

УДК 548.736.4

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

## ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ Eu-Li-Sn ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 400°C

<sup>1</sup>Івано-Франківський національний медичний університет,  
вул. Галицька, 2, 76018 Івано-Франківськ, Україна, e-mail: andrijstetskiy69@gmail.com<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Вивчення потрійних систем з лужними металами становить дедалі більший інтерес, оскільки в них утворюються сполуки з цікавими кристалохімічними особливостями. Системи за участю рідкісноземельних металів, р-елементів IV групи (Si, Ge, Sn) та лужних металів залишаються маловивченими. На сьогодні синтезовано ряд силіцидів, германідів та станідів лужних та рідкісноземельних металів, які характеризуються цілим комплексом корисних фізико-хімічних властивостей. Проте систематичне дослідження ізотермічних перерізів діаграм стану потрійних систем складу РЗМ-Li-Sn при певних температурах не проводилося. У них синтезувалися лише окремі зразки з метою пошуку інтерметалічних сполук певних стехіометричних складів і дослідження їх властивостей [1-5].

Метою даної роботи є вивчення взаємодії компонентів у системі Eu-Li-Sn в концентраційному інтервалі 30-100 ат. % Sn за температури 400°C, побудова ізотермічного перерізу діаграми стану та визначення кристалічної структури нових тернарних сполук, що утворюються в ній.

Подвійні системи Eu-Sn [6] та Li-Sn [7] вивчені достатньо добре. Для них побудовані діаграми стану та визначено кристалічні структури сполук. Кристалографічні характеристики подвійних фаз цих систем наведено в табл. 1 (тут і далі СТ – структурний тип, СП – символ Пірсона, ПГ – просторова група).

Для дослідження було виготовлено 39 подвійних і потрійних сплавів. Зразки масою 1 г синтезували методом електродугового плавлення шихти з компактних металів високої чистоти (Eu з вмістом основного компоненту не менше 0,998 мас. частки, Li –

0,9996 мас. частки, Sn – 0,9999 мас. частки). Приготовлену шихту із наважок чистих компонентів плавили в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону (99,998 об'ємних % Ar) під тиском 1,0 атм. Як гетер використовували губчастий титан. Втрати під час плавлення не перевищували 1 мас. % для кожного сплаву, тому склад сплавів приймали таким, що дорівнює складу шихти. Одержані зразки відпалювали у вакуумованих кварцевих ампулах при температурі 400°C впродовж 480 годин. Відпалені сплави гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул.

Фазовий 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) при кімнатній температурі. Щоб запобігти текстуруванню, зразки наносилися на поверхню кварцової кювети у вигляді пасти з порошку сплаву, розтертого в індиферентній олії. Для усунення інструментальних помилок, що впливають на точність вимірів кутів відбиття на дифрактограмі, в досліджуваний сплав вводився внутрішній стандарт – порошок Силіцію ( $a_{Si} = 0,543107$  нм).

Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм проводилися з використанням програм LATCON [17] (уточнення періодів ґратки) і POWDER CELL-2.3 [18] (розрахунок теоретичних дифрактограм). Розрахунки для уточнення

структури зразків проводились за допомогою програм WinCSD [19] та FullProf 98 [20]. Для з'ясування та підтвердження фазового складу деяких зразків системи застосовували метод

енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом РЕММА-102-02.

**Таблиця 1.** Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Eu-Sn та Li-Sn

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм			Літ-ра
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
EuSn <sub>3</sub>	AuCu <sub>3</sub>	cP4	<i>Pm-3m</i>	0,4745	-	-	[6]
Eu <sub>3</sub> Sn <sub>5</sub>	Pu <sub>3</sub> Pd <sub>5</sub>	oS32	<i>Cmcm</i>	1,0440	0,8431	1,0640	[6]
EuSn	CrB	oS8	<i>Cmcm</i>	0,4976	1,190	0,4456	[8]
Eu <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub>	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	tI32	<i>I4/mcm</i>	1,3122	-	0,6048	[6]
Eu <sub>2</sub> Sn	Co <sub>2</sub> Si	oP12	<i>Pnma</i>	0,7857	0,5390	0,9910	[6]
LiSn	LiGe	tI24	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	0,4387	-	2,5511	[9]
LiSn	LiSn	mP6	<i>P12/m1</i>	0,517	0,774	0,318 $\gamma = 104,5^\circ$	[10]
Li <sub>5</sub> Sn <sub>2</sub>	Li <sub>5</sub> Sn <sub>2</sub>	hR21	<i>R3mh</i>	0,474	-	1,983	[11]
Li <sub>7</sub> Sn <sub>2</sub>	Li <sub>7</sub> Ge <sub>2</sub>	oS36	<i>Cmmm</i>	0,980	1,380	0,475	[12]
Li <sub>7</sub> Sn <sub>3</sub>	Li <sub>7</sub> Sn <sub>3</sub>	mP20	<i>P112<sub>1</sub>/m</i>	0,945	0,856	0,472 $\gamma = 105,9^\circ$	[13]
Li <sub>17</sub> Sn <sub>4</sub>	Li <sub>17</sub> Pb <sub>4</sub>	cF420	<i>F43m</i>	1,9691	-	-	[14]
Li <sub>13</sub> Sn <sub>5</sub>	Li <sub>13</sub> Sn <sub>5</sub>	hP18	<i>P3m1</i>	0,470	-	1,712	[15]
Li <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub>	Mn <sub>2</sub> Hg <sub>5</sub>	tP14	<i>P4/mbm</i>	1,0274	-	0,3125	[16]

Оскільки Літій неможливо визначити за допомогою рентгенівських спектральних мікроаналізаторів, то його вміст у сплавах встановлювали за допомогою методу полуменеві 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 фотометру Flapho-4, використовуючи інтерференційний фільтр (671 нм). Вимірне значення вмісту Літію у виготовленому розчині вимірювалося в мг/л, що дозволяло здійснити перерахунок у атомні або масові відсотки лужного металу у сплаві.

Фазові рівноваги в потрійній системі Eu-Li-Sn за температури 400°C було досліджено методами рентгенофазового аналізу та мікроаналізу поверхні в концентраційному інтервалі 30-100 ат. % Sn. Ізотермічний переріз діаграми стану цієї системи представлено на рис. 1.

При температурі відпау у потрійній системі було підтверджено існування бінарних фаз подвійних систем Eu-Sn та Li-

Sn, а також потрійних фаз:  $\tau_2$  – Eu<sub>5</sub>Li<sub>6</sub>Sn<sub>9</sub>,  $\tau_3$  – Eu<sub>5</sub>Li<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub> та  $\tau_5$  – EuLi<sub>8,71</sub>Sn<sub>6,29</sub>, структура яких встановлена та описана в публікаціях [3, 4]. Окрім них, в системі знайдено дві нових тернарних сполуки  $\tau_1$  – EuLiSn<sub>2</sub> та  $\tau_4$  – Eu<sub>4</sub>LiSn<sub>4</sub>. Проведені дослідження показують, що фаза  $\tau_1$  належить до структурного типу CeNiSi<sub>2</sub>, а кристалічна структура другої фази  $\tau_4$  – Eu<sub>4</sub>LiSn<sub>4</sub> на даний момент не встановлена через важкість отримання якісного монокристалу або хоча б однофазного зразку.

При температурі 400°C в системі також встановлено існування твердого розчину включення на основі бінарної фази Eu<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> за рахунок введення атомів Літію в октаедричні порожнини вихідної сполуки. Досліджений твердий розчин Eu<sub>5</sub>Li<sub>x</sub>Sn<sub>3</sub> має область гомогенності, що простягається до  $x = 0,6$ . Граничний склад цього розчину є впорядкованим і належить до структурного типу Hf<sub>5</sub>CuSn<sub>3</sub> [23]. Кристалографічні характеристики фаз, які існують в системі Eu-Li-Sn за температури 400°C, приведено в табл. 2.

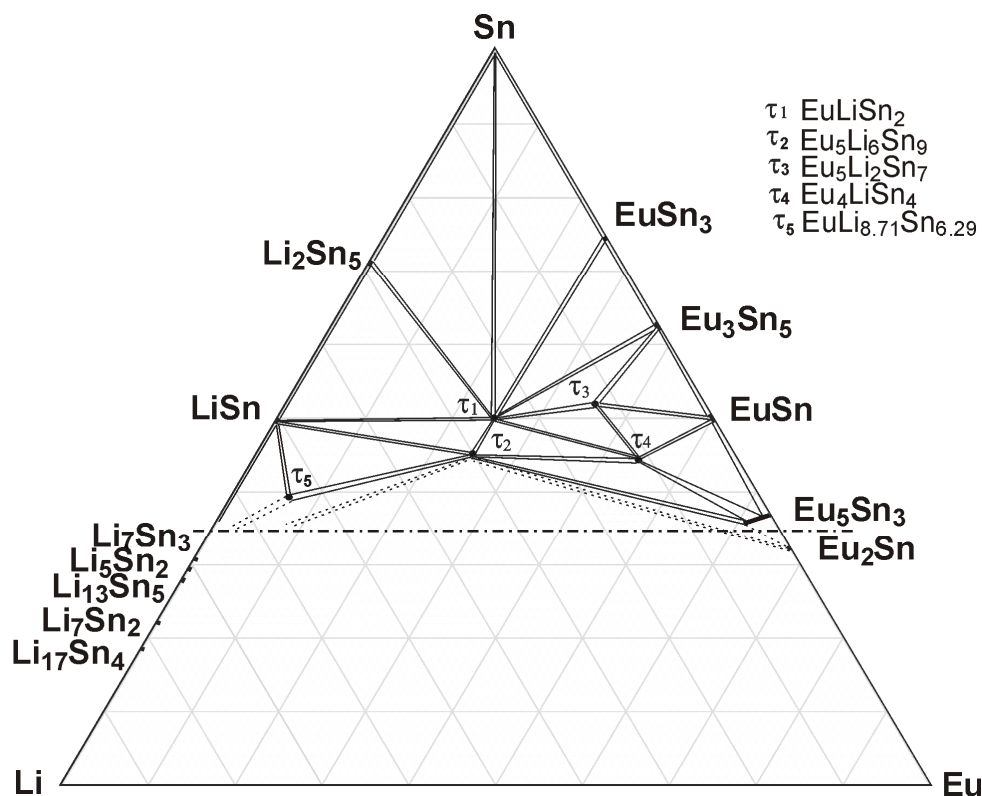


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Eu-Li-Sn при 400°C.

Таблиця 2. Кристалографічні характеристики сполук системи Eu-Li-Sn

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Eu <sub>5</sub> Li <sub>x</sub> Sn <sub>3</sub> ( <i>x</i> = 0-0,6)	Hf <sub>5</sub> CuSn <sub>3</sub>	hP18	<i>P6<sub>3</sub>/mcm</i>	0,88134(3)	0,88134(3)	0,67785(2)
EuLiSn <sub>2</sub>	CeNiSi <sub>2</sub>	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	0,4439(1)	1,8055(3)	0,4519(1)
Eu <sub>5</sub> Li <sub>6</sub> Sn <sub>9</sub>	Eu <sub>5</sub> Li <sub>6</sub> Sn <sub>9</sub>	<i>oS80</i>	<i>Cmcm</i>	0,4831(2) 0,4827(1)*	2,8953(3) 2,8948(1)*	1,5010(2) 1,5006(1)*
Eu <sub>5</sub> Li <sub>2</sub> Sn <sub>7</sub>	Ce <sub>5</sub> Li <sub>2</sub> Sn <sub>7</sub>	<i>oP56</i>	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	0,61681(3) 0,6165(1)**	1,35597(3) 1,3562(2)**	1,71342(4) 1,7128(1)**
Eu <sub>4</sub> LiSn <sub>4</sub>	...	...	...	...	...	...
EuLi <sub>8,71</sub> Sn <sub>6,29</sub>	EuLi <sub>8,71</sub> Sn <sub>6,29</sub>	<i>oS64</i>	<i>Cmcm</i>	0,4727(3) 0,4723(1)**	2,7129(2) 2,7125(1)**	1,1441(3) 1,1435(1)**

\*дані авторів роботи [3]

\*\*дані авторів роботи [4]

Перші повідомлення про побудову ізотермічних перерізів діаграм стану наведено у роботі [21]. У табл. 3 представлено літературні дані про потрійні системи РЗМ-Li-Sn та кількість сполук, які в них утворюються.

За характером взаємодії досліджувана система Eu-Li-Sn є подібною до раніше вивчених систем із Силіцієм. Вони характеризуються утворенням невеликої

кількості потрійних сполук (максимум – 6) і областями незмішування із бінарних систем РЗМ-Li. Всі системи характеризуються утворенням тернарних сполук лише точкового складу. Проте, на відміну від силіційвмісних систем, які не містять твердих розчинів на основі бінарних та тернарних сполук, у системах складу R-Li-Sn спостерігається утворення цілого ряду твердих розчинів включення на основі фаз R<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>. При

дослідженні потрійних систем Y-Li-Sn, Ce-Li-Sn та Tb-Li-Sn інтервалі 30-100 ат. % Sn [21] встановлено існування твердих розчинів

наступних складів:  $Y_5Li_xSn_3$  ( $x = 0-1,0$ ),  $Ce_5Li_xSn_3$  ( $x = 0-0,5$ ) та  $Tb_5Li_xSn_3$  ( $x = 0-1,0$ ).

**Таблиця 3.** Характеристика потрійних систем складу РЗМ-Li-Sn

Система	Наявність ізотермічного перерізу, температура відпалу	Кількість сполук	Література
Y-Li-Sn	+, 400°C	4	[21, 22]
La-Li-Sn	-	2	[1, 21]
Ce-Li-Sn	+, 400°C	5	[1, 2, 3, 21]
Pr-Li-Sn	-	2	[1, 4]
Nd-Li-Sn	-	1	[1]
Sm-Li-Sn	-	2	[1, 2, 4]
Eu-Li-Sn	+, 400°C	6	[3, 4, 21]
Gd-Li-Sn	-	2	[1, 21]
Tb-Li-Sn	+, 400°C	4	[1, 21]
Dy-Li-Sn	-	1	[1]
Ho-Li-Sn	-	1	[1]
Er-Li-Sn	-	1	[1]
Tm-Li-Sn	-	1	[1]
Yb-Li-Sn	-	-	-
Lu-Li-Sn	-	1	[1]

Спільною характеристикою порівнювальних систем є наявність сполук, що кристалізуються в структурному типі  $CeNiSi_2$ . Інші структурні типи зустрічаються максимум у чотирьох системах ( $Ce_5Li_2Sn_7$ ,  $Hf_5CuSn_3$ ). Необхідно зауважити, що більшість фаз, які синтезовані в системах РЗМ-Li-Sn, кристалізуються у гексагональній і ромбічній симетрії.

Одержані тернарні сполуки можна використовувати як вихідні компоненти для синтезу тетрарних фаз, так і твердих розчинів заміщення на основі потрійних фаз шляхом заміщення атомів Літію атомами *d*-металу (Co, Ni, Cu або Zn). Зокрема, в роботі [21] встановлено існування обмежених твердих розчинів складів  $TmLi_{1-x}Co_xSn_2$ ,  $LaLi_{1-x}Ni_xSn_2$ ,  $TbLi_{1-x}Ni_xSn_2$ ,  $DyLi_{1-x}Ni_xSn_2$ ,  $HoLi_{1-x}Ni_xSn_2$ ,  $ErLi_{1-x}Ni_xSn_2$  та  $TmLi_{1-x}Ni_xSn_2$ .

#### Список використаних джерел

1. Павлюк В.В., Печарский В.К., Бодак О.И., Сколоздра Р.В., Гладышевский Е.И. Новые тернарные станиды редкоземельных металлов и лития. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы.* 1989, 25(7), 1145–1148.
2. 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. of Solid State Chemistry.* 2014, 211, 95–105.

3. 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, 5361–5369.
4. 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, 4044–4048.
5. Stetskiv A., Tarasiuk I., Misztal R., Pavlyuk V. Pentaterybium lithium tristannide  $Tb_5LiSn_3$ . // *Acta Crystallographica.* 2011. E67, i61.
6. Palenzona A., Manfrinetti P., Fornasini M.L. The phase diagram of the Eu–Sn system. *J. Alloys Compd.* 1998, 280, 211–214
7. Grube G., Meyer E. Electrical Conductivity and Phase Diagram of Binary Alloys. 16. The System Li-Sn. *J. Electrochemie.* 1934, 40, 771–777.
8. Merlo F., Fornasini M.L. CrB-type equiatomic compounds of europium, ytterbium and alkaline-earth metals with Si, Ge, Sn, Pb. *J. Less-Common Met.* 1967, 13, 603–610.
9. Blase W., Cordier G. Crystal structure of  $\beta$ -Lithium stannide,  $\beta$ -LiSn. *Z. Kristallogr.* 1990, 193, 317–318.
10. Müller W., Schäfer H. Die Kristallstruktur der Phase LiSn. *Z. Naturforsch. B.* 1973, 28, 246–248.
11. Frank U., Müller W., Schäfer H. Die Struktur der Phase  $Li_5Sn_2$ . *Z. Naturforsch. B.* 1975, 30, 1–5.

12. Frank U., Müller W., Schäfer H. Die Kristallstruktur der Phase  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ . *Z. Naturforsch. B.* 1975, 30, 6–9.
13. Müller W. Darstellung und Struktur der Phase  $\text{Li}_7\text{Sn}_3$ . *Z. Naturforsch. B.* 1974, 29, 304–307.
14. Lupu C., Mao J.G., Rabalais J.W., Guloy A.M., Richardson J.W. X-ray and Neutron Diffraction Studies on " $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ ". *Inorg. Chem.* 2003, 42, 3765–3771.
15. 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, 316–322.
16. Hansen D.A., Chang L.J. Crystal Structure of  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$ . *Acta Crystallogr. B.* 1969, 25(11), 2392–2395.
17. Schwarzenbach D. Program LATCON: refine lattice parameters.- Lausanne: *University of Lausanne*, 1966.
18. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows.- Berlin: *Federal Institute for Materials Research and Testing*, 1999.
19. Akselrud L.G., Grin Yu.N. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Fppl Crystallogr.* 2014, 47, 803–805.
20. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d; Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS): *Saclay, France*, 1998.
21. Стецьків А.О. Структурна хімія силіцидів, германідів та станидів лужних та рідкісноземельних металів: *Автореф. дис. ... д-ра хім. наук. Львів*, 2017.
22. Steinberg G., Schuster H.U.  $\text{YLiSn}$  - eine ternäre Verbindung mit verzerrtem Li-Sn-Wurtzgerüst. *Z. Naturforsch.* 1979, 34B, 1237–1239.

Стаття надійшла до редакції: 16.03.2018.

## PHASE EQUILIBRIA IN THE TERNARY SYSTEM Eu-Li-Sn AT 400°C

A. Stetskiv, V. Pavlyuk

The isothermal cross-section of the phase diagram of the system Eu-Li-Sn based on X-ray phase and local X-ray spectral analyses was constructed at the temperature 400°C in the range 30-100 at. % Sn. 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.

The calculations and indexing powder diffraction were conducted using software LATCON and POWDER CELL-2.3. Calculations to refine the structure of the samples were carried out by means of programs CSD and 98 FullProf.

Two new ternary compounds have been synthesized for the first time:  $\text{EuLiSn}_2$  (structural type  $\text{CeNiSi}_2$ , Pearson symbol *oSI6*, space group *Cmcm*,  $a = 0,4439(1)$ ,  $b = 1,8055(3)$ ,  $c = 0,4519(1)$  nm) and  $\sim\text{Eu}_4\text{LiSn}_4$  (unknown structure). The existence of the ternary compounds  $\text{Eu}_5\text{Li}_6\text{Sn}_9$ ,  $\text{Eu}_5\text{Li}_2\text{Sn}_7$ , and  $\text{EuLi}_{8,71}\text{Sn}_{6,29}$  and twelve binary phases was confirmed.

Existence of the limited solid solution of inclusion based on the  $\text{Eu}_5\text{Sn}_3$  binary compound  $\text{Eu}_5\text{Li}_x\text{Sn}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ) has been detected. Ultimate composition of this solid solution is  $\text{Eu}_5\text{Li}_{0,6}\text{Sn}_3$  (structural type  $\text{Hf}_5\text{CuSn}_3$ , Pearson symbol *hPI8*, space group *P6<sub>3</sub>/mcm*,  $a = 0,88134(3)$ ,  $c = 0,67785(2)$  nm). All these compounds have been refined using powder X-ray diffraction data (diffractometers DRON-2,0 (Fe  $K\alpha$ - radiation), STOE STADI P (Cu  $K\alpha_1$ -radiation) and URD-6 (Cu  $K\alpha$ -radiation)).

The characteristics of phase interactions in the Eu-Li-Sn as well as related systems with rare earth metals, Lithium and Tin have been analysed.

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