

УДК 546:548

*В.М. Михалічко^а, Л.О. Федина^б, А.О. Федорчук^в, М.Ф. Федина^г***КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА НОВОГО ТЕРНАРНОГО ДИСИЛІЦИДУ ПЛАТИНИ ТА ЕРБІЮ**^а Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна^б Львівський інститут економіки і туризму, м. Львів, Україна^в Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького, м. Львів, Україна^г Національний лісотехнічний університет України, м. Львів, Україна

Рентгенівським дифракційним методом порошку досліджено кристалічну структуру тернарної сполуки ErPtSi_2 (дифрактометр HZG-4a, CuK_α -випромінювання, структурний тип YrGe_2 , символ Пірсона (СП) $oI32$, просторова група (ПГ) $Immm$, $a=4,19395(6)$ Å, $b=8,41465(13)$ Å, $c=15,85404(19)$ Å, $R_B=0,0639$, $R_p=0,0424$, $\chi^2=1,11$). Інтерметалід ErPtSi_2 є першим представником структурного типу YrGe_2 в системах R-Pt-Si . Проаналізовано кристалічні структури тернарних сполук у потрійній системі Er-Pt-Si та встановлено структурні взаємозв'язки між ними згідно із систематикою структур за найближчим координаційним оточенням навколо найменш електронегативних атомів ербію. В системі утворюються сполуки з двома основними типами найближчого координаційного оточення – похідні від гексагональної та пентагональної призми з різною кількістю додаткових атомів. Ці поліедри для різних структур тернарних силіцидів ербію існують як поодинокі, так і в комбінації між собою та кубооктаедрами. Таке відносно невелике координаційне оточення атомів рідкісноземельного металу пояснюється структурним проявом бінарної сполуки ErPt_3 . Координаційними многогранниками атомів меншого розміру є тригональні призми з різною кількістю додаткових атомів чи кубооктаедри.

Ключові слова: рідкісноземельний метал, кремній, платина, ербій, тернарна сполука, кристалічна структура, структурний тип.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-137-4-84-88

Вступ

Систематично потрійну систему Er-Pt-Si досі не вивчали. У літературі зустрічаються відомості про окремі тернарні силіциди платини та ербію ($\text{Er}_3\text{Pt}_{23}\text{Si}_{11}$ (структурний тип $\text{Ce}_3\text{Pt}_{23}\text{Si}_{11}$), ErPt_2Si_2 (структурний тип CaBe_2Ge_2), ErPt_2Si_2 (структурний тип CeGa_2Al_2), $\text{Er}_9\text{Pt}_{25,35}\text{Si}_{7,65}$ (структурний тип $\text{Tb}_9\text{Pt}_{25,35}\text{Si}_{7,65}$), $\text{Er}_9\text{Pt}_{24,85}\text{Si}_8$ (власний структурний тип), ErPt_2Si (структурний тип YPd_2Si), ErPtSi (структурний тип TiNiSi)), для яких проведено структурні дослідження та вивчалися фізичні властивості [1–5]. Для сполуки ErPt_2Si_2 автори [2] спостерігали початок слабого антиферромагнітного впорядкування при температурі Кюрі менше 3 К. Для тернарних сполук $\text{R}_3\text{Pt}_{23}\text{Si}_{11}$ [5] встановили ферромагнітне впорядкування нижче 3,39(5) К та кубічну криста-

лічну решітку зі структурою типу $\text{Ce}_3\text{Pt}_{23}\text{Si}_{11}$. Всі знайдені тернарні сполуки утворюються в частині системи з невеликим вмістом ербію (до 0,33 ат. частки Er).

Методика експерименту

Зразки масою 1 г виплавляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону. Зразки переплавляли декілька разів для досягнення їхньої однорідності. Вихідні компоненти шихти зважували на електронних вагах RADWAG (WPS 60/C/2) з точністю до 0,001 г. Перед зважуванням поверхню рідкісноземельних металів очищали від оксидів механічним способом. Для наважок використовували метали високої чистоти: ербій (99,83 мас.% Er), платину (99,99 мас.% Pt) та кремній (99,99 мас.%

Si). Гетером слугував губчастий титан. Склад сплавів контролювали порівнянням маси шихти та виготовлених зразків: при відхиленні маси більше 1 мас.% зразки виготовляли повторно. Сплави гомогенізували при 1070 К протягом 750 год у вакуумованих кварцових ампулах у муфельних електрод печах VULCAN A-550 з автоматичним регулюванням температури з точністю $\pm 5^\circ\text{C}$. Температуру відпалу вибирали згідно з літературними даними для відомих тернарних сполук та, враховуючи діаграми стану для подвійних систем Er–Pt, Er–Si та Pt–Si. Зразки після відпалу гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул.

Рентгенівський фазовий аналіз виконували за дифрактограмами порошку, отриманими на дифрактометрі ДРОН-2М (FeK $_{\alpha}$ -випромінювання, $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, крок сканування $0,05^\circ$, час сканування в точці 10 с). Порошкові дані для уточнення структурних параметрів отримали на автоматичному порошковому дифрактометрі HZG-4a, CuK $_{\alpha}$ -випромінювання в інтервалі $2\theta = 8-120^\circ$ із кроком сканування $0,02^\circ \theta/2\theta$ та експозицією в точці 11 с.

Профільні і структурні параметри уточнювали методом Рітвельда: порівнянням теоретично розрахованих профілів дифрактограм з експериментальними. Усі розрахунки проводили з використанням комплексу програм FullProf Suite [6].

Результати досліджень

Рентгенографічно досліджено сім сплавів у частині системи з приблизним вмістом ербію 20–25 ат.%. Отримано однофазний зразок складу Er $_{25}$ Pt $_{25}$ Si $_{50}$, масив дифракційних даних якого був використаний для повного вивчення кристалічної структури сполуки ErPtSi $_2$. Тернарний силіцид ErPtSi $_2$ нами одержано вперше.

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних та результати уточнення структури сполуки ErPtSi $_2$ наведено в табл. 1 та на рис. 1, а координати та ізотропні параметри коливання атомів – у табл. 2, міжатомні віддалі та координаційні числа атомів – в табл. 3. Скорочення міжатомних віддалей є у межах, що допустимі для інтерметалічних сполук. Найбільше скорочення спостерігається між атомами кремнію (Si1–Si1 11,5%, Si2–Si2 8,25%), платини та кремнію (Pt–Si3 9,29%, Pt–Si2 4,16%) і може свідчити про часткову локалізацію електронної густини та частку ковалентного зв'язку.

Координаційними многогранниками атомів Er у структурі сполуки ErPtSi $_2$ є 19-вершинники (гексагональні призми з сімома додатковими атомами та пентагональні призми з дев'ятьма

Таблиця 1
Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення структури сполуки ErPtSi $_2$

Склад зразка	Er $_{25}$ Pt $_{25}$ Si $_{50}$
Вміст фази, мас.%	100
Склад сполуки	ErPtSi $_2$
Дифрактометр	HZG-4a
Випромінювання	Cu K $_{\alpha}$
Структурний тип	YIrGe $_2$
Символ Пірсона, просторова група	<i>oI32</i> , <i>Immm</i>
Параметри комірки: a, Å	4,19395(6)
b, Å	8,41465(13)
c, Å	15,85404(19)
Об'єм комірки V , Å 3	559,499(14)
Густина D_x , г·см $^{-3}$	9,937
Параметр текстури G , [напрям]	0,859(16), [001]
Інтервал 2θ , $^\circ$ / крок, $^\circ$ / час сканування, с	8–120 / 0,02 / 11
Параметри ширини піків: U	0,0517(3)
V	-0,048(3)
W	0,0226(8)
Параметр змішування η	0,9811(11)
Параметри асиметрії піків: P $_1$	0,071(2)
P $_2$	0,016(10)
Фактори розбіжності: R $_B$	0,0639
R $_F$	0,0688
R $_p$	0,0424
R $_{wp}$	0,0526
χ^2	1,11
Кількість уточнених параметрів	26

Таблиця 2
Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки ErPtSi $_2$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}$, Å 2
Er1	4g	0	0,2417(5)	0	0,66(9)
Er2	4i	0	0	0,20125(14)	0,66(9)
Pt	8l	0	0,2484(2)	0,35245(6)	0,45(2)
Si1	4j	1/2	0	0,0653(8)	1,10(6)
Si2	4i	0	0	0,4323(7)	1,10(6)
Si3	8l	0	0,3449(11)	0,18411(5)	1,10(6)

додатковими атомами), атомів Pt – тригональні призми з трьома центрованими бічними гранями та додатковим атомом навпроти ребра, атомів Si – тригональні призми з трьома та чотирма додатковими атомами або кубооктаедри (рис. 2).

Обговорення результатів

У структурі дослідженої сполуки ErPtSi $_2$ (структурний тип YIrGe $_2$, ПГ *Immm*, СП *oI32*) згідно із систематикою структур за найближчим координаційним оточенням навколо найменш електронегативних атомів ербію [8] можна виді-

Таблиця 3

Міжатомні відстані (δ), скорочення міжатомних віддалей ($\Delta\delta$) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки ErPtSi_2 (структурний тип YIrGe_2 , ПГ $Immm$, СП $oI32$)

Атоми		$\delta, \text{Å}$	$\Delta\delta^*, \%$	КЧ
Er1	-2Si3	3,045(8)	4,03	19
	-4Si1	3,099(5)	5,88	
	-4Pt	3,1427(7)	0,18	
	-4Si2	3,205(5)	9,50	
	-2Er2	3,784(3)	7,68	
	-Er1	4,068(6)	15,77	
	-2Er1	4,1940(1)	19,35	
Si1	-Si1	2,071(18)	-11,50	9
	-2Pt	2,486(7)	-2,51	
	-2Er2	3,007(9)	2,73	
	-4Er1	3,099(5)	5,88	
Pt	-2Si3	2,313(4)	-9,29	10
	-Si2	2,444(6)	-4,16	
	-Si1	2,486(7)	-2,51	
	-Si3	2,790(8)	9,41	
	-2Er2	3,0991(13)	-1,21	
	-2Er1	3,1427(7)	-0,18	
	-Er2	3,180(2)	1,37	
Er2	-2Si3	2,915(9)	-0,41	19
	-2Si1	3,007(9)	2,73	
	-4Si3	3,067(6)	4,78	
	-4Pt	3,0991(13)	-1,21	
	-2Pt	3,180(2)	1,37	
	-1Si2	3,663(11)	25,15	
	-2Er1	3,784(3)	7,68	
	-2Er2	4,1940(1)	19,35	
Si2	-Si2	2,147(16)	-8,25	12
	-2Pt	2,444(6)	-4,16	
	-4Si3	3,083(9)	31,75	
	-4Er1	3,205(5)	9,50	
	-Er2	3,663(11)	25,15	
Si3	-2Pt	2,313(4)	-9,29	10
	-Si3	2,610(13)	11,54	
	-Pt	2,790(8)	9,451	
	-Er2	2,915(9)	-0,41	
	-Er1	3,045(8)	4,03	
	-2Er2	3,067(6)	4,78	
	-2Si2	3,083(9)	31,75	

Примітка: $\Delta = (\delta - \Sigma r) / \Sigma r \cdot 100\%$, $r(\text{Er}) = 1,757 \text{ Å}$, $r(\text{Pt}) = 1,380 \text{ Å}$, $r(\text{Si}) = 1,170 \text{ Å}$ [7].

лити два типи поліедрів: навколо атомів Er1 формуються правильні гексагональні призми з двома центрованими бічними гранями, а НКО атомів Er2 є у вигляді пентагональної призми з трьома додатковими атомами навпроти трьох бічних суміщених граней та двома – навпроти ребер між ними (рис. 3). Многогранники пер-

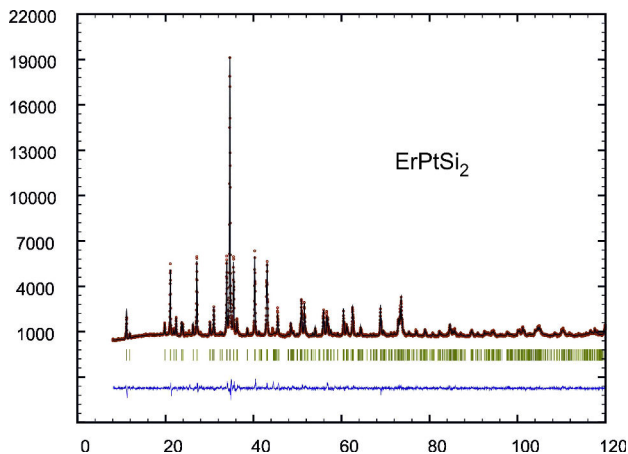
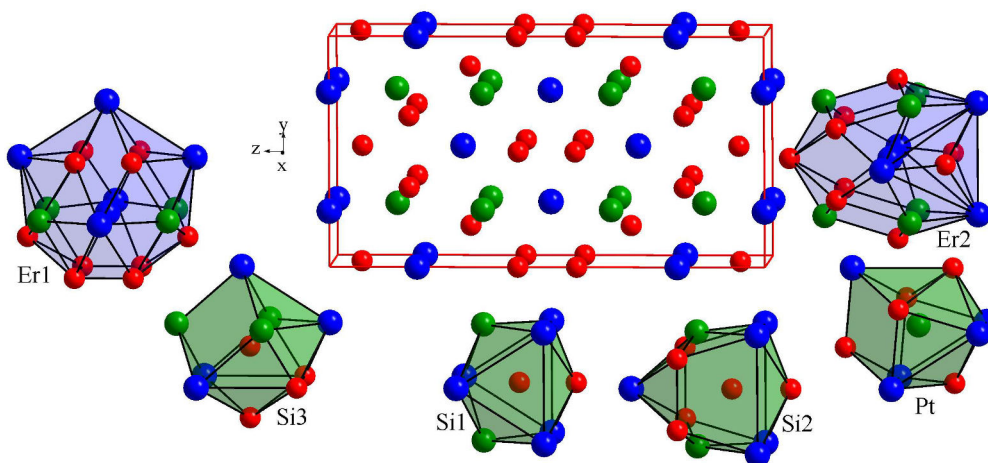
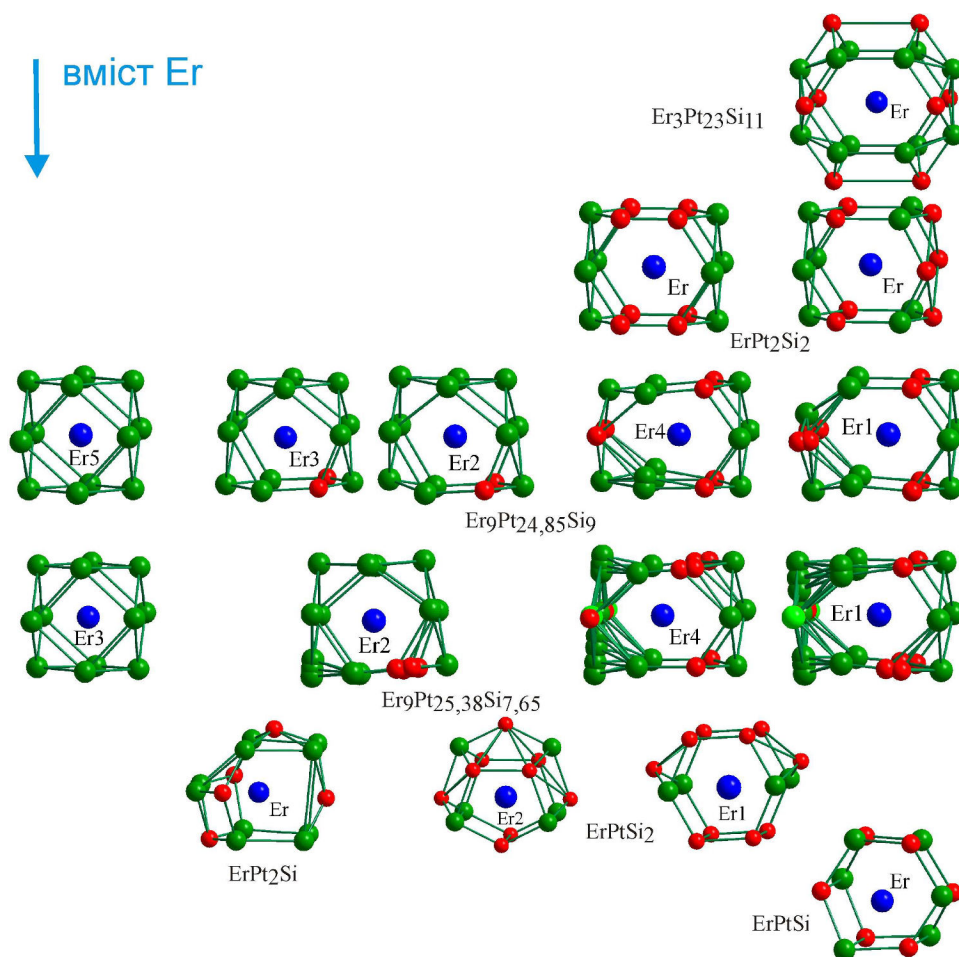


Рис. 1. Експериментальні (точки), розраховані (суцільна лінія) та різниці (суцільна лінія знизу рисунка) дифрактограми зразка складу $\text{Er}_{25}\text{Pt}_{25}\text{Si}_{50}$ (CuK_α -випромінювання). Вертикальні риси вказують на положення відбить hkl тернарних сполуки ErPtSi_2

шого типу зустрічаються у всіх структурах сполук системи, за винятком тернарного силіциду ErPt_2Si (структурний тип YPd_2Si), для якого навколо атомів ербію формується пентагональна призма з трьома додатковими атомами навпроти бічних граней та парою атомів навпроти одного з ребер. Лише гексагонально-призматичне оточення характерне для сполуки еквіатомного складу ErPtSi (структурний тип TiNiSi), у тернарних силіцидів ErPt_2Si_2 (структурний тип CaBe_2Ge_2 чи CeGa_2Al_2) поліедрами слугують гексагональні призми з двома парами центрованих бічних суміщених граней, які відрізняються для обох структурних типів перерозподілом атомів. Частина поліедрів у структурах сполук $\text{Er}_9\text{Pt}_{25,35}\text{Si}_{7,65}$ (структурний тип $\text{Tb}_9\text{Pt}_{25,35}\text{Si}_{7,65}$), $\text{Er}_9\text{Pt}_{24,85}\text{Si}_8$ (власний структурний тип) є такого ж гексагонально-призматичного типу, однак зі значним ступенем деформації та сплітованими окремими положеннями атомів. Інші сорти поліедрів у цих структурах є у вигляді пентагональних призм з чотирма центрованими бічними гранями та кубооктаедрів. Такі комбінації найближчого координаційного положення (КЧ 12) вирізняються для тернарних силіцидів, близьких до складу бінарної фази ErPt_3 , яка належить до структурного типу AuCu_3 [1]. Цей структурний тип особливий щільним пакуванням і координаційними поліедрами навколо атомів рідкісноземельного металу у вигляді кубооктаедрів. У структурі сполуки з мінімальним вмістом ербію $\text{Er}_3\text{Pt}_{23}\text{Si}_{11}$ (структурний тип $\text{Ce}_3\text{Pt}_{23}\text{Si}_{11}$) навколо найменш електронегативних атомів також формується правильна гексагональна при-

Рис. 2. Елементарна комірка структури сполуки ErPtSi_2 та координаційні многогранники атомівРис. 3. Спорідненість структур тернарних сполук у системі Er-Pt-Si

зма, в якій окрім чотирьох центрованих бічних граней ще чотири додаткові атоми є навпроти бічних ребер.

Висновки

Рентгенівським дифракційним методом

порошку (дифрактометр HZG-4a, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) вивчено кристалічну структуру нової тернарної сполуки ErPtSi_2 (структурний тип YIrGe_2 , ПГ $Immm$, СП $oI32$), яка є першим представником структурного типу YIrGe_2 в системах

R–Pt–Si.

Проаналізовано кристалічні структури сполук в потрійній системі Er–Pt–Si та встановлено структурні взаємозв'язки між ними згідно із систематикою структур за НКО навколо найменш електронегативних атомів ербію. У системі утворюються сполуки з двома основними типами поліедрів – похідними від гексагональної та пентагональної призми з різною кількістю додаткових атомів. Ці многогранники для окремих структур тернарних силіцидів існують як поодинокі, так і в комбінації між собою та кубооктаедрами.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Villars P., Cenzual K. Pearson's crystal data: crystal structure database for inorganic compounds. – Materials Park (Ohio): ASM International, 2013/14.
2. Hiebl K., Rogl P. Magnetism and structural chemistry of ternary silicides: (RE,Th,U)Pt₂Si₂ (RE = rare earth) // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1985. – Vol.50. – P.39-48.
3. Crystal structures of RPt_{3-x}Si_{1-y} (R= Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) studied by single crystal X-ray diffraction / Gribanov A.V., Grytsiv A.V., Rogl P., Seropegin Y.D., Giester G. // *J. Solid State Chem.* – 2009. – Vol.182. – P.1921-1928.
4. Er₃₆Pt_{102-x}Si₃₂ (x=2.6), a new structure type of a ternary intermetallic silicide / Tursina A.I., Gribanov A.V., Noel H., Rogl P., Seropegin Y.D. // *Acta Cryst. E.* – 2004. – Vol.60. – P.i8-i9.
5. Opagiste C., Galera R.M. Ferromagnetism in novel compounds of the R₃Pt₂₃Si₁₁ series with heavy rare earth: Gd, Tb, Dy, Ho and Er // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2014. – Vol.357. – P.13-17.
6. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FullProf, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) // *Newsletter.* – 2001. – Vol.26. – P.12-19.
7. Emsley J. *Die Elemente.* – Berlin: Walter de Gruyter, 1994. – 247 p.
8. Федорчук А., Федина М., Кітик І. Найближче координаційне оточення атомів у структурах неорганічних сполук. – Чернівці: Видавничий дім «Родовід», 2013. – 198 с.

Надійшла до редакції 23.02.2021

CRYSTAL STRUCTURE OF NEW TERNARY DISILICIDE OF PLATINUM AND ERBIUM

V.M. Mykhalichko ^a, L.O. Fedyna ^b, A.O. Fedorchuk ^c, M.F. Fedyna ^{d,*}

^a Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

^b Lviv Institute of Economics and Tourism, Lviv, Ukraine

^c Stepan Gzhytskyi National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, Lviv, Ukraine

^d National University of Forest and Wood Technology of Ukraine, Lviv, Ukraine

* e-mail: fmf@ua.fm

Crystal structure of the ternary compound ErPtSi₂ (diffractometer HZG-4a, CuK_α-radiation, structure type YIrGe₂, Pearson symbol *oI32*, space group *Immm*, a=4.19395(6) Å, b=8.41465(13) Å, c=15.85404(19) Å, R_B=0.0639, R_p=0.0424, and $\chi^2=1.11$) was studied by X-ray powder diffraction method. Intermetallide ErPtSi₂ is the first representative of YIrGe₂ structure type in R–Pt–Si systems. Crystal structures of ternary compounds in the system Er–Pt–Si were analyzed and the structural relationships between them were established according to the systematics of the nearest coordination environment around the less electronegative Er atoms. Compounds, found in the system, were divided into two main types based on the nearest coordination environment, namely on the derivatives of hexagonal and pentagonal prisms with different amounts of additional atoms. These polyhedra exist both alone and in the combination with each other and with cubooctahedra in the structures of the different ternary silicides of erbium. Such a relatively small coordination environment of rare-earth metal atoms can be explained by the structural peculiarities of the ErPt₃ binary compound. The coordination polyhedra of the smallest atoms are trigonal prisms with different amounts of additional atoms or cubooctahedra.

Keywords: rare-earth metal; silicon; platinum; erbium; ternary compound; crystal structure; structure type.

REFERENCES

1. Villars P, Cenzual K, editors. *Pearson's crystal data: crystal structure database for inorganic compounds.* Materials Park (OH): ASM International, release 2013/14.
2. Hiebl K, Rogl P. Magnetism and structural chemistry of ternary silicides: (RE, Th, U)Pt₂Si₂ (RE = rare earth). *J Magn Magn Mater.* 1985; 50: 39-48. doi: 10.1016/0304-8853(85)90084-8.
3. Gribanov A, Grytsiv A, Rogl P, Seropegin Y, Giester G. Crystal structures of RPt_{3-x}Si_{1-y} (R = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) studied by single crystal X-ray diffraction. *J Solid State Chem.* 2009; 182: 1921-1928. doi: 10.1016/j.jssc.2009.05.005.
4. Tursina AI, Gribanov AV, Noel H, Rogl P, Seropegin YD. Er₃₆Pt_{102-x}Si₃₂ (x=2.6), a new structure type of a ternary intermetallic silicide. *Acta Cryst E.* 2004; 60: i8-i9. doi: 10.1107/S1600536803029398.
5. Opagiste C, Galera RM. Ferromagnetism in novel compounds of the R₃Pt₂₃Si₁₁ series with heavy rare earth: Gd, Tb, Dy, Ho and Er. *J Magn Magn Mater.* 2014; 357: 13-17. doi: 10.1016/j.jmmm.2014.01.010.
6. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FullProf, in Commission on Powder Diffraction (IUCr). *Newsletter.* 2001; 26: 12-19.
7. Emsley J. *Die Elemente.* Berlin: Walter de Gruyter; 1994. 256 p. (in German).
8. Fedorchuk A, Fedyna M, Kityk I. *Naiblyzhche koordynatsiine otocennya atomiv u strukturakh neorganichnykh spoluk* [The nearest coordination environment of atoms in the structures of inorganic compounds]. Chernivtsi (Ukraine): Rodovid Publishing House; 2013. 198 p. (in Ukrainian).