

УДК 548.736.4

¹Стецьків А.О., к.х.н., доц.; ²Павлюк В.В., д.х.н., проф.

УТОЧНЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ БІНАРНОЇ СПОЛУКИ TbSn₂ МЕТОДОМ МОНОКРИСТАЛУ

¹Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, 76018 Івано-Франківськ, Україна, e-mail: andrij_stetskiv69@mail.ru²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Аналіз літературних даних свідчить про значне зацікавлення до вивчення взаємодії компонентів у подвійних та потрійних системах, які містять рідкісноземельний метал (РЗМ, R) та р-елементи IV групи, що зумовлено наявністю в цих системах численних сполук з широким спектром унікальних властивостей. У більшості випадків такі системи вивчають з метою синтезу окремих бінарних та тернарних сполук, дослідження їхніх кристалічних структур і деяких фізичних властивостей.

Структурний тип ZrSi₂ (просторова група Cmc2₁, символ Пірсона oS12) є досить поширеним серед структур силіцидів, гермнідів та станідів рідкісноземельних металів і досліджувався багатьма авторами [1-7].

Раніше [8] було виявлено існування подвійної сполуки TbSn₂ та за порошковими даними зачислили її структуру саме до типу ZrSi₂ (a=4,404(2), b=16,301(5), c=4,307(2) Å). Зауважимо, що в цьому випадку кристалічну структуру вивчали методом порошку. В ході систематичного дослідження діаграми фазових рівноваг системи Tb–Zn–Sn при 600°C [9, 10] із зразку складу Tb₃₄Sn₆₆ нам вдалося одержати монокристал цієї сполуки, що мав неправильну форму (~ 0,11×0,06×0,02 мм).

Ця робота присвячена визначенню кристалічної структури одержаної сполуки за допомогою рентгенівського методу монокристалу.

Сполуку TbSn₂ синтезували в два етапи. Суміш високочистих порошоків (тербій – 0,9998, олово – 0,9999 масової частки основного компонента) у відповідному співвідношенні, попередньо зважених на вазі

RADWAG (WPS 60/C/2), спресували у таблетку масою 1 г, запаляли у вакуумовану кварцову ампулу і спікали за температури 1000°C упродовж 24 годин. Після спікання таблетку розтерли та спресували повторно.

Другий етап синтезу полягав у сплавленні зразку в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді за допомогою вольфрамового електрода, що не витрачається, в атмосфері очищеного аргону під тиском 1,0×10⁵ Па, додатково очищеного за допомогою титанового гетера. Зразки переплавляли двічі для повної взаємодії компонентів. Втрати під час плавлення не перевищили 0,5 % від загальної маси. Для гомогенізації сплави відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах у муфельній печі типу МП-60 з автоматичним регулюванням температури з точністю ±5°C. Відпал проводили при температурі 600°C протягом 720 годин, після цього гартували в холодній воді.

Контроль гомогенності і рівноважності зразків здійснювали рентгенографічно. Фазовий аналіз отриманих сплавів проводили, використовуючи дифрактограми зразків, отримані на порошковому дифрактометрі URD-6 (CuK_α-випромінювання).

Монокристал сірого кольору у вигляді пластини відібрали зі зразку складу Tb₃₄Sn₆₆. Дослідження методами Лауе та Вейссенберга підтвердили належність її структури до ромбічної сингонії. Умови експерименту та результати уточнення структури сполуки наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Деталі експерименту і результати уточнення методом монокристалу

Емпірична формула	TbSn ₂
Структурний тип	ZrSi ₂
Молярна маса (г/моль)	396.35
Симетрія	Ромбічна
Просторова група	<i>Cmcm</i>
Символ Пірсона	<i>oS12</i>
Розміри кристалу (mm ³)	0,11×0,06×0,02
Температура, К	293(2)
Параметри комірки:	
<i>a</i> , Å	4.4118(5)
<i>b</i> , Å	16.312(2)
<i>c</i> , Å	4.3138(6)
<i>V</i> , Å ³	310.44(7)
<i>Z</i>	4
Тип сканування	ω
Випромінювання, довжина хвилі, Å	MoK _α , λ = 0.71073 Å
Межі θ при зйомці кристалу (°)	4.80 ÷ 31.91
Межі <i>h k l</i>	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 6, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -4 ≤ <i>l</i> ≤ 4
Загальна кількість рефлексів	1568
Незалежні рефлекси	297 (<i>R</i> _{int} = 0.064)
Рефлекси з <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	263 (<i>R</i> _{sigma} = 0.035)
Фактор добротності, <i>S</i>	1.36
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.0470
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0931
Найбільша/найменша залишкова електронна густина	2.85 та -1.78 e/Å ³

Масив рентгенівських дифракційних даних отримали за кімнатної температури на автоматичному монокристалічному дифрактометрі XCALIBUR (MoK_α-випромінювання, графітовий монохроматор, ω-метод сканування). Структуру визначили прямими методами в просторовій групі *Cmcm*, з використанням комплексу програм SHELX – 97 [11].

Результати обчислення та уточнення кристалічної структури сполуки TbSn₂ підтвердили, що вона кристалізується в

структурному типі ZrSi₂, де атоми Tb займають положення атомів Zr, а атоми Sn1 та Sn2 – відповідно положення атомів Si2 та Si1. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі досліджуваного станіду представлені в табл. 2. Анізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі TbSn₂ наведені в табл. 3.

Таблиця 2. Атомні координати та параметри теплового коливання атомів

Атоми	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} (Å ²)
Tb3	4c	0	0.09912	1/4	0.0077
Sn1	4c	1/2	0.24858	1/4	0.0097
Sn2	4c	1/2	0.06253	1/4	0.0106

Таблиця 3. Анізотропні параметри теплового коливання атомів для TbSn₂

Атоми	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Tb3	0.0072	0.0091	0.0067	0	0	0
Sn1	0.0106	0.0124	0.0086	0	0	0
Sn2	0.0080	0.0154	0.0056	0	0	0

Найбільший за розміром атом рідкісноземельного металу (Tb) характеризується координаційним числом (КЧ) 10 і його атоми укладені у вигляді спотвореної чотирьохшпикової тригональної призми. Координаційним поліедром для атома Sn1 є подвійна антитригональна призма з КЧ = 8.

Для інших атомів олова (Sn2) координаційним многогранником у даній структурі є тригональна призма з КЧ = 6. Елементарна комірка структури та координаційні многогранники атомів приведені на рис. 1.

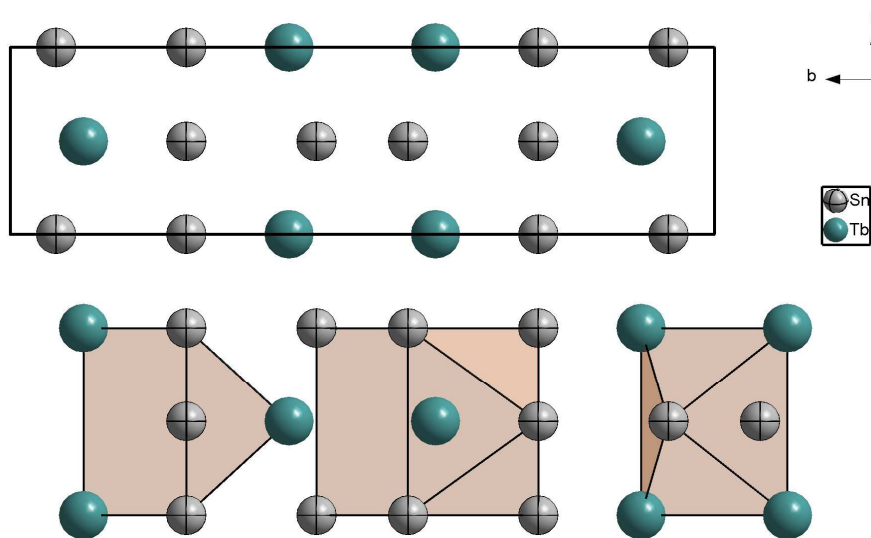


Рис. 1. Проекція структури сполуки TbSn₂ та координаційні многогранники атомів.

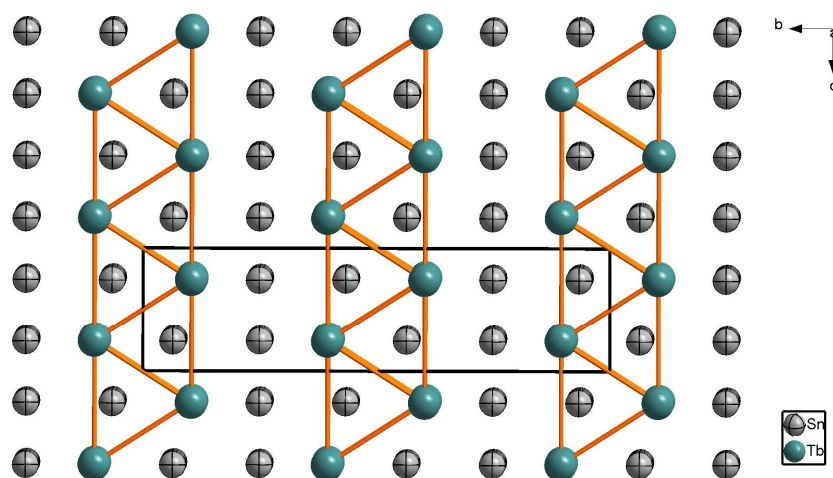


Рис. 2. Колони тригональних призм із атомів тербію.

Найкоротші міжатомні відстані в сполуці $TbSn_2$ є типовими для інтерметалічних сполук і їх значення вказують на металічний типу зв'язку. Аналіз міжатомних віддалей засвідчує добру кореляцію цих значень із сумами атомних радіусів взаємодіючих компонентів. У структурі цієї сполуки можна також виділити укладку колон тригональних призм, основу яких складають атоми тербію (рис. 2).

Таким чином, методом монокристалу уточнено кристалічну структуру бінарної сполуки $TbSn_2$ (структурний тип $ZrSi_2$, просторова група $Cmcm$, символ Пірсона $oS12$, $a = 4,4118(5)$, $b = 16,312(2)$, $c = 4,3138(6)$ Å). Виявлено, що атоми Tb укладені в чотирьохшаркову тригональну призму, для атомів Sn координаційними многогранниками є подвійна антитригональна призма та тригональна призма. Для даної сполуки характерним є металічний тип зв'язку.

Список використаних джерел

- Schachner H., Nowotny H., Kudielka H. Die Kristallstrukturen von ZrSi und ZrSi₂. *Monatshefte für Chemie*. 1954, 85, 1140–1153.
- Cotter P.G., Kohn J.A., Potter R.A. Physical and X-Ray Study of the Disilicides of Titanium, Zirconium, and Hafnium. *Journal of the American Ceramic Society*. 1956, 39, 11–12.
- Obukhov A.P., Gurin V.N., Kozlova I.R., Terent'eva Z.P., Mazina T.I. Synthesis of refractory

compounds of groups iv-vi transition metals in molten zinc. *Inorganic Materials*. 1968, 4, 452–455.

- Samsonov G.V., Podgrushko N.F., Dvorina L.A. Thermal conductivity of silicide phases of transition metals of groups IV-VI. *Inorganic Materials*, 1977, 13, 1429–1431.
- Engström I., Lönnberg B.L. Thermal expansion studies of the group IV-VII transition-metal disilicides. *Journal of Applied Physics*. 1988, 63, 4476–4484.
- Setton M., Van Der Spiegel J. Structural and electrical properties of ZrSi₂ and Zr₂CuSi₄ formed by rapid thermal processing. *Journal of Applied Physics*. 1991, 70, 193–197.
- Zatorska G., Dmytriv G., Pavlyuk V., Bartoszak-Adamska E., Jaskólski M. 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 ZrSi₂. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002, 346, 154–157.
- Ерєменко В.Н., Буланова М.В., Марценюк П.С. Фазовые равновесия в системе тербий-олово. *Укр. хим. журн.* 1991, 57(3), 241–246.
- Ощиповський І., Павлюк В., Стецьків А. Дослідження області гомогенності сполуки TbZn_xSn_{2-x}. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2012, 53, 140–145.
- Ощиповський І., Павлюк В. Системи {La, Tb}-Zn{Sn, Pb}. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2015, 56(1), 53–61.
- Sheldrick G.M. SHELXL-97, Program for crystal structure refinement, SHELXS-97, Program for the solution of crystal structures. *University of Göttingen. Germany*, 1997.

Стаття надійшла до редакції: 19.02.2016.

CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT OF BINARY COMPOUND $TbSn_2$ BY SINGLE CRYSTAL METHOD

Stetskiv A.O., Pavlyuk V.V.

The crystal structure of the binary phase $TbSn_2$ ($a = 4,4118(5)$, $b = 16,312(2)$, $c = 4,3138(6)$ Å), which belongs to the $ZrSi_2$ structure type (space group $Cmcm$, Pearson symbol $oS12$) was investigated and refined by single crystal method using single crystal diffractometer XCALIBUR (MoK $_{\alpha}$ radiation). Atomic and thermal displacement parameters are refined by SHELX-97.

The coordination polyhedra terbium atoms in this structure are distorted four-capped trigonal prism. Coordination polyhedra for atoms Sn1 are double anti-trigonal prism and for atoms Sn2 are trigonal prism.

The density of states in the Fermi level indicates a metallic connection type found in the ternary phase.