

УДК 546;548.736.4'663'47'81

## ДОСЛІДЖЕННЯ ОБЛАСТІ ГОМОГЕННОСТІ СПОЛУКИ $TbZn_xSn_{2-x}$

І. Ощиповський<sup>1</sup>, В. Павлюк<sup>1</sup>, А. Стецьків<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,  
email: rotaniuk@ua.fm

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний медичний університет,  
вул. Галицька, 2, 76000 Івано-Франківськ, Україна

Кристалічну структуру сполуки  $TbZn_xSn_{2-x}$  (дефектної похідної структурного типу  $CeNiSi_2$ , просторова група  $Cmcm$ ,  $a = 4,407(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 16,308(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,306(1) \text{ \AA}$  для складу  $TbZn_{0,2}Sn_{1,8}$ ) визначено методом монокристала. Методами рентгеноструктурного та рентгенофазового аналізу виявлено існування при  $600^\circ\text{C}$  області гомогенності сполуки  $TbZn_xSn_{2-x}$  ( $x = 0,2-0,37$ ) вздовж ізоконцентрації 33,3 ат. % Тербію та визначено її межі. Параметри елементарної комірки цієї сполуки, а також область її гомогенності визначено за допомогою уточнення порошкових даних ( $a = 4,4056(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 16,300(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,3070(3) \text{ \AA}$  для складу  $TbZn_{0,37(5)}Sn_{1,63(5)}$ ).

*Ключові слова:* Тербій, Цинк, Станум, кристалічна структура.

Сьогодні системи  $R-Zn-Sn$  вивчені мало. В літературі є дані лише про ізотермічні перерізи діаграм стану систем  $Gd-Zn-Sn$  та  $Nd-Zn-Sn$ , побудовані при  $600^\circ\text{C}$  [1] та структури окремих сполук систем  $\{La,Tb\}-Zn-Sn$  [2–5]. Крім того, є відомості про існування твердого розчину  $GdZn_{2-x}Sn_x$  [5].

У ході дослідження ізотермічного перерізу діаграми стану системи  $Tb-Zn-Sn$  вперше визначено структуру та область гомогенності сполуки  $TbZn_xSn_{2-x}$  (дефектна похідна структурного типу  $CeNiSi_2$ , просторова група  $Cmcm$ ).

Уперше монокристал складу  $TbZn_{0,2}Sn_{1,8}$  знайдено у сплаві складу  $TbZnSn_2$ , виготовленого методом дугового плавлення. Надалі потрібні сплави системи  $Tb-Zn-Sn$  виготовлено методами порошкової металургії.

Для визначення області гомогенності цієї фази виготовлено сплави складів  $TbZn_{0,1}Sn_{1,9}$ ,  $TbZn_{0,3}Sn_{1,7}$  та  $TbZn_{0,5}Sn_{1,5}$ . Відпалені при  $600^\circ\text{C}$  протягом 30 діб зразки знято на порошковому дифрактометрі STOE STADI P ( $CuK_\alpha$ ). Масиви монокристалічних даних одержано на дифрактометрі XCALIBUR CCD ( $MoK_\alpha$ ).

Структуру монокристала розшифровано й уточнено за допомогою комплексу програм SHELXL-97. Кристалічну структуру за даними дифракції порошку уточнено програмою Jana2006.

Результати досліджень монокристала наведені в табл. 1 і 2. Проекцію елементарної комірки та координаційні поліедри атомів показано на рис. 1, 2. У цій структурі є група розщеплених положень  $Sn_2$  і  $Zn$ . Ця фаза утворюється одночасним включенням атомів Цинку і відніманням атомів Стануму в положеннях  $Sn_2$ .

Таблиця 1

Параметри кристалічної структури монокристала складу  $TbZn_{0,2}Sn_{1,8}$

ПГ	<i>Cmcm</i> (№ 63)
СП	<i>oS16</i>
Параметри комірки:	
<i>a</i> , Å	4,407(1)
<i>b</i> , Å	16,308(3)
<i>c</i> , Å	4,306(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	309,5(1)
<i>Z</i>	4
Обчислена густина ( <i>D</i> <sub>calc</sub> , г/см <sup>-3</sup> )	8,292
Коефіцієнт поглинання (μ, мм <sup>-1</sup> )	38,229
Режим знімання	ω
Діапазон значень кутів, град	4,79–26,360
<i>F</i> (000)	644.0
Діапазон індексів відбить, <i>h k l</i>	–5 = < <i>h</i> = < 4, –19 = < <i>k</i> = < 20, – 5 = < <i>l</i> = < 4
Загальна кількість відбить	2356, відкинута 1383
Кількість незалежних відбить	203 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0264)
Кількість відбить з <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	182 ( <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0,0195)
Дані/параметри	203 / 17
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1,33
Кінцеві <i>R</i> фактори [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0500 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0924
<i>R</i> фактори (всі дані)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0560
<i>R</i> фактори (всі дані)	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0941
Коефіцієнт екстинкції	0,0012(3)
Макс. і мін. електронної густини	3,510 і –7,261 е/Å <sup>3</sup>

Таблиця 2

Координати та параметри теплових коливань атомів монокристала складу  $TbZn_{0,2}Sn_{1,8}$

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	КЗП	<i>U</i> <sub>11</sub> , Å <sup>2</sup>	<i>U</i> <sub>22</sub> , Å <sup>2</sup>	<i>U</i> <sub>33</sub> , Å <sup>2</sup>
Tb	4 <i>c</i>	0	0,40540(10)	¼	1	0,0109(10)	0,0088(10)	0,0100(11)
Sn1	4 <i>c</i>	0	0,74405(16)	¼	1	0,0143(15)	0,0258(16)	0,0113(16)
Sn2	4 <i>c</i>	0	0,0555(2)	¼	0,811(15)	0,0086(16)	0,024(2)	0,0066(17)
Zn	4 <i>c</i>	0	0,1067(19)	¼	0,19	0,0086(16)	0,024(2)	0,0066(17)

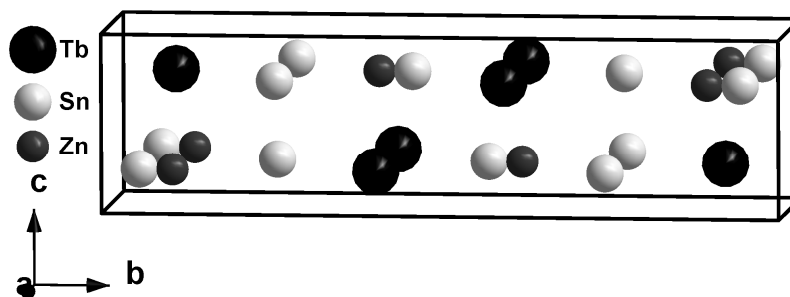


Рис. 1. Проекція структури сполуки  $TbZn_xSn_{2-x}$

Координаційні поліедри атомів (рис. 2): для Тербію – 16-вершинник (КЧ=16); для Стануму та Цинку – спотворений аналог кубооктаедра (КЧ=12).

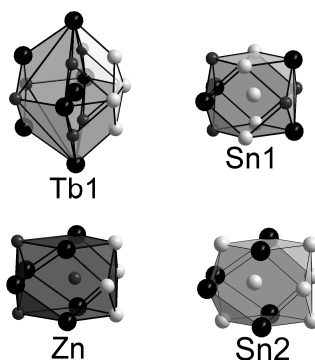


Рис. 2. Координаційні поліедри атомів у сполуці  $TbZn_xSn_{2-x}$

За результатами фазового аналізу визначено, окрім основної фази  $TbZn_xSn_{2-x}$ , наявність значної кількості подвійної сполуки  $TbSn_2$  у сплавах  $TbZn_{0,1}Sn_{1,9}$  та  $TbZn_{0,3}Sn_{1,7}$ . Надалі перекривання найсильніших піків фаз  $TbSn_2$  та  $TbZn_xSn_{2-x}$  заважало надійному уточненню структури сполуки  $TbZn_xSn_{2-x}$  за дифракційними даними цих сплавів. Зразок  $TbZn_{0,5}Sn_{1,5}$  містив дві основні фази –  $TbZn_xSn_{2-x}$  і  $TbZnSn$ , та невелику кількість фази  $Tb_6Zn_{23-x}Sn_x$  (СТ  $Th_6Mn_{23}$ ,  $a = 12,70(8) \text{ \AA}$ ), стабілізованої Станумом. Результати уточнення за даними дифракції сплаву  $TbZn_{0,5}Sn_{1,5}$  наведено у табл. 3, 4 та показано на рис. 3. Координати атомів за даними порошкової дифракції не відрізняються суттєво від даних дифракції монокристала. За результатами уточнення структури сполуки  $TbZn_xSn_{2-x}$  на підставі даних дифракції монокристала та порошку визначено межі області гомогенності цієї сполуки, які становлять  $TbZn_{0,2-0,37}Sn_{1,8-1,63}$ .

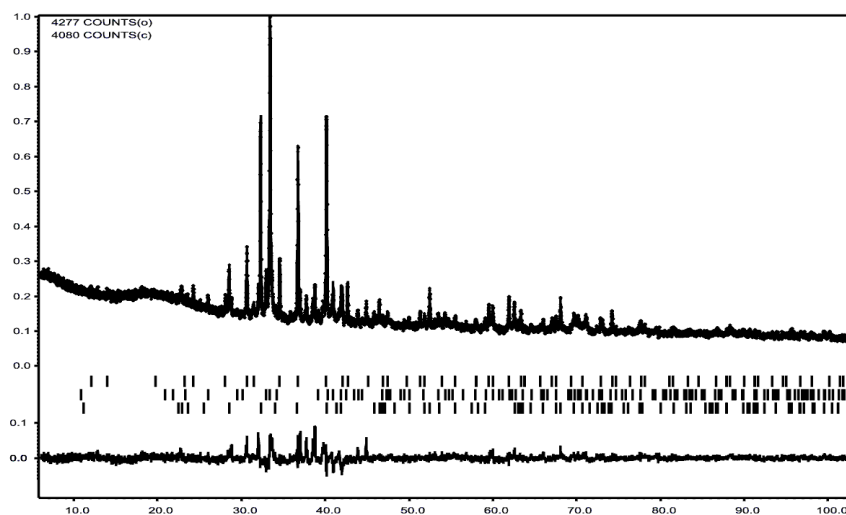


Рис. 3. Експериментальна, розрахункова та різницева дифрактограми сплаву  $TbZn_{0,5}Sn_{1,5}$

Таблиця 3

Результати уточнення кристалічної структури сполуки  $TbZn_xSn_{2-x}$  методом порошку (для сплаву складу  $TbZn_{0,5}Sn_{1,5}$ )

Емпірична формула	$TbZn_{0,37}Sn_{1,63}$
ПГ	<i>Cmcm</i> (№ 63)
СП	<i>oS16</i>
Параметри комірки:	
$a, \text{Å}$	4,4056(3)
$b, \text{Å}$	16,300(1)
$c, \text{Å}$	4,3070(3)
$V, \text{Å}^3$	309,29(4)
$Z$	4
Обчислена густина ( $D_{\text{calc}}, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ )	8,088
Коефіцієнт поглинання ( $\mu$ )	2,0
Діапазон значень кутів, град	6-103,425
Крок знімання, градуси	0,015
Профіль піків:	функція Лоренца
$LX$	0
$LY$	42,7
Корекція фону	16 поліномів Лежандра
Корекція текстури:	March & Dollase
$pref1$	1,089(8)
$pref2$	-0,214
Асиметрія піків	За осьовим зміщенням – Finger, Cox & Jephcoat
$H/L=S/L=$	0,002371
Кінцеві $R$ фактори	$R = 0,0897$ $wR_2 = 0,1039$
$R$ фактори (всі дані)	$R = 0,0953$ $wR_2 = 0,1045$
$R$ фактори (профільні)	$S = 1,52$ $R_p = 0,0439$ $R_{wp} = 0,0619$

Таблиця 4

Параметри атомів фази  $TbZn_{0,37}Sn_{1,63}$  (сплав складу  $TbZn_{0,5}Sn_{1,5}$ )

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	КЗП	$U_{\text{eq}}, \text{Å}^2$
Tb	4c	0	0,4041(14)	¼	1	0,0202
Sn1	4c	0	0,7448(13)	¼	1	0,0198
Sn2	4c	0	0,064(3)	¼	0,63(5)	0,0149
Zn	4c	0	0,117(8)	¼	0,37(5)	0,0149

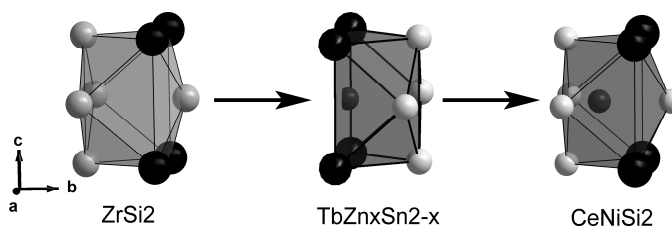


Рис. 4. Тетрагонально-антипризматичні порожнини і їхнє заповнення атомами у сполуках  $TbZn_xSn_{2-x}$ ,  $ZrSi_2$  і  $CeNiSi_2$

Ми вважаємо структуру цієї сполуки проміжною між структурами  $ZrSi_2$  і  $CeNiSi_2$ , оскільки в цих структурах відношення параметрів ґратки і координати атомів близькі. Координати атомів Тербію і Стануму близькі до відповідних координат атомів Силіцію, Церію та Цирконію. Суттєво відрізняються лише координати атомів Цинку та Нікелю. Структура сполуки  $ZrSi_2$  [6] містить порожнини у вигляді тетрагональних антипризм. У разі включення атомів малого радіуса у ці порожнини ми переходимо до структурного типу  $CeNiSi_2$  [7]. Однак, у нашій сполуці  $TbZn_xSn_{2-x}$  атоми Цинку достатньо великі, щоб зайняти ці порожнини, тому ми спостерігаємо лише часткове заповнення позицій Sn2 (див. рис. 4).

Роботу виконано в рамках теми ХН-89П (номер державної реєстрації 0111U001089). Автори висловлюють подяку П.Ю. Демченкові за проведення дифракційних досліджень.

1. Salamakha P., Demchenko P., Sologub O., Bodak O. X-Ray investigation of the ternary Nd-Zn-(Sn, Pb) systems // Polish J. Chem. 1999. Vol. 73. P. 885–888.
2. Pavlyuk V., Oshchapovsky I., Marciniak B. Crystal structure of the  $TbZnSn_2$  and  $TbZnSn$  ternary compounds // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 477. P. 145–148
3. Oshchapovsky I., Pavlyuk V., Fässler T.F., Hlukhyy V.  $Tb_{13}ZnSn_{13}$ : A novel intergrowth structure type // Chem. Met. Alloys. 2010. Vol. 3. P. 177–183.
4. Manfrinetti P., Pani M.  $RZnSn$  ( $R$  = rare earth): a novel series of intermetallic compounds with the YPtAs structure type // J. Alloys Compd. 2005. Vol. 393. P. 180–184.
5. Rossi D., Ferro R. On  $RZn_{1.5}X_{0.5}$  intermetallic compounds ( $R$  = rare earth,  $X$  = germanium, tin) // J. Alloys Compd. 1996. Vol. 236. P. 212–215.
6. Zatorska G.M., Dmytriv G.S., Pavlyuk V.V. et al. Crystal structure of the new intermetallic compound  $Zr_{2-x}Li_{x+y}Si_{1-y}$  ( $x = 0.17$ ,  $y = 0.12$ ) and its relation with the disilicide  $ZrSi_2$  // J. Alloys Compd. 2002. Vol. 346. P. 154–157.
7. Бодак О.И., Гладышевский Е.И. Кристаллическая структура соединения  $CeNiSi_2$  и родственных соединений // Кристаллография. 1969. Т. 14. № 6. С. 990–994.

## ON THE INVESTIGATION OF THE HOMOGENEITY RANGE OF THE $TbZn_xSn_{2-x}$ COMPOUND

I. Oshchapovsky<sup>1</sup>, V. Pavlyuk<sup>1</sup>, A. Stetskiy<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,  
email: romaniuk@ua.fm

<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk National Medical University,  
Galyska Str., 2, 76000 Ivano-Frankivsk, Ukraine

Crystal structure of ternary  $TbZn_xSn_{2-x}$  compound (defective derivative of  $CeNiSi_2$  structure type, space group  $Cmcm$ ,  $a = 4.407(1)$  Å,  $b = 16.308(3)$  Å,  $c = 4.306(1)$  Å for composition  $TbZn_{0.2}Sn_{1.8}$ ) was determined from single crystal diffraction data. The unit cell parameters ( $a = 4.4056(3)$  Å,  $b = 16.300(1)$  Å,  $c = 4.3070(3)$  Å for composition  $TbZn_{0.37(5)}Sn_{1.63(5)}$ ) and homogeneity range of ternary  $TbZn_xSn_{2-x}$  ( $x = 0.2-0.37$ ) compound at 600 °C were established using X-ray powder diffraction data.

*Key words:* terbium, zinc, tin, crystal structure.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ СОЕДИНЕНИЯ $TbZn_xSn_{2-x}$

И. Ощиповский<sup>1</sup>, В. Павлюк<sup>1</sup>, А. Стецьків<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,  
email: romaniuk@ua.fm

<sup>2</sup>Ивано-Франковский национальный медицинский университет,  
ул. Галицкая, 2, 76000 Ивано-Франковск, Украина

Кристаллическую структуру соединения  $TbZn_xSn_{2-x}$  (дефектная производная структурного типа  $CeNiSi_2$ , пространственная группа  $Cmct$ ,  $a = 4,407(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 16,308(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,306(1) \text{ \AA}$  для состава  $TbZn_{0,2}Sn_{1,8}$ ) установлено методом монокристалла. Параметры элементарной ячейки ( $a = 4,4056(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 16,300(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,3070(3) \text{ \AA}$  для состава  $TbZn_{0,37(5)}Sn_{1,63(5)}$ ) и границы области гомогенности соединения  $TbZn_xSn_{2-x}$  ( $x = 0,2-0,37$ ) при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  установлено по данным дифракции порошка.

*Ключевые слова:* тербий, цинк, олово, кристаллическая структура.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011