

УДК 541.412/.571/.573/.574

КРИСТАЛОХІМІЯ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ СТРУКТУРНОГО ТИПУ MgAgAs

В. Ромака¹, Ю. Стадник², Л. Ромака²

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: romakav@lp.edu.ua

Запропоновано новий підхід для кристалохімічного аналізу інтерметалідів зі структурою типу MgAgAs. Наведено основні закономірності в хімічних зв'язках і те, як впливають явища первинної та вторинної періодичності на утворення сполук цього структурного типу. Запропоновано електронно-валентну схему та механізм утворення сполук зі структурою MgAgAs з огляду на симетрію та електронну конфігурацію валентних орбіталей вихідних компонентів. Узагальнено закономірності утворення твердих розчинів заміщення та вплив природи замісника на характер розчинності.

Ключові слова: кристалохімічний аналіз; хімічний зв'язок; інтерметаліди; тверді розчини.

Структурний тип (СТ) MgAgAs (просторова група $F\bar{4}3m$) є надструктурою флюориту CaF₂ (просторова група $Fm\bar{3}m$) [1]. У ньому кристалізується понад сотня сполук, які можна описати загальною формулою $MM'X$, де M – елементи 1A, 2A, 3B–7B підгруп, M' – елементи 8B, 1B, 2B та 3A (без заповнених 3- d підрівнів) підгруп, а X – елементи 3A–6A підгруп (підгрупи, через які проходить “лінія Цинтля”). Серед цих сполук є велика кількість інтерметалідів, які мають напівпровідникові властивості – TiNiSn, ZrNiSn, TiCoSb та ін. Як приклад сполуки зі структурою типу MgAgAs, на рис. 1 зображено елементарну комірку та взаємне розташування атомів для станіду ZrNiSn. Спроб кристалохімічного опису сполук, що належать до цього структурного типу, зроблено доволі багато. Зокрема, у праці [2] пояснено утворення окремих сполук (станідів) з погляду кількості валентних електронів (правило Цинтля). Також зазначено, що в разі кількості 18 валентних електронів утворюються сполуки типу MgAgAs, однак пояснення існування сполук, де кількість валентних електронів була більшою чи меншою від 18, нема. У праці [3] наведено ймовірні електронно-валентні та електронно-енергетичні схеми утворення хімічних зв'язків і подальший розвиток концепції 18 валентних електронів. Запропонований механізм стабілізації структури сполук пов'язаний із переходом електронів одного з елементів, які не беруть участі в утворенні зв'язків, на більш низькоенергетичні рівні атомів іншого елемента, роль яких у тернарних сполуках відіграють d -рівні перехідного металу, що займає кристалографічне положення атомів Mg у структурному типі MgAgAs. Надалі, зокрема у праці [4], наведено квантовомеханічне пояснення типів і характеру зв'язків у станідах та антимонідах зі структурою типу MgAgAs.

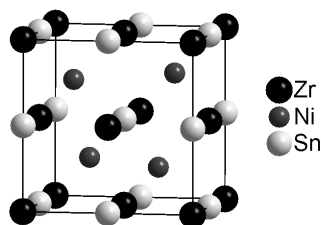


Рис. 1. Модель кристалічної структури сполуки ZrNiSn (СТ MgAgAs)

Ми на підставі лише кристалохімічного аналізу пояснимо механізм утворення, типи хімічних зв'язків, симетрію, а також наявність чи відсутність сполук і твердих розчинів зі структурою типу MgAgAs. Пояснення зробимо на прикладі станідів, оскільки серед усіх сполук, що кристалізуються в цьому структурному типі, вони найбільше вивчені, а виконаний аналіз можна використати для опису решти сполук цього структурного типу.

Для кристалохімічного аналізу застосовували період елементарної комірки кожної сполуки та розподіл атомів по кристалографічних позиціях. На підставі цих даних розраховували найкоротші міжатомні віддалі трьох пар атомів $M-M'$, $M-X$ та $M'-X$. За даними про відносну електронегативність компонентів, їхні атомні та ковалентні радіуси обчислювали внески іонної, ковалентної та металічної складових для кожного зв'язку, частки яких у сумі дають 100 %. Іонну складову обчислювали на підставі табличних значень відносних електронегативностей за Полінгом. Зі збільшенням різниці в електронегативностях компонентів зростає частка іонної складової у зв'язку між атомами. Віднявши від зв'язку внесок іонної складової, одержимо частку, на яку припадає сумарно металічна та ковалентна складові. З наближенням міжатомної віддалі до суми атомних радіусів зростає частка металічної складової, з наближенням до суми ковалентних радіусів – частка ковалентної. Усі розрахунки виконано з використанням програми BondInfo 3.0 [5].

Кристалохімічний аналіз сполук MNiSn ($M = \text{Ti, Zr, Hf, Th, U}$).

Сполуки MNiSn ($M = \text{U, Th}$ [6], Ti, Zr та Hf [4]) кристалізуються в СТ MgAgAs і мають напівпровідникові властивості. Параметри ґратки цих сполук (див. таблицю) є в доволі широких інтервалах і зумовлені, очевидно, різними атомними радіусами M компонента, що повинно позначитись на міжатомних віддальях $M\text{-Ni}$, $M\text{-Sn}$ та Ni-Sn .

Кристалографічні параметри сполук MNiSn ($M = \text{U, Th, Ti, Zr}$ та Hf)

Сполука	Параметр ґратки, нм
ThNiSn*	0,6540
UNiSn*	0,6399
ZrNiSn**	0,610941
HfNiSn**	0,6084
TiNiSn**	0,5921

Літературні дані: * [6], ** [4].

Віддалі Ni–Sn у всіх сполуках змінюються від 0,2564 (TiNiSn) до 0,2832 нм (ThNiSn). За сумою ковалентних радіусів Ni ($r_{\text{ков}}(\text{Ni}) = 0,115$ нм) та Sn ($r_{\text{ков}}(\text{Sn}) = 0,141$ нм) і сумою відповідних атомних радіусів ($r_{\text{ат}}(\text{Ni}) = 0,124$ нм, $r_{\text{ат}}(\text{Sn}) = 0,158$ нм)

можна визначити, що мінімальна віддаль Ni–Sn становить 0,256 нм, а максимальна – 0,282 нм, які надзвичайно близькі до експериментально одержаних значень для сполук TiNiSn та ThNiSn, відповідно (рис. 2, *a*). З рис. 2, *б* бачимо, що зі збільшенням атомного радіуса M ковалентна складова зв'язку Ni–Sn зменшується від 100 до 0 %, а металічна, відповідно, пропорційно збільшується від 0 до 100 %.

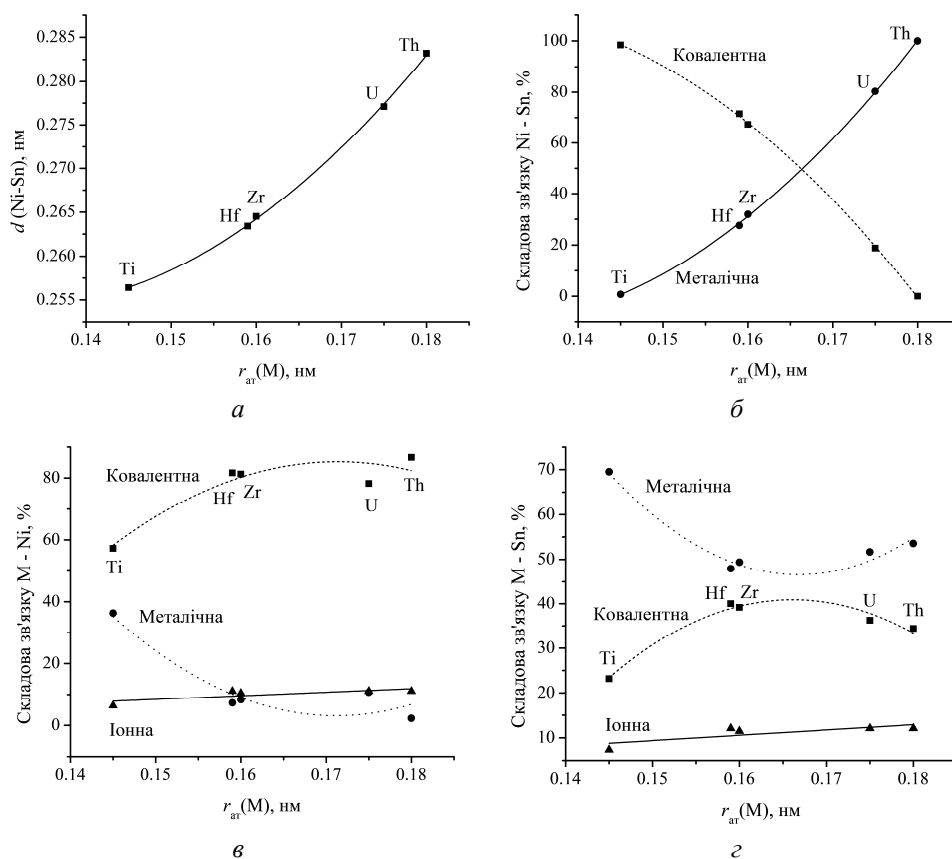


Рис. 2. Залежність міжатомної віддалі Ni–Sn (*a*) і співвідношення ковалентної, металічної та іонної складових зв'язку Ni–Sn (*б*), M –Ni (*в*) та M –Sn (*г*) від атомного радіуса M елемента у сполуках $M\text{NiSn}$ (де M – Ti, Zr, Hf, Th, U)

Якщо припустити, що зв'язок Ni–Sn відповідає за напівпровідникові властивості всіх розглянутих сполук, то можна було б очікувати, що сполуки з U і Th матимуть металічний тип провідності, оскільки ковалентна складова у них доволі низька, однак це суперечить експериментальним фактам існування в них напівпровідникових властивостей, а отже, і забороненої зони. З іншого боку, не знайдено жодної інформації щодо існування інших сполук $M\text{NiSn}$ зі структурою типу MgAgAs , де міжатомна віддаль Ni–Sn була б більшою від 0,285 чи меншою від 0,255 нм. А це означає, що зв'язок Ni–Sn у цих сполуках відповідає лише за стабільність структури, а не за існування забороненої зони. Тому залишається лише два варіанти зв'язків –

M -Ni та M -Sn, які можуть потенційно відповідати за утворення забороненої зони у сполуках $MNiSn$, і всі вони містять атом M . З цього можна зробити висновок, що зв'язки атомів M відповідають за утворення енергетичної щілини в розглянутих сполуках.

Розглянемо детальніше ці зв'язки. Через достатньо велику різницю в електро-негативностях пар атомів M -Ni та M -Sn можна очікувати деякий внесок іонності у ці зв'язки. Оскільки значення електро-негативностей Ni та Sn є достатньо близькими, а для M – набагато меншим (рис. 3), то внесок ступеня іонності у зв'язки буде приблизно однаковим. Справді, розрахунки засвідчують, що в обох випадках цей внесок дорівнюватиме 10 та 11 %. Решта – це внесок ковалентної та металічної складових (див. рис. 2, в, г). Саме у різних співвідношеннях цих двох складових у зв'язках M -Ni та M -Sn полягає відмінність між ними.

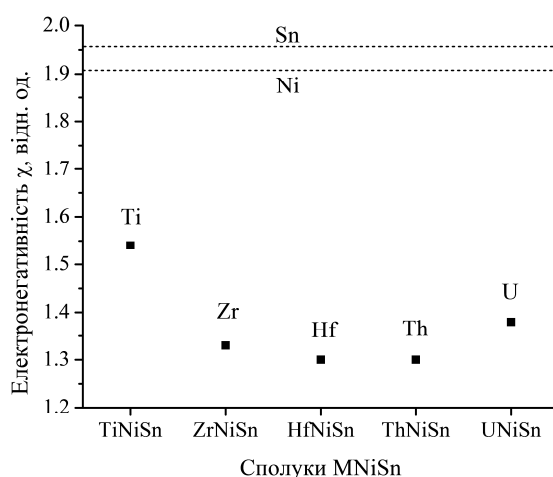


Рис. 3. Співвідношення електро-негативностей компонентів сполук $MNiSn$ (де M – Ti, Zr, Hf, Th, U)

Більша ковалентна складова означає, передусім, вищу локалізацію електронної густини (електронних станів), а отже, – певні енергетичні стани не будуть зайняті електронами. Більша металічна складова, навпаки, свідчить про делокалізацію електронної густини, а отже електронні стани будуть неперервно розподілені по енергетичних рівнях.

Наявність іонної складової засвідчує одночасне існування як зв'язувальних станів, так і розпушувальних, що зумовить виникнення між ними енергетичної щілини. Тепер розглянемо співвідношення металічної та ковалентної складових у зв'язках M -Ni та M -Sn. З розрахунків бачимо, що найбільший внесок металічної складової мають зв'язки M -Sn, тоді як зв'язки M -Ni – мають найбільший внесок ковалентної складової. Отже, з аналізу лише кристалічної структури можемо зробити такий важливий висновок: у сполуках $MNiSn$ зі структурою типу $MgAgAs$ зв'язок M -Sn є найслабшим серед усіх інших, зв'язок Ni-Sn відповідає за структурну стабільність (толерантність до стиску чи розтягу кристалічної ґратки), а зв'язок M -Ni – за утворення забороненої зони в цих станідах.

Кристалохімічний аналіз сполук $TiM'Sn$ ($M' - Fe, Co, Ni$)

Наведений вище аналіз сполук засвідчив, що основні характеристики хімічних зв'язків у сполуках $MNiSn$ ($M -$ перехідний метал) змінюються монотонно і є ознакою первинної вертикальної періодичності зміни властивостей хімічних елементів у Періодичній системі. Однак якщо існування сполук $MNiSn$ доволі просто вкладається у концепцію первинної періодичності, то в разі заміни Ni на інші елементи VIIIА підгрупи така концепція не є задовільною. Це пов'язано з тим, що коли Ti утворює сполуки структурного типу $MgAgAs$ з 3-*d* елементами усієї підгрупи VIIIА та Sn, то його аналоги Zr, Hf, U, Th – лише з Ni. Аналіз структури сполук у рядах $MM'Sn$ (де $M - Ti, Zr$; $M' - Fe, Co, Ni$) ускладнений ще й тим, що зміна атомних та ковалентних радіусів 3-*d* елементів підгрупи VIIIА є надзвичайно малою. Тому для аналізу сполук $TiM'Sn$ (де $M' -$ 3-*d* елемент підгрупи VIIIА, Fe, Co, Ni) як аргумент вибрано відносну електронегативність (за Полінгом), що дало змогу чіткіше розділити елементи.

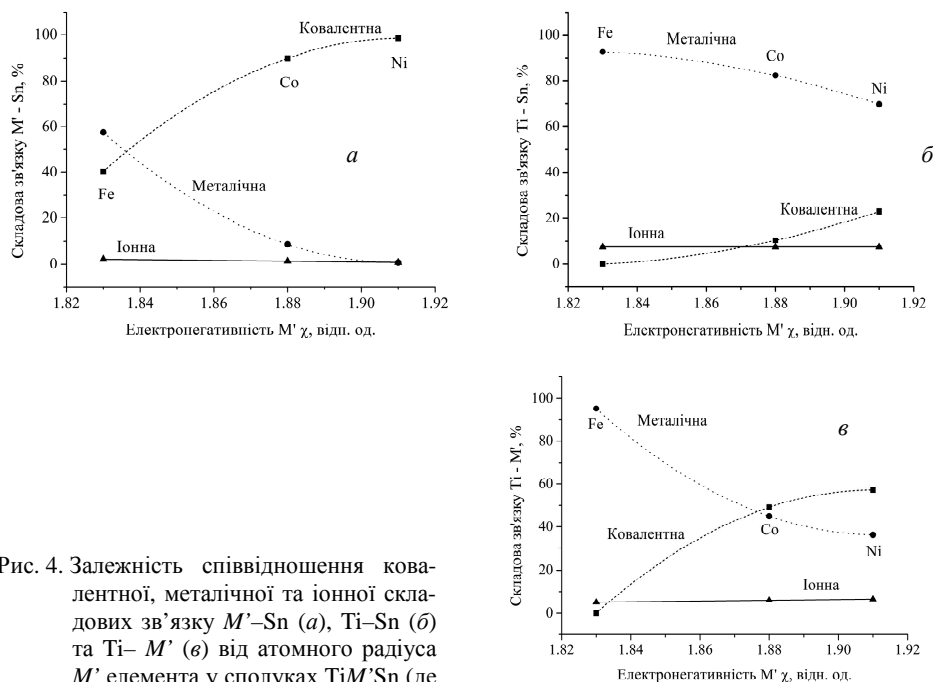


Рис. 4. Залежність співвідношення ковалентної, металічної та іонної складових зв'язку $M'-Sn$ (а), $Ti-Sn$ (б) та $Ti-M'$ (в) від атомного радіуса M' елемента у сполуках $TiM'Sn$ (де $M - Fe, Co, Ni$)

Аналіз кристалічної структури сполук $TiFeSn$, $TiCoSn$ та $TiNiSn$ довів, що внесок ковалентної складової у зв'язок $M-Sn$ є найбільшим – у разі переходу від Fe до Ni вона зростає з 40,4 до 98,5 % (рис. 4). Це, відповідно, повинно позначитися на стабільності основного структурного фрагмента – тетраєдрів з атомів стануму навколо атома M' , що, очевидно, пов'язане зі збільшенням значень відносної електронегативності M' і поступовим наближенням її до значень атомів Sn. Це спричиняє зменшення внеску іонності у зв'язок, натомість зростає сила хімічної взаємодії між атомами Ti і Sn, яка виявляється у зменненні міжатомних віддалей між цими

атомами, що є наслідком більшого перекривання їхніх атомних орбіталей. І хоча заміна Fe на Co чи Ni не повинна би прямо впливати на зв'язок між Ti та Sn, однак вона призводить до незначного зростання ковалентної складової цього зв'язку.

З наведених результатів випливають два граничні випадки: атоми M' з більшою електронегативністю та меншим атомним радіусом, ніж у Ni, не утворюватимуть сполук структурного типу MgAgAs з Ti та Sn, оскільки в цьому разі частка ковалентності у зв'язку $M-Sn$ перевищуватиме 100 %. З іншого боку, не має бути також сполук з атомним радіусом, набагато більшим, та електронегативністю, значно меншою, ніж у Fe, оскільки частка ковалентності стрімко зменшується. З рис. 4 також бачимо, що, як і в попередньому випадку, за стабільність структури відповідатимуть зв'язки $M'-Sn$. У разі переходу від атомів Fe до атомів Ni частка ковалентності всіх зв'язків зростає, що може слугувати поясненням напівпровідникового типу провідності сполуки TiNiSn і металічного – для решти сполук.

Закономірності утворення сполук $MM'Sn$

Для виявлення закономірностей в утворенні сполук $MM'Sn$ потрібно проаналізувати будову та заповнення зовнішніх електронних оболонок перехідних металів та Sn. Зовнішня електронна оболонка атомів Sn містить $2s$ -електрони на $5s$ -орбіталі та $2p$ -електрони на $4p$ -орбіталі. Звичайно, s -орбіталь має сферичну симетрію, а $3p$ – три гантелеподібні орбіталі, що розташовані взаємно перпендикулярно і напрямлені вздовж трьох координатних осей X , Y , Z . Атоми Ni мають електронну конфігурацію $4s^23d^8$. Проте не всі d -електрони є еквівалентні з погляду симетрії атомних орбіталей, які вони утворюють. В одноелектронному атомі d -орбіталі поділяються на три пари гантелеподібних взаємно перпендикулярних орбіталей, центри яких проходять через початок координат і які орієнтовані вздовж напрямів XY , XZ , YZ .

Дванадцять пелюсток цих орбіталей розташовані між відповідними пелюстками p -орбіталей. Решта чотири d -орбіталі теж мають гантелеподібну форму (окрім d_{z^2}) та орієнтовані в тих самих напрямках, що й p -орбіталі. Однак у багатоелектронному атомі така орієнтація d -орбіталей є забороненою за принципом Паулі. Через це відбувається їхня трансформація в чотири одноелектронні орбіталі та переорієнтація в найбільш енергетично вигідних напрямках, максимально віддалених від p -орбіталей, а саме – уздовж тілесних діагоналей куба XYZ . Перші шість одноелектронних орбіталей мають октаедричну симетрію, їх позначають t_{2g} , решта чотири – тетраедричну, їх позначають e_g (рис. 5). Аналогічна ситуація з атомами Ti, оскільки структура енергетичних рівнів у них однакова.

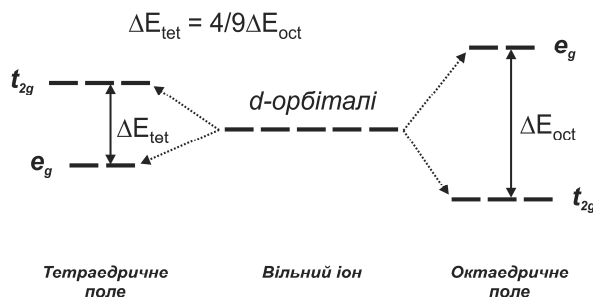


Рис. 5. Схема енергетичного розщеплення d -орбіталей під дією зовнішнього тетраедричного та октаедричного полів

Під дією кристалічного (електромагнітного) поля всіх атомів, які перебувають у найближчій координаційній сфері атомів Sn, відбувається енергетичне збудження електронів s - та p -орбіталей (рис. 6). Унаслідок цього пара електронів з антипаралельними спінами $5s$ -орбіталі розщеплюється на два електрони з однаковими спінами, один з яких залишається на s -орбіталі, а інший переходить на вакантну $4p$ -орбіталь. Унаслідок цього виникає sp^3 -гібридизація атомів Sn (див. рис. 6) і утворюються чотири еквівалентні орбіталі з тетраедричною орієнтацією максимумів електронної густини (уздовж тілесних діагоналей куба в напрямі XYZ). Отже, атоми Sn надають чотири валентні електрони для утворення хімічних зв'язків.

З наближенням атомів Ni до гібридизованих атомів Sn відбувається збудження зовнішніх енергетичних рівнів Ni під дією тетраедричного поля sp^3 -орбіталей Sn. У цьому разі відбувається виродження d -станів Ni (ефект Штарка) і розщеплення їх на незв'язувальні t_{2g} стани, які повністю заповнені шістьма електронами, а отже, не беруть участі в утворенні хімічних зв'язків, та більш енергетично вигідні e_g стани, які зайняті ще двома електронами. Спочатку один електрон з e_g -рівня Ni та один електрон з sp^3 -гібридизованої орбіталі Sn утворюють один ковалентний зв'язок (див. рис. 6).

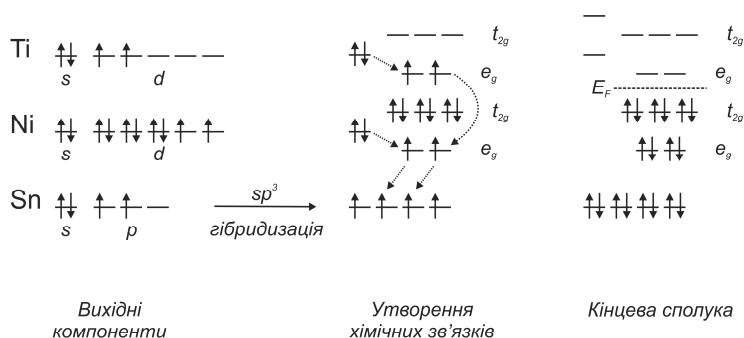


Рис. 6. Схема утворення сполуки TiNiSn (СТ MgAgAs) з вихідних компонентів

На наступному етапі внаслідок перекривання $4s$ - та $3d$ -орбіталей Ni відбувається перехід одного s -електрона на вакантну e_g -орбіталь. Знову електрон з e_g -рівня Ni та один неспарений електрон з sp^3 -гібридизованої орбіталі Sn утворюють ще один ковалентний зв'язок. Після цього на e_g -орбіталь переходить останній $4s$ -електрон Ni і два неспарені електрони e_g -орбіталі один за одним переходять на ще дві sp^3 -гібридизовані орбіталі атомів Sn, що містять по одному неспареному електрону. Так кожен атом Sn утворює по одному зв'язку з чотирма атомами Ni, унаслідок чого виникає тетраедрична координація атомів Ni навколо атомів Sn і навпаки. Унаслідок утворення міцних ковалентних зв'язків між Ni та Sn енергія d -оболонки Ni в стані e_g знижується і стає меншою від стану t_{2g} , проте залишається порожньою. Попарно зв'язані електрони стану t_{2g} не можуть перейти на нижчий енергетичний рівень e_g і стабілізувати електронну конфігурацію атома Ni, оскільки енергія такого переходу буде більшою, ніж перехід валентних електронів з атома Ti на цю ж орбіталь. Саме тому з e_g -станів Ti електрони переходять на вакантні e_g -орбіталі Ni. Це відбувається звдяки перекриванню $4s$ - та $3d$ -орбіталей і переходу одного s -електрона на вакантну e_g -орбіталь Ti. У підсумку атоми Ti, позбувшись усіх чотирьох валентних електронів,

отримали вакантні d - і s -орбіталі, які відіграють розпушувальну роль і стабілізують структуру. Це відповідно, повинно зумовити утворення енергетичної щілини між зайнятими (зв'язаними) рівнями Ni та вільними (розпушувальними) рівнями Ti. А оскільки електронні оболонки атомів Ni та Sn повністю заповнені, то рівень Фермі, що розділяє зайняті та дозволені стани, перебуватиме в середині утвореної енергетичної щілини (забороненій зоні) (див. рис. 6) і зумовить появу напівпровідникових властивостей у сполуці. Крім того, такий розподіл електронів по енергетичних рівнях усіх атомів приводить до діаманетизму сполуки, що підтверджено експериментально [4]. Зі сказаного випливає, що зв'язок між атомами Ti і Sn якщо і є, то надзвичайно слабкий і пов'язаний з незначним перекиванням тетраедрично орієнтованих e_g -орбіталей Ti та sp^3 -гібридизованих орбіталей Sn. Симетрія орбіталей, що беруть участь в утворенні хімічних зв'язків у сполуці, є тетраедричною і, як наслідок, нецентросиметричною, а це визначає симетрію кристалічної структури, яка теж повинна бути нецентросиметричною (ПГ $F\bar{4}3m$). Орієнтація цих орбіталей у просторі визначає остаточне розташування атомів у кристалічній структурі (рис. 7).

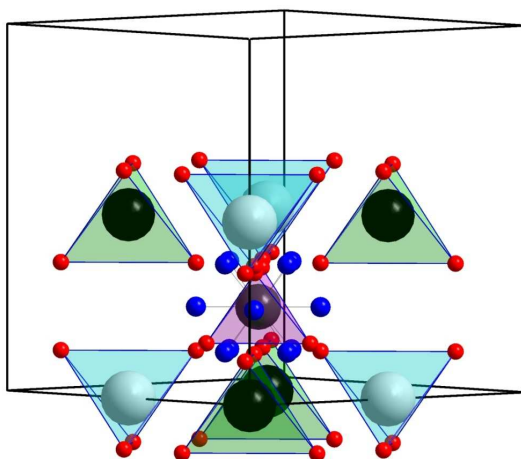


Рис. 7. Модель перекивання електронних sp^3 -гібридизованих орбіталей Sn та тетраедрично орієнтованих орбіталей в e_g -стані атомів Ni й утворення енергетичної щілини між зв'язувальними станами Ni та розпушувальними станами Ti у сполуці TiNiSn (СТ MgAgAs). Маленькими кульками позначено взаємну орієнтацію напрямків та симетрію основних орбіталей, які беруть участь в утворенні хімічних зв'язків у сполуці

Запропонована схема утворення сполуки TiNiSn (див. рис. 6) є типовою, її можна використати для опису утворення всіх сполук СТ MgAgAs. Застосуємо запропоновану схему для пояснення електронної будови сполуки TiNi₂Sn та її аналогів зі структурою типу MnCu₂Al. Суттєва відмінність сполуки TiNi₂Sn від TiNiSn полягає в тому, що структура першої є центросиметричною (ПГ $Fm\bar{3}m$). З цього випливає низка важливих змін як у хімічних зв'язках, так і в орієнтації та гібридизації атомних орбіталей. Причина центросиметричності сполуки TiNi₂Sn полягає в тому, що нема sp^3 -гібридизації орбіталей Sn. Негібридизовані p -орбіталі Sn розташовані у вершинах октаедра, а отже є центросиметричними. Внаслідок октаедричного поля, створеного цими орбіталами, d -рівні Ni стають одноразово виродженими. Це означає, що енер-

гетично вигіднішими є стани t_{2g} , аніж e_g . Це приведе до того, що d -електрони заповнять спочатку повністю e_g стани, і лише після цього – t_{2g} (рис. 8). Аналогічно відбудеться виродження d -орбіталей атомів Ті.

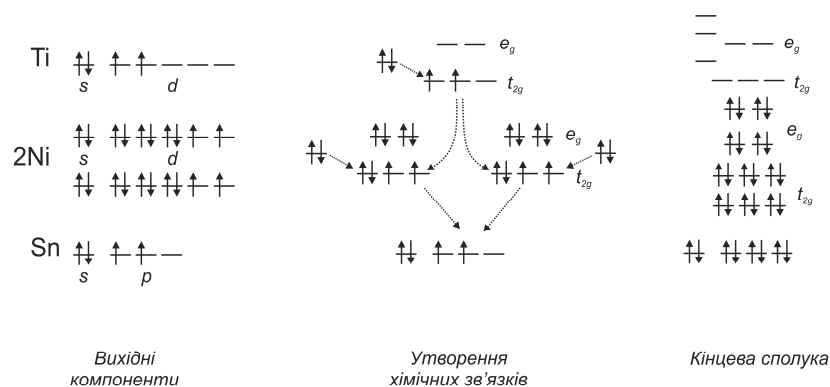


Рис. 8. Схема утворення сполуки TiNi_2Sn (СТ MnCu_2Al) з вихідних компонентів

Два валентні t_{2g} -електрони кожного атома Ni по одному переходять на енергетичний p -рівень атома Sn, де зв'язуються з одним p -електроном. Унаслідок цього p -стани Sn є цілком заповненими. Завдяки перекриванню $4s$ - та $3d$ -орбіталей відбувається перехід одного s -електрона на вакантну t_{2g} орбіталь Ni. Так само відбувається перекривання $4s$ - та $3d$ -орбіталей атомів Ті. Заповнення вакантних t_{2g} -орбіталей атомів Ni з t_{2g} -електронів атомів Ті відбувається аналогічно, як у TiNiSn . Стани t_{2g} Ni стають більш енергетично вигідними, ніж стан e_g , проте залишаються порожніми. Внаслідок утворення зв'язків Ni-Sn енергія зв'язувальних станів t_{2g} стає нижчою, ніж незв'язувальні e_g . Попарно зв'язані електрони стану e_g не можуть перейти на нижчий енергетичний рівень t_{2g} і стабілізувати електронну конфігурацію атома Ni, оскільки енергія такого переходу буде більшою, ніж та, що відповідає за перехід валентних електронів з атома Ті на цю ж орбіталь. Отже, відмінність перебудови енергетичних рівнів полягає в тому, що $5s$ -орбіталь Sn перебуває в незбудженому енергетичному стані. Орієнтація та перекривання всіх названих атомних орбіталей визначає кристалічну структуру сполуки TiNi_2Sn .

Сполуки TiFeSn та TiCoSn утворюються аналогічно до станіду TiNiSn – спершу виникають чотири зв'язки M' -Sn ($M' = \text{Fe}, \text{Co}$), після чого завдяки всім валентним електронам атомів Ті заповнюється e_g -оболонка M' елементів. Проте рівень Фермі в цих сполуках буде у валентній зоні і вільні e_g -електрони атомів M' визначатимуть провідність цих сполук. Сполука TiMnSn зі структурою MgAgAs не утворюється через те, що загальна кількість d -електронів атомів Mn становить п'ять. Це означає, що валентними є неспарені електрони t_{2g} станів. У разі перекривання $4s$ - й $3d$ -орбіталей атомів Mn один з s -електронів переходить на t_{2g} -орбіталь і так вона стає повністю заповненою. Перехід другого s -електрона на порожню e_g -орбіталь є енергетично невигідним, а отже тетраедрична координація малоймовірна. Запропонована схема дає змогу пояснити існування сполук $\text{TiM}'\text{Sn}$ ($M' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) та відсутність сполуки TiMnSn .

Проте як пояснити відсутність сполук $ZrCoSn$, $ZrFeSn$, $HfCoSn$, $HfFeSn$ зі структурою типу $MgAgAs$, адже схема їхнього утворення повинна бути аналогічною до схеми утворення сполук $TiNiSn$, $ZrNiSn$? Причина прихована у властивостях хімічних елементів, що належать до однієї групи, і пов'язана з існуванням у межах однієї групи вторинної періодичності – немонотонної зміни атомних радіусів, електронегативностей, потенціалів іонізації та ін. Ці ефекти пов'язані з тим, що у $3d$ -елементів d -електрони сильно притягуються до ядра, а у $4d$ - та $5d$ - елементів d -електрони є частково екранованими завдяки наявності $(n-1)$ та $(n-2)$ d -підоболонки і, як наслідок, доволі рухливими. Якщо розглянути схему утворення сполуки $ZrNiSn$, то можна зробити висновок, що вона аналогічна до схеми $TiNiSn$. Для $ZrNiSn$ енергія, яка потрібна на перехід електрона з $4s$ - орбіталі Ni на вакантну e_g - орбіталь, є меншою, ніж енергія, яка потрібна для переходу d -електронів з e_g - орбіталей Zr на вакантні місця e_g - орбіталей Ni . Для гіпотетичної сполуки $ZrCoSn$ зі структурою типу $MgAgAs$ вакантна e_g - орбіталь Co заповнюється не енергетично збудженим $4s$ -електроном цього атома, а рухливим електроном з e_g -орбіталей атома Zr . Унаслідок цього в атомі Co не відбувається перекривання e_g - та s -орбіталей, тобто $4s$ -електрони не узагальнюються, а це прямо впливає на кількість електронів, що беруть участь в утворенні хімічного зв'язку $Co-Sn$, оскільки їх стає менше, а отже, тетраедрична координація атомів Co навколо атомів Sn не може бути реалізована і, як наслідок, структура $ZrCoSn$ типу $MgAgAs$ не існує. У випадку з Hf зовнішні d -електрони є ще рухливішими, оскільки екрановані як $4d$ електронами, так і цілком заповненою $4f$ -оболонкою.

Закономірності утворення твердих розчинів

Заміщення одного з трьох компонентів у сполуках MMX зі структурою типу $MgAgAs$ залежатиме як від їхньої природи, так і від природи атомів, на які виконують заміщення. На заміщення M компонента впливатиме розмірний фактор – чим ближчий атомний та ковалентний радіус замісника до відповідних у M - компонента, тим більша розчинність. Проте неперервних твердих розчинів поза межами групи, у якій є M -компонент, не утворюватиметься. В межах однієї групи на розчинність компонентів впливатиме вторинна періодичність. Розчиняться будуть ті елементи, які належать до підгруп IA, IIA, IIIБ–VIIБ через симетрію та порядок заповнення їхніх зовнішніх електронних оболонок. Розчинності інших елементів або не буде, або вона буде незначною – декілька атомних відсотків.

У заміщенні M' -компонента меншу роль відіграє розмірний чинник, оскільки заміщатимуться елементи VIIIБ, IB, IIB та IIIA (елементи з відсутньою d -оболонкою) підгруп. Визначальним є близькість у значеннях відносних електронегативностей, заповненості та будові зовнішніх валентних оболонок. У межах зазначених груп можуть утворюватися неперервні ряди твердих розчинів.

Заміщення X -компонента іншим елементом буде найменшим. Це пов'язано з тим, що саме гібридизація валентних орбіталей X -елемента визначатиме можливість утворення сполуки зі структурою типу $MgAgAs$. Незначний вміст легувального компонента не приводить до гібридизації його валентних орбіталей і, отже замісник не утворюватиме тих хімічних зв'язків, які характерні для заміщеного компонента. Унаслідок цього розчинність буде або достатньо малою – декілька атомних відсотків, або утворюватимуться евтектичні суміші.

Повне заміщення одного з компонентів у сполуках MMX на два відмінні компоненти в межах елементів, дозволених для цієї групи, можливе у випадку, коли сумарна кількість електронів на зовнішніх енергетичних рівнях дорівнюватиме кількості електронів заміщуваного компонента. В такому випадку нестача та надлишок електронів взаємно компенсуються, а оскільки будова зовнішніх енергетичних оболонок однакова, то гібридизація буде відбуватиметься аналогічно до вихідної сполуки.

Оскільки заборонену зону у сполуках типу $MgAgAs$ утворюють M - та M' -елементи, то можна спрогнозувати, що заміна цих двох елементів суттєво впливатиме на ширину цієї зони, а ефекту від заміни X -компонента практично не буде.

Отже, на утворення твердих розчинів найбільше впливає електронний чинник, а саме – тип, заселеність та симетрія атомних орбіталей компонентів.

Кристалохімічний аналіз засвідчив, що у сполуках MMX зі структурою $MgAgAs$ зв'язок $M-X$ є найслабшим серед усіх інших, зв'язок $M'-X$ відповідає за структурну стабільність (толерантність до стиску чи розтягу кристалічної ґратки), а зв'язок $M-M'$ – за утворення забороненої зони між валентною та зоною провідності. З'ясовано, що гібридизація X -компонента визначає характер розщеплення зовнішніх валентних оболонок M - та M' -компонентів і, як наслідок, можливість утворення структури типу $MgAgAs$. Основним чинником, який визначає утворення сполук та твердих розчинів на їх основі, є електронний.

-
1. Крип'якевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977.
 2. Сколоздра Р.В. Станіди перехідних і рідкісноземельних елементів. Львів: Світ, 1993.
 3. Дудкин Л.Д., Дашевский З.М., Сколоздра Р.В. О кристаллической природе тройных соединений $M^{VIII}M^{IV(V)}Sn(Sb)$ структурного типа $MgAgAs$ (M – переходный металл) // Неорг. материалы. 1993. Т. 29. С. 313–318.
 4. Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. Интерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. Львів: Вид-во Львів. політехніки, 2011.
 5. Romaka V.V. BondInfo, Version 3.0. Lviv, Ukraine. 2010.
 6. Fujii H., Kawanaka H., Takabatake T et al. Magnetic and electrical properties in $UCuSn$, $UPdIn$ and Th-substituted $UNiSn$ // J. Magn. Magn. Mater. 1990. Vol. 87. P. 235–242.

**CRYSTAL CHEMISTRY OF INTERMETALLICS
OF MgAgAs STRUCTURE TYPE****V. Romaka¹, Yu. Stadnyk², L. Romaka²**¹*National University "Lvivska Politechnika",
Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine,
e-mail:romakav@lp.edu.ua*²*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

A new approach to crystal chemistry analysis of intermetallics with MgAgAs type is proposed. The basic correlations in chemical bonds and how the primary and secondary periodicity phenomena affect in the formation of compounds of this structure type have been displayed. The electron valence scheme and formation mechanism of compounds with the structure MgAgAs, based on symmetry and electronic configuration of the valence orbitals of the initial components, were presented. Conditions for formation of substitutional solid solutions and the effects of dopant nature on the character of solubility were generalized.

Key words: crystal analysis, chemical bond, intermetallics, solid solutions.

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ
СТРУКТУРНОГО ТИПА MgAgAs****В. Ромака¹, Ю. Стадник², Л. Ромака²**¹*Национальный университет "Львовская политехника",
ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина,
e-mail: romakav@lp.edu.ua*²*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

Предложено новый подход к кристаллохимическому анализу интерметаллидов структурного типа MgAgAs. Показано основные закономерности в химических связях и влияние первичной и вторичной периодичности на образование соединений данного структурного типа. Приведено электронно-валентную схему и механизм образования соединений со структурой MgAgAs, исходя из симметрии и электронной конфигурации валентных орбиталей исходных компонентов. Обобщено закономерности образования твердых растворов замещения и влияние природы заместителя на характер растворимости.

Ключевые слова: кристаллохимический анализ, химическая связь, интерметаллиды, твердые растворы.

Стаття надійшла до редколегії 24.10.2011
Прийнята до друку 21.12.2011