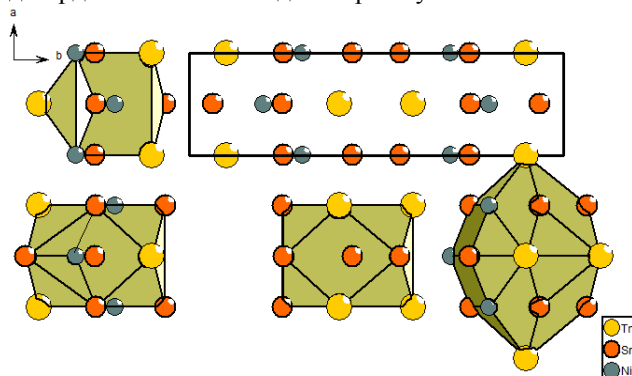


Рис. 1. Проекція структури $\text{Tm}(\text{Ni},\text{Li})_{0,34}\text{Sn}_2$ та координаційні многогранники атомів

Таблиця 3

Геометричні параметри для $\text{TmNi}_{0.12}\text{Li}_{0.22}\text{Sn}_2$, Å

Tm1—Sn1 ^I	3,1142 (10)	Sn2—Li1 ^{viii}	2,304 (7)
Tm1—Sn1 ^{II}	3,1142 (9)	Sn2—Ni1 ^{viii}	2,304 (7)
Tm1—Sn1 ^{III}	3,1142 (10)	Sn2—Li1 ^{vii}	2,304 (7)
Tm1—Sn1 ^{IV}	3,1142 (10)	Sn2—Ni1 ^{vii}	2,304 (7)
Tm1—Sn2 ^v	3,2407 (18)	Sn2—Li1 ^{ix}	2,333 (7)
Tm1—Sn2 ^{vi}	3,2407 (18)	Sn2—Ni1 ^{ix}	2,333 (7)
Tm1—Ni1	3,259 (19)	Sn2—Li1 ^x	2,333 (7)
Tm1—Sn2 ^{vii}	3,261 (2)	Sn2—Ni1 ^x	2,333 (7)
Tm1—Sn2 ^{viii}	3,261 (2)	Sn2—Sn2 ^{xi}	3,0604 (9)
Tm1—Sn1 ^{vi}	3,4022 (18)	Sn2—Sn2 ^{xii}	3,0604 (9)
Tm1—Sn1 ^v	3,4022 (18)	Sn2—Sn2 ^{xiii}	3,0604 (9)
Sn1—Ni1	2,172 (19)	Sn2—Sn2 ^{xiv}	3,0604 (9)
Sn1—Sn1 ^{vii}	2,969 (3)	Ni1—Sn2 ^{viii}	2,304 (7)
Sn1—Sn1 ^{viii}	2,969 (3)	Ni1—Sn2 ^{vii}	2,304 (7)
Sn1—Tm1 ^I	3,1142 (10)	Ni1—Sn2 ^{vi}	2,333 (7)
Sn1—Tm1 ^{II}	3,1142 (10)	Ni1—Sn2 ^v	2,333 (7)
Sn1—Tm1 ^{IV}	3,1142 (10)	Ni1—Tm1 ^{II}	3,450 (9)
Sn1—Tm1 ^{III}	3,1142 (10)	Ni1—Tm1 ^I	3,450 (9)
Sn1—Tm1 ^{IX}	3,4022 (18)	Ni1—Tm1 ^{IV}	3,450 (9)
Sn1—Tm1 ^X	3,4022 (18)	Ni1—Tm1 ^{III}	3,450 (9)

Таблиця 4

Геометричні параметри для $\text{TmNi}_{0.13}\text{Li}_{0.21}\text{Sn}_2$, Å

Tm1—Sn1 ^I	3,1241 (6)	Sn2—Li1 ^{viii}	2,308 (5)
Tm1—Sn1 ^{II}	3,1264 (6)	Sn2—Ni1 ^{viii}	2,308 (5)
Tm1—Sn1 ^{III}	3,1278 (6)	Sn2—Li1 ^{vii}	2,309 (5)
Tm1—Sn1 ^{IV}	3,1282 (6)	Sn2—Ni1 ^{vii}	2,309 (5)
Tm1—Sn2 ^v	3,2501 (11)	Sn2—Li1 ^{ix}	2,348 (5)
Tm1—Sn2 ^{vi}	3,2554 (11)	Sn2—Ni1 ^{ix}	2,348 (5)
Tm1—Sn2 ^{vii}	3,2628 (13)	Sn2—Li1 ^x	2,351 (5)
Tm1—Ni1	3,268 (14)	Sn2—Ni1 ^x	2,351 (5)
Tm1—Sn2 ^{viii}	3,2667 (13)	Sn2—Sn2 ^{xi}	3,0714 (5)
Tm1—Sn1 ^{vi}	3,4132 (12)	Sn2—Sn2 ^{xii}	3,0715 (5)
Tm1—Sn1 ^v	3,4187 (12)	Sn2—Sn2 ^{xiii}	3,0743 (5)
Sn1—Ni1	2,168 (14)	Sn2—Sn2 ^{xiv}	3,0743 (5)
Sn1—Sn1 ^{vii}	2,9720 (19)	Ni1—Sn2 ^{viii}	2,308 (5)
Sn1—Sn1 ^{viii}	2,9756 (19)	Ni1—Sn2 ^{vii}	2,309 (5)
Sn1—Tm1 ^I	3,1241 (6)	Ni1—Sn2 ^{vi}	2,348 (5)
Sn1—Tm1 ^{II}	3,1264 (6)	Ni1—Sn2 ^v	2,351 (5)
Sn1—Tm1 ^{III}	3,1278 (6)	Ni1—Tm1 ^{II}	3,455 (6)
Sn1—Tm1 ^{IV}	3,1282 (6)	Ni1—Tm1 ^{IV}	3,460 (6)
Sn1—Tm1 ^{IX}	3,4132 (12)	Ni1—Tm1 ^I	3,461 (6)
Sn1—Tm1 ^X	3,4187 (12)	Ni1—Tm1 ^{III}	3,461 (6)

Розрахунки електронної структури виконано за допомогою програмного пакета TB-LMTO-ASA [4] для з'ясування причин утворення твердих розчинів і взаємного заміщення літію та перехідного металу. Упорядковані моделі потрійних фаз гіпотетичної TmNiSn_2 (рис. 2, *a*) та TmLiSn_2 (див. рис. 2, *б*) зі структурою типу CeNiSi_2 проаналізовано. За результатами розрахунків, в обох моделях атоми літію або нікелю та рідкісноземельного металу втрачають свої електрони, і електронна густина є максимальною навколо атомів олова. На підставі цих даних, а також з огляду на близькість ефективного радіуса нікелю й атомів літію в інтерметалічних сполуках можна вважати, що ніщо не заважає їхньому взаємному заміщенню у структурах. Густина станів в області рівня Фермі свідчить про металічний тип зв'язку у тернарних фазах (рис. 3).

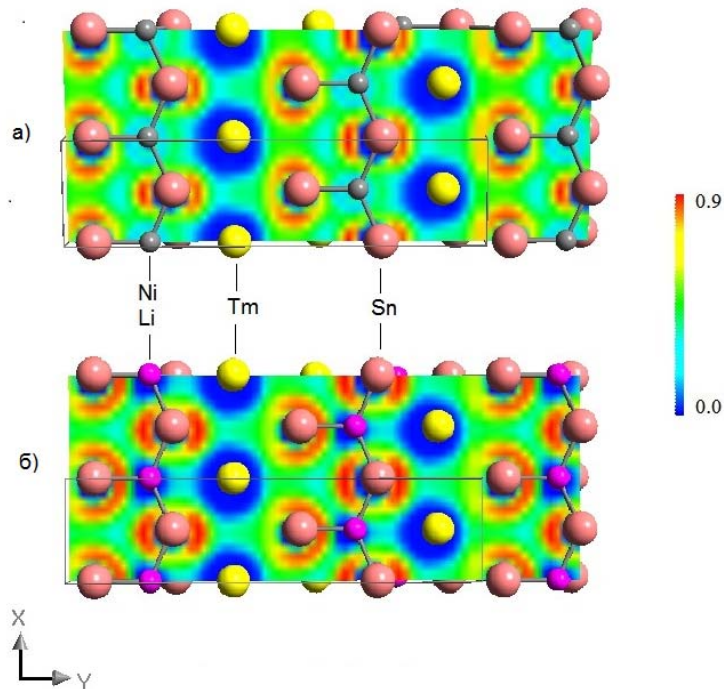


Рис. 2. Локалізація електронної густини у моделях тернарних фаз TmNiSn_2 (*a*) та TmLiSn_2 (*б*)

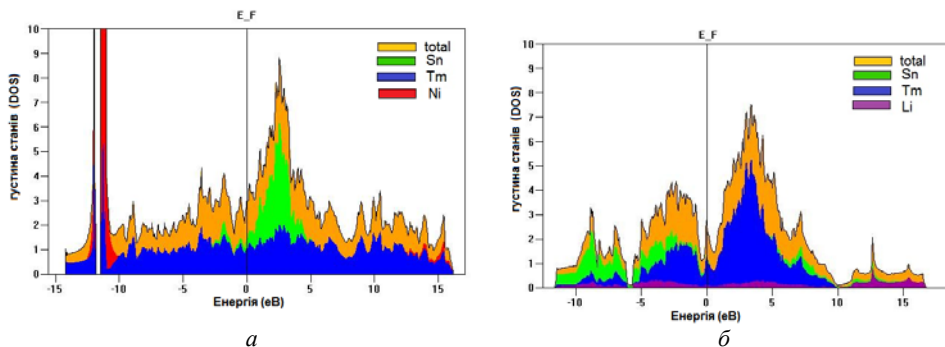


Рис.3. Густина станів у моделях тернарних фаз TmNiSn_2 (*a*) та TmLiSn_2 (*б*)

1. *Francois M., Venturini G., Malaman B., Roques B.* Nouveaux isotopes de CeNiSi₂ dans les systemes R-M-X (R= La-Lu, M= metaux des groupes 7 a 11 et X= Ge, Sn). I compositions et parametres cristallins // *J. Less-Common Met.* 1990. Vol. 160. P. 197-213.
2. *Павлюк В.В., Бодак О.И., Печарский В.К* и др. Новые тернарные станиды редкоземельных металлов и лития // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1989. Т. 25. № 7. С. 1145-1148.
3. *Sheldrick G.M.* SHELXL-97. Program for crystal structure refinement // University of Göttingen. Germany, 1997.
4. *Krier, G., Jepsen, O., Burkhardt, A., Andersen, O. K.* The TBLMTO-ASA program, version 4.7 // Max-Planck-Institut für Festkörperforschung: Stuttgart, Germany, 2000.

CRYSTAL AND ELECTRONIC STRUCTURE OF Tm(Ni,Li)_{0.34}Sn₂

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 & Mefodija Str. 6, UA -79005 Lviv, Ukraine*

The crystal structure of the quaternary phase Tm(Ni,Li)_{0.34}Sn₂ (structure type CeNiSi₂, space group *Cmcm*) which is a solid solution on the base of TmNi_{0.11}Sn₂ and TmLiSn₂ ternary phases was investigated by single crystal method. The higher occupation number of electronic states at the Fermi level indicates a more metallic behaviour for ternary phases.

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

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА Tm(Ni,Li)_{0.34}Sn₂

А. Стецкив¹, 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 фазы Tm (Ni, Li)_{0.34}Sn₂ (структура типа CeNiSi₂, пространственная группа *Cmcm*), которая представляет собой твердый раствор на основе тройных фаз TmNi_{0.11}Sn₂ и TmLiSn₂, исследовано методом монокристалла. Высокое значение заполнения электронных состояний на уровне Ферми указывает на более металлическое поведение для тройных фаз.

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

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012