

УДК 548.736.4

<sup>1</sup>Стецьків А.О., д.х.н., проф.; <sup>2</sup>Павлюк В.В., д.х.н., проф.

## ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Ce–Li–Sn В ОБЛАСТІ 30-100 ат. % Sn ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 400°C

<sup>1</sup>Івано-Франківський національний медичний університет,  
вул. Галицька, 2, 76018 Івано-Франківськ, Україна, e-mail: andrijstetskiv69@gmail.com<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Безперервний розвиток науки потребує створення нових багатофункціональних матеріалів та постійного удосконалення їх властивостей. Встановлення взаємозв'язку між складом, кристалічною структурою і властивостями синтезованих сплавів та інтерметалічних сполук (ІМС) є інструментом для успішного виготовлення перспективних енергоефективних та конструкційних матеріалів. Сплави, які містять два чи більше елементи з додаванням Літію, знайшли застосування у таких сферах техніки як електроніка, хімічні джерела енергії, металургія, авіа- та ракетобудування, металокераміка. Основним методом створення нових неорганічних матеріалів є дослідження ізотермічних діаграм стану багатокомпонентних систем. Дослідження фазових рівноваг потрібних систем, які містять перехідний або рідкісноземельний метал, р-елемент та лужний метал, відкриває нові можливості для розробки матеріалів, адже надає відомості про взаємодію компонентів, фазовий склад, існування проміжних фаз та протяжності імовірних твердих розчинів на основі отриманих сплавів.

Ізотермічні перерізи діаграм стану в концентраційній області 30-100 атомних % Sn за температури 400°C побудовано для систем Y–Li–Sn [1], Eu–Li–Sn [2] та Tb–Li–Sn [3]. На сьогодні синтезовано також цілий ряд станідів лужних та рідкісноземельних металів, які характеризуються комплексом корисних фізико-хімічних властивостей. У більшості інших систем раніше синтезували зразки здебільшого для вивчення фізико-хімічних властивостей [4-7], при цьому встановлено існування цілого ряду ізоструктурних сполук  $R\text{LiSn}_2$  та  $R_3\text{Li}_2\text{Sn}_7$ .

Враховуючи літературні відомості, нашою метою було дослідження взаємодії компонентів у системі Ce–Li–Sn в концентраційному інтервалі 30-100 ат. % Sn за температури 400°C, побудова ізотермічного перерізу діаграми стану цієї системи та визначення кристалічної структури нових тернарних сполук, що утворюються в ній.

Подвійні системи Ce–Sn [8] та Li–Sn [9, 10] були досліджені методом термічного аналізу з побудовою діаграм стану, кристалічні структури більшості знайдених сполук визначали за результатами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів. Кристалографічні характеристики бінарних фаз вищезгаданих систем представлено в табл. 1 (тут і далі СТ – структурний тип, СП – символ Пірсона, ПГ – просторова група).

Для приготування сплавів використовували вихідні компоненти з вмістом основного елемента: церій (Ce) – 99,8 мас. %, олово (Sn) – 99,99 мас. %, літій (Li) – 99,96 мас. %. Зразки масою 1 г синтезували методом електродугового плавлення шихти із наважок чистих компонентів в електродуговій печі з невитрачувальним вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону (99,998 об'ємних % Ar) під тиском 1,0 атм з використанням губчатого титану як гетера. Порівнюючи масу синтезованих сплавів із масою вихідної шихти проводили контроль складу отриманих зразків і, якщо маса зразка не відрізнялась від маси шихти більш ніж на 10 мг, склад зразка приймали таким, що дорівнює складу шихти.

Для надання одержаним зразкам рівноважного стану, їх запаювали у вакуумовані кварцові ампули, які поміщали у муфельну піч МП-60 з точністю підтримки температури  $\pm 10^\circ\text{C}$ . Гомогенізуючий відпал проводили за температури  $400^\circ\text{C}$  впродовж 480 годин. Гартування проводили у холодній воді без попереднього розбивання ампул.

Рентгенофазовий аналіз синтезованих зразків проводили за масивами експериментальних даних дифракції рентгенівського випромінювання, одержаних за допомогою дифрактометрів ДРОН-2,0М (Fe  $K\alpha$ -випромінювання) та URD-6 (Cu  $K\alpha$ -

випромінювання). Для детальнішого вивчення кристалічної структури використовували масив даних, отриманих на дифрактометрі STOE STADI P (Cu  $K\alpha_1$ -випромінювання) за кімнатної температури. Зразки наносили на поверхню кварцової кювети у вигляді пасти з порошку сплаву, розтертого в індиферентній олії з метою запобігання текстуруванню. Внутрішній стандарт (порошок Силіцію,  $a_{\text{Si}} = 0,543107$  нм) вводили в досліджуваний сплав для усунення інструментальних помилок, що впливають на точність вимірювання кутів відбиттів на дифрактограмі.

**Таблиця 1.** Кристалічна структура сполук систем Li–Sn та Ce–Sn

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм			Літ-ра
				<i>A</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
LiSn	LiGe	<i>tI24</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	0.4387	0.4387	2.5511(4)	11
LiSn	LiSn	<i>mP6</i>	<i>P12/m1</i>	0.517	0.774	0.318(2) $\gamma = 104.5^\circ$	12
Li <sub>5</sub> Sn <sub>2</sub>	Li <sub>5</sub> Sn <sub>2</sub>	<i>hR21</i>	<i>R3mh</i>	0.474	0.474	1.983(3)	13
Li <sub>7</sub> Sn <sub>2</sub>	Li <sub>7</sub> Ge <sub>2</sub>	<i>oS36</i>	<i>Cmmm</i>	0.980	1.380	0.475(1)	14
Li <sub>7</sub> Sn <sub>3</sub>	Li <sub>7</sub> Sn <sub>3</sub>	<i>mP20</i>	<i>P112<sub>1</sub>/m</i>	0.945	0.856	0.472(1) $\gamma = 105.9^\circ$	15
Li <sub>17</sub> Sn <sub>4</sub>	Li <sub>17</sub> Pb <sub>4</sub>	<i>cF420</i>	<i>F43m</i>	1.9691	1.9691	1.9691(1)	16
Li <sub>13</sub> Sn <sub>5</sub>	Li <sub>13</sub> Sn <sub>5</sub>	<i>hP18</i>	<i>P3m1</i>	0.470	0.470	1.712(4)	17
Li <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub>	Mn <sub>2</sub> Hg <sub>5</sub>	<i>tP14</i>	<i>P4/mbm</i>	1.0274	1.0274	0.3125(5)	18
Ce <sub>5</sub> Sn <sub>4</sub>	Sm <sub>5</sub> Ge <sub>4</sub>	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	0.8333(4)	1.6001(6)	0.8473(3)	8, 19, 20
$\alpha$ -Ce <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub>	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	1.2582(2)	1.2582(2)	0.6202(2)	19, 21
$\beta$ -Ce <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub>	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	<i>hP16</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mcm</i>	0.9316(8)	0.9316(8)	0.6833(2)	19, 22
Ce <sub>3</sub> Sn	AuCu <sub>3</sub>	<i>cP4</i>	<i>Pm3m</i>	0.4948(1)	0.4948(1)	0.4948(1)	8, 19, 21
Ce <sub>3</sub> Sn	Cu	<i>cF4</i>	<i>Fm3m</i>	0.5052	0.5052	0.5052	19, 23
Ce <sub>2</sub> Sn*	...	...	...	0.624	0.624	0.582	24
Ce <sub>11</sub> Sn <sub>10</sub>	Ho <sub>11</sub> Ge <sub>10</sub>	<i>tI84</i>	<i>I4/mmm</i>	1.220	1.220	1.790	8, 21
Ce <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>	<i>aP20</i>	<i>P-1</i>	0.6444(1) $\alpha = 107.36^\circ$	0.8510(2) $\beta = 96.78^\circ$	1.1195(2) $\gamma = 99.42^\circ$	25
Ce <sub>3</sub> Sn <sub>5</sub>	Pu <sub>3</sub> Pd <sub>5</sub>	<i>oS32</i>	<i>Cmcm</i>	1.0248(9)	0.8200(6)	1.0569(8)	19, 21
Ce <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub>	Ce <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub>	<i>oS28</i>	<i>Cmmm</i>	0.4591(4)	3.5270(8)	0.4649(8)	26, 27
Ce <sub>3</sub> Sn <sub>7</sub>	Ce <sub>3</sub> Sn <sub>7</sub>	<i>oS20</i>	<i>Cmmm</i>	0.4541(1)	2.5775(6)	0.4623(9)	26, 27
CeSn <sub>3</sub>	AuCu <sub>3</sub>	<i>cP4</i>	<i>Pm3m</i>	0.4725(6)	0.4725(6)	0.4725(6)	26, 28

\*тетрагональна сингонія

Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм проводили з використанням програм LATCON [29] (уточнення періодів ґратки) і POWDER CELL-2.3 [30] (розрахунок теоретичних дифрактограм). За допомогою програм WinCSD [31] та FullProf 98 [32] провели уточнення координат атомів, коефіцієнтів заповнення правильних систем точок,

ізотропних температурних поправок та розрахунки теоретичних інтенсивностей. Метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом з елементним аналізатором РЕММА-102-02 застосовували для з'ясування та підтвердження фазового складу вибраних зразків.

Визначення концентрації іонів Літію проводили за допомогою методу полуменевої фотометрії, використовуючи полуменевий фотометр Carl Zeiss Flapho-4. Для експериментального визначення вмісту Літію сплав масою до 150 мг попередньо розчиняли в 25 мл 1М HCl, а потім приготований розчин досліджували за допомогою полуменевого фотометра Flapho-4, використовуючи інтерференційний фільтр (671 нм). Вимірне значення вмісту Літію у виготовленому розчині вимірювали в мг/дм<sup>3</sup>, що дало змогу

перерахувати в атомні або масові відсотки лужний метал у сплаві.

Для уточнення і перевірки літературних відомостей та вивчення фазових рівноваг в потрійній системі Ce–Li–Sn синтезовано 17 подвійних та 28 потрійних сплавів. За результатами рентгенофазового, рентгеноструктурного та ЕДРС аналізів досліджено та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану досліджуваної системи при 400°C в концентраційному інтервалі 30–100 ат. % Sn (рис. 1).

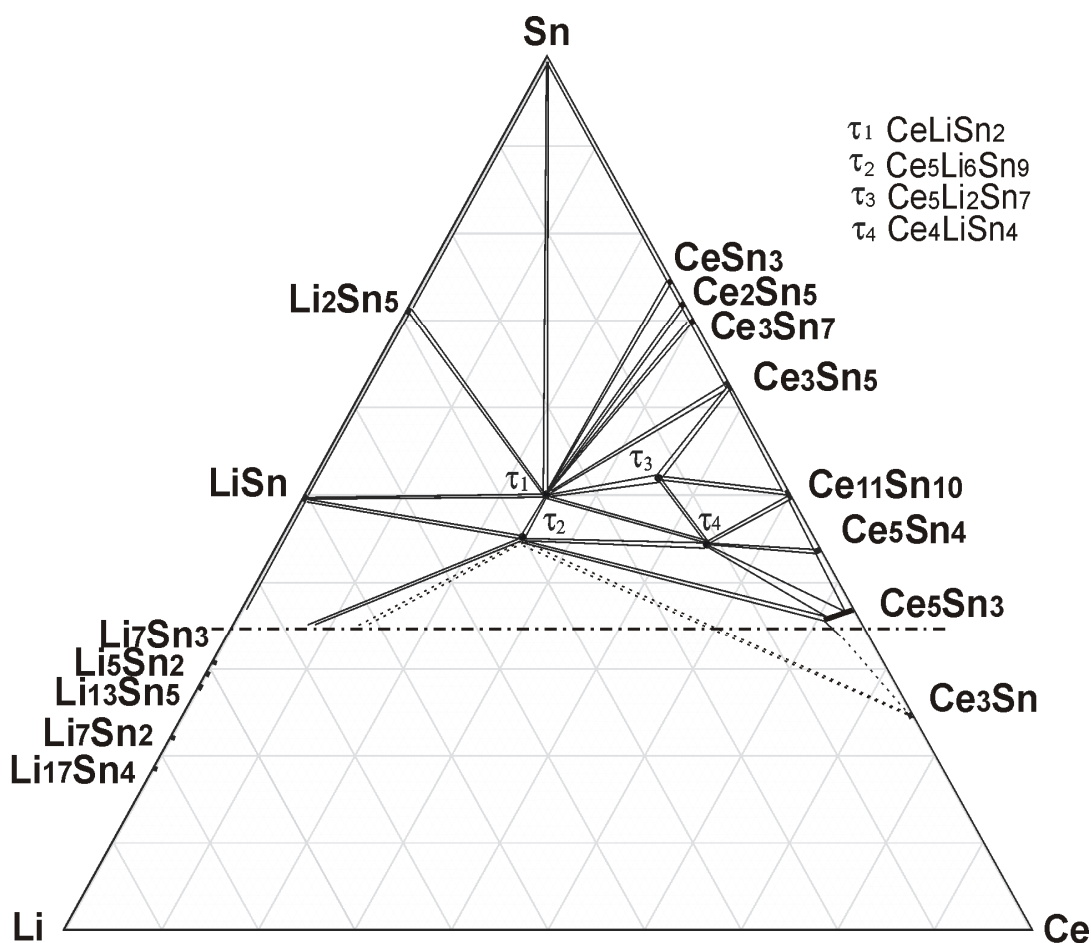


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce–Li–Sn при 400°C.

За температури відпалу у подвійних системах Ce–Sn та Li–Sn підтверджено існування таких бінарних сполук: CeSn<sub>3</sub> (СТ AuCu<sub>3</sub>), Ce<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> (СТ Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>), Ce<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub> (СТ Sm<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub>), Ce<sub>11</sub>Sn<sub>10</sub> (СТ Ho<sub>11</sub>Ge<sub>10</sub>), Ce<sub>3</sub>Sn<sub>5</sub> (СТ Pu<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub>), Ce<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub> (СТ Ce<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub>), Ce<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub> (СТ Ce<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>), Ce<sub>3</sub>Sn (СТ AuCu<sub>3</sub>), Li<sub>17</sub>Sn<sub>4</sub> (СТ Li<sub>17</sub>Pb<sub>4</sub>), Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub> (СТ Li<sub>7</sub>Ge<sub>4</sub>), Li<sub>13</sub>Sn<sub>5</sub> (СТ Li<sub>13</sub>Sn<sub>5</sub>), Li<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub> (СТ Li<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>), Li<sub>7</sub>Sn<sub>3</sub> (СТ Li<sub>7</sub>Sn<sub>3</sub>),

LiSn (СТ LiSn), Li<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub> (СТ Mn<sub>2</sub>Hg<sub>5</sub>). Розраховані періоди ґратки для вищепроведених сполук узгоджуються з літературними даними. Станід складу Ce<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub> за температури дослідження ідентифікувати не вдалося.

При вивченні даної системи в області концентрацій від 30 до 100 ат. % Sn нами підтверджено існування двох фаз  $\tau_1$  – CeLiSn<sub>2</sub>

та  $\tau_3$  –  $\text{Ce}_5\text{Li}_2\text{Sn}_7$ , про які є інформація у літературних джерелах [4-6]. Окрім цих фаз, в системі  $\text{Ce-Li-Sn}$  при  $400^\circ\text{C}$  виявлено утворення ще двох нових тернарних сполук  $\tau_2$  –  $\text{Ce}_5\text{Li}_6\text{Sn}_9$  та  $\tau_4$  –  $\text{Ce}_4\text{LiSn}_4$ . Дослідження показують, що фаза  $\tau_2$  –  $\text{Ce}_5\text{Li}_6\text{Sn}_9$  належить до структурного типу  $\text{Eu}_5\text{Li}_6\text{Sn}_9$ , а кристалічна структура іншої фази –  $\tau_4$  –  $\text{Ce}_4\text{LiSn}_4$  не встановлена у зв'язку з тим, що нам не вдалося синтезувати однофазний зразок або виростити монокристал.

У цій системі також формується твердий розчин  $\text{Ce}_5\text{Li}_x\text{Sn}_3$  ( $x = 0 - 0,5$ ) за рахунок часткового включення (до  $x = 0,5$ ) атомів Літію в октаедричні пустоти бінарної фази  $\text{Ce}_5\text{Sn}_3$ . Область незмішування компонентів спостерігається до максимального вмісту Sn у 29 ат. %. Кристалографічні характеристики фаз, які існують в цій системі за температури  $400^\circ\text{C}$ , приведено в табл. 2.

**Таблиця 2.** Кристалографічні характеристики сполук системи  $\text{Ce-Li-Sn}$

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм		
				<i>A</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{Ce}_5\text{Li}_x\text{Sn}_3$ ( $x = 0 - 0,5$ )	$\text{Hf}_5\text{CuSn}_3$	<i>hP18</i>	<i>P6_3/mcm</i>	0.88206(2)	0.88206(2)	0.67802(1)
$\tau_1$ – $\text{CeLiSn}_2$	$\text{CeNiSi}_2$	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	0.44459(1) 0.4445*	1.80685(3) 1.8068*	0.45256(2) 0.4524*
$\tau_2$ – $\text{Ce}_5\text{Li}_6\text{Sn}_9$	$\text{Eu}_5\text{Li}_6\text{Sn}_9$	<i>oS80</i>	<i>Cmcm</i>	0.4852(1)	2.8961(4)	1.5009(2)
$\tau_3$ – $\text{Ce}_5\text{Li}_2\text{Sn}_7$	$\text{Ce}_5\text{Li}_2\text{Sn}_7$	<i>oP56</i>	<i>P2_12_12_1</i>	0.62768(1) 0.62772**	1.38392(2) 1.38384**	1.74659(3) 1.74663**
$\tau_4$ – $\text{Ce}_4\text{LiSn}_4$	...	...	...	...	...	...

\*дані авторів робіт [4, 5]

\*\*дані авторів роботи [6]

При порівнянні досліджуваної системи та систем  $\text{PЗМ-Li-}\{\text{Si, Ge, Sn}\}$ , для яких було побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану, то найменшу кількість сполук мають системи  $\text{Er-Li-Si}$ ,  $\text{Gd-Li-Ge}$  та  $\text{Tb-Li-Sn}$  (виявлено існування трьох тернарних сполук). Системи  $\text{Ce-Li-Ge}$  і  $\text{Pr-Li-Ge}$  характеризуються максимальним значенням

потрійних фаз (по 10). Цікавим фактом є також те, що існування жодної сполуки не встановлено лише в системах  $\text{Tm-Li-Si}$  і  $\text{Lu-Li-Si}$ . У табл. 3 наведено дані про потрійні системи  $\text{PЗМ-Li-M}$  ( $M = \text{Si, Ge, Sn}$ ) та кількість багатоконпонентних сполук, які в них утворюються, отримані з наукових публікацій.

**Таблиця 3.** Ступінь дослідженості потрійних систем  $\text{PЗМ-Li-M}$  ( $M = \text{Si, Ge, Sn}$ ) та кількість тернарних сполук, що в них утворюються

M	PЗМ													
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>Системи PЗМ-Li-M</b>														
<b>Si</b>	$\Delta/4$	$\Delta/4$	-1	-2	-1	-1	$\Delta/4$	$\Delta/5$	$\Delta/6$	$\Delta/4$	$\Delta/3$	-/-	-1	-/-
<b>Ge</b>	$\Delta/7$	$\Delta/10$	$\Delta/10$	$\Delta/8$	$\Delta/7$	-2	$\Delta/3$	-3	-3	$\Delta/7$	$\Delta/4$	$\Delta/4$	$\Delta/5$	$\Delta/4$
<b>Sn</b>	-1	$\Delta/4$	-2	-1	-2	$\Delta/5$	-1	$\Delta/3$	-1	-1	-1	-1	-1	-1

$\Delta$  – вивчено фазові рівноваги в системі;

цифра – кількість ІМС;

мінус – дані відсутні

Потрійні системи  $\text{R-Li-Sn}$  подібні за своїми характеристиками та кількістю знайдених сполук до силіційвмісних систем.

В них утворюється невелика кількість потрійних сполук (максимум – 5) та існує область незмішування із бінарних систем

РЗМ–Li. У них постійно реалізується структурний тип  $CeNiSi_2$  (крім систем з Eu та Yb), а в останні роки встановлено існування ряду фаз із структурами типу  $Ce_5Li_2Sn_7$ ,  $YLiSn$ ,  $EuLi_{8,71}Sn_{6,29}$  та  $Eu_5Li_6Sn_9$ . Утворення інших структурних типів не спостерігається.

За температури  $400^\circ C$  в системах  $\{Y, Ce, Eu, Tb\}-Li-Sn$  також встановлено утворення твердих розчинів включення на основі бінарних фаз  $R_5Sn_3$  шляхом введення в октаедричні порожнини вихідної сполуки атомів Літію. Кристалічна структура цих твердих розчинів є впорядкованою і належить до структурного типу  $Hf_5CuSn_3$ . Необхідно зауважити, що всі тернарні сполуки, які синтезовані в системах РЗМ–Li–Sn, кристалізуються у гексагональній та орторомбічній симетрії. Порівняння системи  $Ce-Li-Sn$  із іншими спорідненими системами  $R-Li-Sn$ , в яких утворюється від однієї до п'яти тернарних сполук, свідчить про значний вплив рідкісноземельного металу на характер фазових рівноваг, кількість і структуру утворених фаз.

### Список використаних джерел

1. Стецьків А.О. Дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Y–Li–Sn за температури  $400^\circ C$ . *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія*. 2017, XXI, 72–76.
2. Стецьків А.О., Павлюк В.В. Фазові рівноваги у потрійній системі Eu–Li–Sn за температури  $400^\circ C$ . *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2018, 1(39), 21–25. Doi: 10.24144/2414-0260.2018.1.21-25.
3. Стецьків А., Стецьків І., Павлюк В. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Tb–Li–Sn за температури  $400^\circ C$ . *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2018, 59(1), 21–27. Doi: 10.30970/vch.5901.021.
4. Павлюк В.В., Бодак О.И., Печарский В.К., Сколоздра Р.В., Гладышевский Е.И. Новые тернарные станиды редкоземельных металлов и лития. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* 1989, 25(7), 1145–1148.
5. Makongo J.P.A., Suen N.T., Guo S., Saha S., Greene R., Bobev S. The  $RELi_xSn_2$  ( $RE=La-Nd, Sm$ , and  $Gd$ ;  $0 \leq x < 1$ ) series revisited. Synthesis, crystal chemistry, and magnetic susceptibilities. *J. Solid State Chem.* 2014, 211, 95–105. Doi: 10.1016/j.jssc.2013.12.010.
6. Todorov I.S., Sevov S.C. In search of cyclohexane-like  $Sn_6^{12-}$ : Synthesis of  $Li_2Ln_5Sn_7$  ( $Ln = Ce, Pr, Sm, Eu$ ) with an open-chain heptane-like  $Sn_7^{16-}$  instead. *Inorg. Chem.* 2007, 46(10), 4044–4048. Doi: 10.1021/ic062390h.
7. Todorov I.S., Sevov S.C. Heavy-Metal Aromatic and Conjugated Species: Rings, Oligomers, and Chains of Tin in  $Li_{9-x}EuSn_{6+x}$ ,  $Li_{9-x}CaSn_{6+x}$ ,  $Li_5Ca_7Sn_{11}$ ,  $Li_6Eu_5Sn_9$ ,  $LiMgEu_2Sn_3$ , and  $LiMgSr_2Sn_3$ . *Inorg. Chem.* 2005, 44(15), 5361–5369. Doi: 10.1021/ic050803t.
8. Franceschi E.A., Costa G.A. The phase diagram of the Ce–Sn System up to 50 at. % Sn. *J. Therm. Anal.* 1988, 34(2), 451–456. Doi: 10.1007/BF01913184.
9. Grube G., Meyer E. Electrical Conductivity and Phase Diagram of Binary Alloys. 16. The System Li–Sn. *Z. Elektrochem.* 1934, 40(11), 771–777.
10. Sangster J., Bale C. The Li–Sn (Lithium–Tin) System. *J. Phase Equilib. Diffus.* 1998, 19, 70–75. Doi: 10.1007/s11669-006-5008-6.
11. Blase W., Cordier G. Crystal structure of  $\beta$ -Lithium stannide,  $\beta$ -LiSn. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 1990, 193(3-4), 317–318. Doi: 10.1524/zkri.1990.193.3-4.317.
12. Müller W., Schäfer H. Die Kristallstruktur der Phase LiSn. *Z. Naturforsch. B.* 1973, 28(5-6), 246–248. Doi: 10.1515/znb-1973-5-604.
13. Frank U., Müller W., Schäfer H. Die Struktur der Phase  $Li_5Sn_2$ . *Z. Naturforsch. B.* 1975, 30(1-2), 1–5. Doi: 10.1515/znb-1975-1-202.
14. Frank U., Müller W., Schäfer H. Die Kristallstruktur der Phase  $Li_7Sn_2$ . *Z. Naturforsch. B.* 1975, 30(1-2), 6–9. Doi: 10.1515/znb-1975-1-203.
15. Müller W. Darstellung und Struktur der Phase  $Li_7Sn_3$ . *Z. Naturforsch. B.* 1974, 29(5-6), 304–307. Doi: 10.1515/znb-1974-5-602.
16. Lupu C., Mao J.G., Rabalais J.W., Guloy A.M., Richardson J.W. X-ray and Neutron Diffraction Studies on " $Li_4Sn$ ". *Inorg. Chem.* 2003, 42(12), 3765–3771. Doi: 10.1021/ic026235o.
17. Frank U., Müller W. Darstellung und Struktur der Phase  $Li_{13}Sn_5$  und die strukturelle Verwandtschaft der Phasen in den Systemen Li–Sn und Li–Pb. *Z. Naturforsch. B.* 1975, 30(5-6), 316–322. Doi: 10.1515/znb-1975-5-605.
18. Hansen D.A., Chang L.J. Crystal Structure of  $Li_2Sn_5$ . *Acta Crystallogr. B.* 1969, 25(11), 2392–2395. Doi: 10.1107/S0567740869005760.
19. Weitzer F., Hiebl K., Rogl P. Magnetism and crystal chemistry of cerium stannides. *J. Less-Common Met.* 1991, 175(2), 331–338. Doi: 10.1016/0022-5088(91)90019-Z.
20. Givord F., Lejay P., Muñoz A., Schweizer J. Magnetic structures of Ce-rich compounds  $Ce_5Sn_3$  and  $Ce_5Sn_4$ . *J. Magn. Magn. Mater.* 1992, 116(3), 419–431. Doi: 10.1016/0304-8853(92)90124-7.
21. Borzone G., Borsese A., Ferro R. On the alloying behaviour of cerium with tin. *J. Less-Common Met.* 1982, 85, 195–203. Doi: 10.1016/0022-5088(82)90070-4.

22. Jeitschko W., Parthé E. D<sub>8h</sub> Phases of the Rare Earth Elements with Tin and Lead. *Acta Crystallogr.* 1967, 22(4), 551–555. Doi: 10.1107/S0365110X67001112.
23. McColm I.J., Clark N.J., Mortimer B. Lanthanon-Tin-Carbon systems. The cubic phases Ln<sub>3</sub>Sn and Ln<sub>3</sub>SnC. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1971, 33(1), 49–61. Doi: 10.1016/0022-1902(71)80007-6.
24. Villars P., Calvert L.D. Pearson's Handbook of Crystallography. Data for Intermetallic Phases. Metals Park, OH: *ASM Internat*, 1985. P. 3258.
25. Fornasini M.L., Manfrinetti P., Palenzona A., Dhar S.K. R<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub> (R= La-Nd, Sm): A Family of Intermetallic Compounds with their Own Triclinic Structure. *Z. Naturforsch. B.* 2003, 58(6), 521–527. Doi: 10.1515/znb-2003-0606.
26. Boucherle J.X., Givord F., Lejay P., Schweizer J., Stunault A. Structures of Ce<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub> and Ce<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub>, Two Superstructures of CeSn<sub>3</sub>. *Acta Crystallogr. B.* 1988, 44(4), 377–380. Doi: 10.1107/S0108768188003258.
27. Weitzer F., Hiebl K., Rogl P. Crystal Chemistry and Magnetism of Neodymium Stannides Including Compounds of the Structural Series RE<sub>n</sub>Sn<sub>3n-2</sub>. *J. Solid State Chem.* 1992, 98(2), 291–300. Doi: 10.1016/S0022-4596(05)80237-3.
28. Costa G.A., Canepa F., Olcese G.L. Thermodynamic properties of the CeSn<sub>3</sub> mixed valence compound. *Solid State Commun.* 1982, 44(1), 67–69. Doi: 10.1016/0038-1098(82)90715-3.
29. Schwarzenbach D. Program LATCON: refine lattice parameters. – Lausanne: *University of Lausanne*. 1966.
30. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows. – Berlin: *Federal Institute for Materials Research and Testing*, 1999.
31. Akselrud L.G., Grin Yu.N. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Crystallogr.* 2014, 47(2), 803–805. Doi: 10.1107/S1600576714001058.
32. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, 3.5d version. Saclay, France: *Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS)*. 1998.

Стаття надійшла до редакції: 15.04.2021.

## ISOTHERMAL SECTION OF STATE DIAGRAM Ce–Li–Sn SYSTEM IN THE 30-100 AT. % Sn CONCENTRATION RANGE AT 400°C

<sup>1</sup>Stetskiv A., <sup>2</sup>Pavlyuk V.

<sup>1</sup>*Ivano-Frankivsk National Medical University,  
Galytska Str., 2, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

<sup>2</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

The isothermal cross-section of the phase diagram of the system Ce–Li–Sn based on X-ray phase and local X-ray spectral analyses was constructed at the temperature 400°C in the 30–100 at. % Sn concentration range. The alloys were prepared by arc melting of stoichiometric amounts of the constituent elements, annealed at 400 °C for 480 hours and quenched in cold water.

Flame photometer Flapho-4 was used for the experimental determination of lithium amount. To confirm the phase composition of some system samples energy-dispersive X-ray spectroscopy method (EDX) was used (scanning electron microscope REMMA-102-02).

The calculations and indexing of diffraction powder patterns (diffractometers DRON-2,0 (Fe K $\alpha$ -radiation), STOE STADI P (Cu K $\alpha_1$ -radiation) and URD-6 (Cu K $\alpha$ -radiation)) have been conducted using LATCON and POWDER CELL-2.3 software. Calculations to refine the structure of samples have been carried out by with WinCSD and FullProf 98 programs.

Two new ternary compounds have been synthesized for the first time: Ce<sub>5</sub>Li<sub>6</sub>Sn<sub>9</sub> (structure type Eu<sub>5</sub>Li<sub>6</sub>Sn<sub>9</sub>, Pearson symbol *oS80*, space group *Cmcm*, *a* = 0,4852(1), *b* = 2,8961(4), *c* = 1,5009(2) nm) and ~Ce<sub>4</sub>LiSn<sub>4</sub> (unknown structure). The existence of the ternary compounds CeLiSn<sub>2</sub> (structural type CeNiSi<sub>2</sub>), Ce<sub>5</sub>Li<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub> (own structure type) and fifteen binary phases was confirmed. The existence of the limited solid solution of inclusion Ce<sub>5</sub>Li<sub>x</sub>Sn<sub>3</sub> (0 ≤ *x* ≤ 0,5) based on the Ce<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> binary compound

has been detected. The ultimate composition of this solid solution is  $\text{Ce}_5\text{Li}_{0.5}\text{Sn}_3$  (structure type  $\text{Hf}_5\text{CuSn}_3$ , Pearson symbol  $hP18$ , space group  $P6_3/mcm$ ,  $a = 0,88206(2)$ ,  $c = 0,67802(1)$  nm).

The existence of the binary and ternary phases  $\text{CeSn}_3$ ,  $\text{Ce}_5\text{Sn}_3$ ,  $\text{Ce}_5\text{Sn}_4$ ,  $\text{Ce}_{11}\text{Sn}_{10}$ ,  $\text{Ce}_3\text{Sn}_5$ ,  $\text{Ce}_3\text{Sn}_7$ ,  $\text{Ce}_2\text{Sn}_5$ ,  $\text{Ce}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ ,  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ ,  $\text{Li}_5\text{Sn}_2$ ,  $\text{Li}_7\text{Sn}_3$ ,  $\text{LiSn}$ ,  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$ ,  $\text{CeLiSn}_2$ ,  $\text{Ce}_5\text{Li}_2\text{Sn}_7$  was confirmed.

The characteristics of phase interactions in the Ce–Li–Sn as well as related ternary systems with rare earth metals, Lithium, Silicon, Germanium and Tin have been analysed.

**Keywords:** Cerium; Lithium; Tin; phase equilibria; intermetallic compounds; synthesis; crystal structure; solid solution.

### References

1. Stetskiy A.O. Interaction of the components in the Y–Li–Sn ternary system at 400 °C. *Herald of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University Series Chemistry*. 2017, XXI, 72–76 (in Ukr.).
2. Stetskiy A.O., Pavlyuk V.V. Phase equilibria in the ternary system Eu–Li–Sn at 400°C. *Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. (Series Chemistry)*. 2018, 1(39), 21–25. Doi: 10.24144/2414-0260.2018.1.21-25 (in Ukr.).
3. Stetskiy A., Stetskiy I., Pavlyuk V. Isothermal section of the phase diagram of the Tb–Li–Sn system at 400°C. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018, 59(1), 21–27. Doi: 10.30970/vch.5901.021 (in Ukr.).
4. Pavlyuk V.V., Bodak O.I., Pecharskii V.K., Skolozdra R.V., Gladyshevskii E.I. Novye ternarye stannidy redkozemel'nykh metallov i litiya. *Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater.* 1989, 25(7), 1145–1148 (in Russ.).
5. Makongo J.P.A., Suen N.T., Guo S., Saha S., Greene R., Bobev S. The  $\text{RELi}_x\text{Sn}_2$  (RE=La–Nd, Sm, and Gd;  $0 \leq x < 1$ ) series revisited. Synthesis, crystal chemistry, and magnetic susceptibilities. *J. Solid State Chem.* 2014, 211, 95–105. Doi: 10.1016/j.jssc.2013.12.010.
6. Todorov I.S., Sevov S.C. In search of cyclohexane-like  $\text{Sn}_6^{12-}$ : Synthesis of  $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{Sn}_7$  (Ln = Ce, Pr, Sm, Eu) with an open-chain heptane-like  $\text{Sn}_7^{16-}$  instead. *Inorg. Chem.* 2007, 46(10), 4044–4048. Doi: 10.1021/ic062390h.
7. Todorov I.S., Sevov S.C. Heavy-Metal Aromatic and Conjugated Species: Rings, Oligomers, and Chains of Tin in  $\text{Li}_{9-x}\text{EuSn}_{6+x}$ ,  $\text{Li}_{9-x}\text{CaSn}_{6+x}$ ,  $\text{Li}_5\text{Ca}_7\text{Sn}_{11}$ ,  $\text{Li}_6\text{Eu}_5\text{Sn}_9$ ,  $\text{LiMgEu}_2\text{Sn}_3$ , and  $\text{LiMgSr}_2\text{Sn}_3$ . *Inorg. Chem.* 2005, 44(15), 5361–5369. Doi: 10.1021/ic050803t.
8. Franceschi E.A., Costa G.A. The phase diagram of the Ce–Sn System up to 50 at. % Sn. *J. Therm. Anal.* 1988, 34(2), 451–456. Doi: 10.1007/BF01913184.
9. Grube G., Meyer E. Electrical Conductivity and Phase Diagram of Binary Alloys. 16. The System Li–Sn. *Z. Elektrochem.* 1934, 40(11), 771–777.
10. Sangster J., Bale C. The Li–Sn (Lithium–Tin) System. *J. Phase Equilib. Diffus.* 1998, 19, 70–75. Doi: 10.1007/s11669-006-5008-6.
11. Blase W., Cordier G. Crystal structure of  $\beta$ -Lithium stannide,  $\beta$ -LiSn. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 1990, 193(3-4), 317–318. Doi: 10.1524/zkri.1990.193.3-4.317.
12. Müller W., Schäfer H. Die Kristallstruktur der Phase LiSn. *Z. Naturforsch. B.* 1973, 28(5-6), 246–248. Doi: 10.1515/znb-1973-5-604.
13. Frank U., Müller W., Schäfer H. Die Struktur der Phase  $\text{Li}_5\text{Sn}_2$ . *Z. Naturforsch. B.* 1975, 30(1-2), 1–5. Doi: 10.1515/znb-1975-1-202.
14. Frank U., Müller W., Schäfer H. Die Kristallstruktur der Phase  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ . *Z. Naturforsch. B.* 1975, 30(1-2), 6–9. Doi: 10.1515/znb-1975-1-203.
15. Müller W. Darstellung und Struktur der Phase  $\text{Li}_7\text{Sn}_3$ . *Z. Naturforsch. B.* 1974, 29(5-6), 304–307. Doi: 10.1515/znb-1974-5-602.
16. Lupu C., Mao J.G., Rabalais J.W., Guloy A.M., Richardson J.W. X-ray and Neutron Diffraction Studies on "Li<sub>4.4</sub>Sn". *Inorg. Chem.* 2003, 42(12), 3765–3771. Doi: 10.1021/ic026235o.
17. Frank U., Müller W. Darstellung und Struktur der Phase  $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$  und die strukturelle Verwandtschaft der Phasen in den Systemen Li–Sn und Li–Pb. *Z. Naturforsch. B.* 1975, 30(5-6), 316–322. Doi: 10.1515/znb-1975-5-605.
18. Hansen D.A., Chang L.J. Crystal Structure of  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$ . *Acta Crystallogr. B.* 1969, 25(11), 2392–2395. Doi: 10.1107/S0567740869005760.
19. Weitzer F., Hiebl K., Rogl P. Magnetism and crystal chemistry of cerium stannides. *J. Less-Common Met.* 1991, 175(2), 331–338. Doi: 10.1016/0022-5088(91)90019-Z.
20. Givord F., Lejay P., Muñoz A., Schweizer J. Magnetic structures of Ce-rich compounds  $\text{Ce}_5\text{Sn}_3$  and  $\text{Ce}_5\text{Sn}_4$ . *J. Magn. Magn. Mater.* 1992, 116(3), 419–431. Doi: 10.1016/0304-8853(92)90124-7.
21. Borzone G., Borsese A., Ferro R. On the alloying behaviour of cerium with tin. *J. Less-Common Met.* 1982, 85, 195–203. Doi: 10.1016/0022-5088(82)90070-4.

22. Jeitschko W., Parthé E. D<sub>8h</sub> Phases of the Rare Earth Elements with Tin and Lead. *Acta Crystallogr.* 1967, 22(4), 551–555. Doi: 10.1107/S0365110X67001112.
23. McColm I.J., Clark N.J., Mortimer B. Lanthanon-Tin-Carbon systems. The cubic phases Ln<sub>3</sub>Sn and Ln<sub>3</sub>SnC. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1971, 33(1), 49–61. Doi: 10.1016/0022-1902(71)80007-6.
24. Villars P., Calvert L.D. Pearson's Handbook of Crystallography. Data for Intermetallic Phases. Metals Park, OH: ASM Internat, 1985. P. 3258.
25. Fornasini M.L., Manfrinetti P., Palenzona A., Dhar S.K. R<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub> (R= La-Nd, Sm): A Family of Intermetallic Compounds with their Own Triclinic Structure. *Z. Naturforsch. B.* 2003, 58(6), 521–527. Doi: 10.1515/znb-2003-0606.
26. Boucherle J.X., Givord F., Lejay P., Schweizer J., Stunault A. Structures of Ce<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub> and Ce<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub>, Two Superstructures of CeSn<sub>3</sub>. *Acta Crystallogr. B.* 1988, 44(4), 377–380. Doi: 10.1107/S0108768188003258.
27. Weitzer F., Hiebl K., Rogl P. Crystal Chemistry and Magnetism of Neodymium Stannides Including Compounds of the Structural Series RE<sub>m</sub>Sn<sub>3m-2</sub>. *J. Solid State Chem.* 1992, 98(2), 291–300. Doi: 10.1016/S0022-4596(05)80237-3.
28. Costa G.A., Canepa F., Olcese G.L. Thermodynamic properties of the CeSn<sub>3</sub> mixed valence compound. *Solid State Commun.* 1982, 44(1), 67–69. Doi: 10.1016/0038-1098(82)90715-3.
29. Schwarzenbach D. Program LATCON: refine lattice parameters. – Lausanne: University of Lausanne. 1966.
30. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows. – Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing. 1999.
31. Akselrud L.G., Grin Yu.N. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Crystallogr.* 2014, 47(2), 803–805. Doi: 10.1107/S1600576714001058.
32. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, 3.5d version. Saclay, France: Laboratoire Léon Brillouin (CEA–CNRS). 1998.