

УДК 548.736.4

НОВІ ТЕРНАРНІ СИЛІЦИДИ $TmCu_{0,05}Si_{1,66}$ ТА $TmCu_{0,09}Si_{1,91}$

М. Федина¹, А. Федорчук², Л. Федина³, Я. Токайчук⁴

¹Національний лісотехнічний університет України,
вул. Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна

²Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
імені С.З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна

³Львівський інститут економіки і туризму,
вул. Менцинського, 8, 79007 Львів, Україна

⁴Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: tokaychuk@mail.lviv.ua

Рентгенівським дифракційним методом порошку (дифрактометр ДРОН–3М, проміння CuK_{α}) визначено кристалічні структури нових тернарних силіцидів $TmCu_{0,05}Si_{1,66}$ та $TmCu_{0,09}Si_{1,91}$, які належать до близькоспоріднених структурних типів α - $GdSi_2$ (символ Пірсона $oI12$, просторова група $Im\bar{3}m$, $a = 3,95437(16)$, $b = 3,90963(16)$, $c = 13,3288(5)$ Å, $R_B = 0,0555$, $R_I = 0,0528$) та α - $ThSi_2$ ($tI12$, $I4_1/amd$, $a = 3,93410(7)$, $c = 13,3891(2)$ Å, $R_B = 0,0559$, $R_I = 0,0424$), відповідно. Проаналізовано взаємозв'язок структур досліджених сполук між собою та зі структурним типом AlB_2 .

Ключові слова: Тулій, Купрум, Силіцій, рентгенівська порошкова дифракція, тернарна сполука, кристалічна структура.

Під час систематичного дослідження потрійної системи $Tm-Cu-Si$ при 600 °С в області, багатій на Силіцій, та вмісті Тулію ~33,3–40 ат. %, крім відомих з літератури бінарного та тернарного силіцидів Tm_2Si_3 та $TmCu_{0,5}Si_{1,5}$ зі структурою типу AlB_2 (символ Пірсона (СП) $hP3$, просторова група (ПГ) $P6/mmm$) [1, 2], виявлено існування двох нових тернарних інтерметалідів. Положення та інтенсивності відбить hkl на дифрактограмах відповідних зразків дали змогу нам зробити висновок про близьку спорідненість їхніх кристалічних структур [3]. Ця робота присвячена визначенню кристалічної структури одержаних сполук, а також вивченню взаємозв'язків структур уперше синтезованих тернарних силіцидів $TmCu_{0,05}Si_{1,66}$ та $TmCu_{0,09}Si_{1,91}$ зі структурним типом AlB_2 .

Сплави масою 1 г виготовлено в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону з металів високої чистоти: тулію ТуМ-1 (99,82 мас.% Tm), міді МОК (99,99 мас.% Cu) та полікристалічного кремнію (99,99 мас.% Si). Як гетер використовували губчастий титан. Зразки гомогенізували при 870 К протягом 900 год у вакуумованих кварцових ампулах з подальшим гартуванням у холодній воді. Рентгенівський фазовий аналіз проведено за масивами дифракційних даних, отриманих на дифрактометрі ДРОН-2М (проміння FeK_{α}). Кристалічну структуру одержаних сполук визначено рентгенівським

методом полікристала за масивами дифракційних даних зразків складів $Tm_{40}Cu_2Si_{58}$ та $Tm_{33}Cu_3Si_{64}$, одержаних на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М (проміння CuK_{α}). Профільні і структурні параметри уточнено методом Рітвельда – порівнянням розрахованого профілю дифрактограми з експериментальним. Усі розрахунки виконано, використовуючи пакет програм FullProf Suite [4]. Експериментальні, розраховані та різницеві дифрактограми однофазних зразків складів $Tm_{40}Cu_2Si_{58}$ та $Tm_{33}Cu_3Si_{64}$ показані на рис. 1. Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних та результати уточнення структур сполук наведено в табл. 1, а координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри зміщення атомів у структурах сполук $TmCu_{0,05}Si_{1,66}$ та $TmCu_{0,09}Si_{1,91}$ – у табл. 2.

Таблиця 1

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних та результати уточнення структур сполук $TmCu_{0,05}Si_{1,66}$ та $TmCu_{0,09}Si_{1,91}$ (дифрактометр ДРОН-3М, проміння CuK_{α} , інтервал 2θ , 20–100°, крок сканування 0,025°)

Склад зразка		$Tm_{40}Cu_2Si_{58}$	$Tm_{33}Cu_3Si_{64}$
Склад сполуки		$TmCu_{0,05}Si_{1,66}$	$TmCu_{0,09}Si_{1,91}$
Структурний тип		α -GdSi ₂	α -ThSi ₂
Символ Пірсона		$\sigma I12$	$tI12$
Просторова група		$Imma$	$I4_1/amd$
Параметри комірки:	$a, \text{Å}$	3,95437(16)	3,93410(7)
	$b, \text{Å}$	3,90963(16)	–
	$c, \text{Å}$	13,3288(5)	13,3891(2)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$		206,065(14)	207,224(6)
Густина $D_x, \text{г см}^{-3}$		7,0530	7,3202
Параметр текстури G , [напрям]		0,987(2), [001]	0,9817(10), [001]
Параметри ширини піків:	U	0,077(5)	0,0477(19)
	V	–0,021(4)	–0,051(2)
	W	0,0285(9)	0,0325(5)
Параметр змішування η		0,445(4)	0,520(4)
Параметр асиметрії піків:	P_1, P_2	0,160(3), 0,0477(7)	0,1972(15), 0,0309(5)
Фактори достовірності:	R_B, R_f	0,0555, 0,0528	0,0559, 0,0424
	R_p, R_{wp}	0,0571, 0,0820	0,0729, 0,1010
	χ^2	1,61	1,83
Кількість уточнених параметрів		18	15

Таблиця 2

Координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри зміщення атомів у структурах сполук $TmCu_{0,05}Si_{1,66}$ та $TmCu_{0,09}Si_{1,91}$

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП, %	$B_{iso}, \text{Å}^2$
$TmCu_{0,05}Si_{1,66}$						
Tm	$4e$	0	1/4	0,37451(8)	100	0,484(15)
Si1	$4e$	0	1/4	0,9616(5)	65,75(2)	1,88(16)
Cu	$4e$	0	1/4	0,9616(5)	5,0(2)	1,88(16)
Si2	$4e$	0	1/4	0,7923(3)	100	0,83(8)
$TmCu_{0,09}Si_{1,91}$						
Tm	$4a$	0	3/4	1/8	100	0,424(14)
Cu	$8e$	0	1/4	0,29278(10)	4,5(2)	1,27(4)
Si	$8e$	0	1/4	0,29278(10)	95,5(2)	1,27(4)

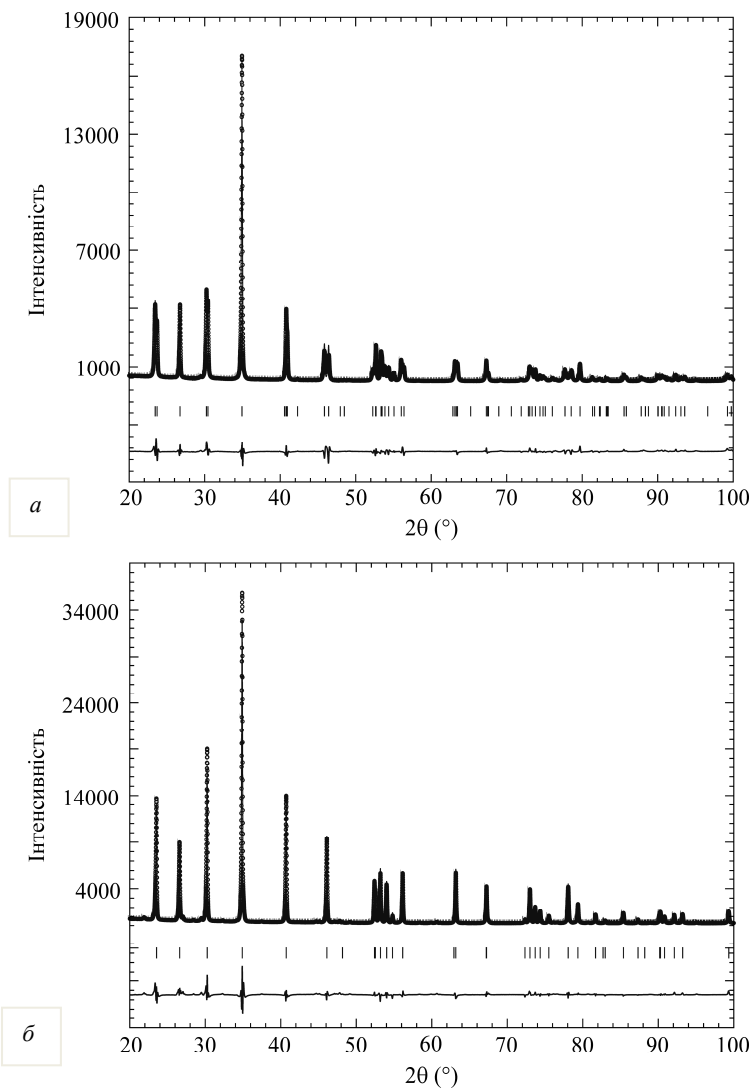


Рис. 1. Експериментальні (точки), розраховані (суцільна лінія) та різниці (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми зразків $Tm_{40}Cu_2Si_{58}$ (а) та $Tm_{33}Cu_3Si_{64}$ (б). Вертикальні риски вказують положення відбить hkl сполук $TmCu_{0,05}Si_{1,66}$ та $TmCu_{0,09}Si_{1,91}$.

Унаслідок уточнення кристалографічних параметрів з'ясовано належність структур досліджуваних тернарних силіцидів $TmCu_{0,05}Si_{1,66}$ і $TmCu_{0,09}Si_{1,91}$ до структурних типів α - $GdSi_2$ ($oI12$, $Imma$) [5] та α - $ThSi_2$ ($iI12$, $I4_1/amd$) [6], відповідно. Міжатомні віддалі (d) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурах досліджених сполук наведено у табл. 3. Значення міжатомних віддалей добре корелюють з сумами атомних радіусів компонентів ($r_{Tm} = 1,73 \text{ \AA}$, $r_{Cu} = 1,28 \text{ \AA}$, $r_{Si} = 1,17 \text{ \AA}$ [7]).

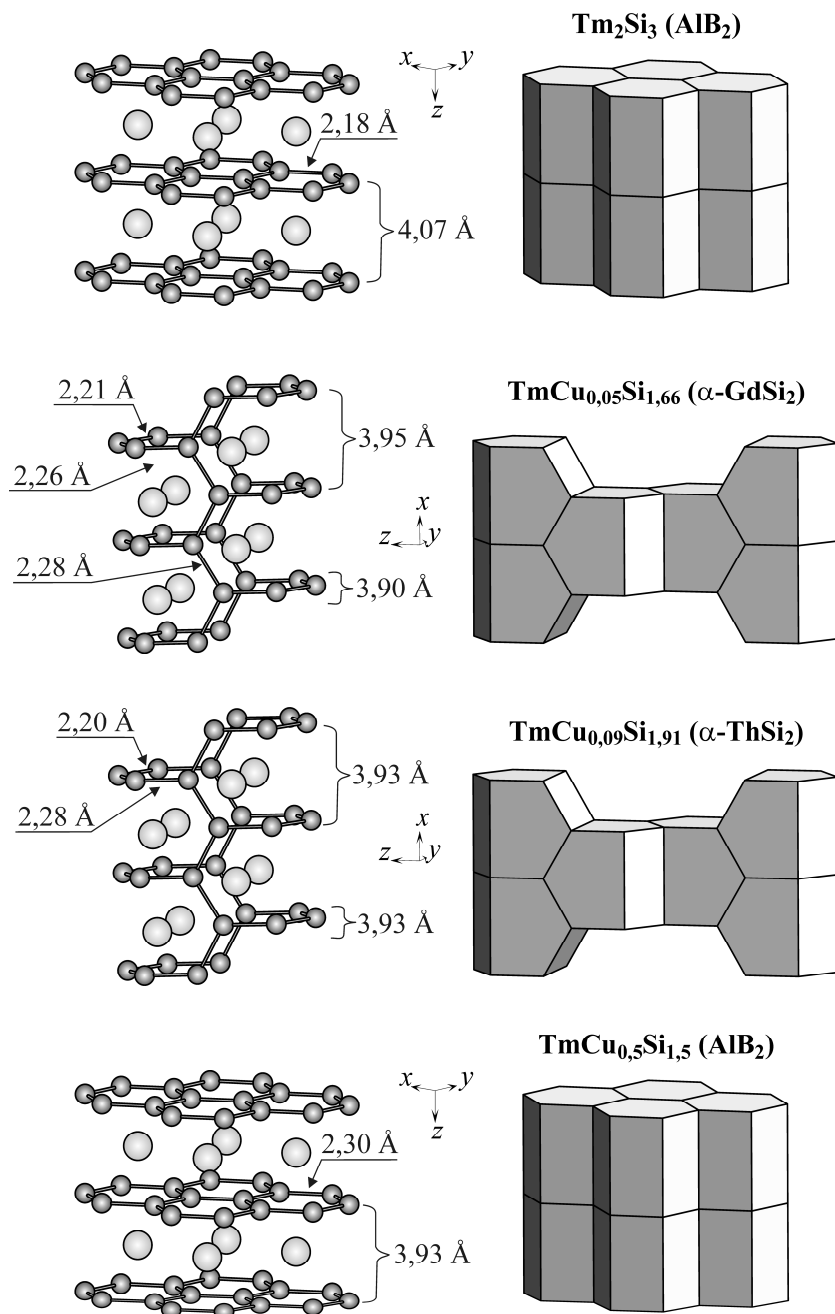


Рис. 2. Перехід між структурними типами AlB_2 , α - $GdSi_2$ та α - $ThSi_2$ при поступовому збільшенні вмісту Купруму у складі сполук Tm_2Si_3 , $TmCu_{0,05}Si_{1,66}$, $TmCu_{0,09}Si_{1,91}$ та $TmCu_{0,5}Si_{1,5}$.

Реалізацію кількох близькоспоріднених структурних типів у порівняно невеликому концентраційному інтервалі однієї системи та еволюцію структур залежно від складу можна пояснити заміною M -компонента (Si) більш "металічним" T -компонентом (Cu). Бінарний силіцид Tm_2Si_3 зі структурою типу AlB_2 утворюється за складу $Tm_{40}Si_{60}$, тобто зміщений від стехіометричного складу прототипу внаслідок часткового заповнення положення $2d$ атомами Si. Дефектність структури зумовлена, очевидно, частковою локалізацією електронної густини у графітоподібних сітках з атомів меншого розміру. Поступове додавання Купруму приводить до щільнішого розташування атомів та утворення зв'язку між раніше ізольованими графітоподібними сітками. Пара атомів статистичної суміші зі значно більшими віддальми ($2,257 \text{ \AA}$) розташовується під кутом 90° і формується структура типу $\alpha\text{-GdSi}_2$ (рис. 2). Найближче координаційне оточення найменш електронегативних атомів Тулію змінюється з гексагональної призми на пентагональну з двома додатковими атомами навпроти бічної грані. Незначний вміст Купруму у структурі тернарного силіциду $TmCu_{0,05}Si_{1,66}$ залишає дефектними положення $4e$. Лише в разі подальшого збільшення вмісту Купруму утворюється тернарна сполука складу $TmCu_{0,09}Si_{1,91}$ з тетрагональною структурою типу $\alpha\text{-ThSi}_2$ (співвідношення $Tm:(Cu,Si) = 1:2$).

-
1. *Koleshko V.M., Belitsky V.F., Khodin A.A.* Thin films of rare earth metal silicides // *Thin Solid Films*. 1986. Vol. 141. P. 277–285.
 2. *Rieger W., Parthe E.* Ternäre Erdalkali- und Seltene Erd-Silicide und Germanide mit AlB_2 -Struktur // *Monatsh. Chem.* 1969. Bd. 100, N 2. S. 439–443.
 3. *Федина М. Ф., Федина Л. О., Федорчук А. О., Токайчук Я. О.* Особливості кристалічної структури сполук $Tm(Cu,Si)_{2-x}$ // 36. наук. праць XIII наук. конф. "Львівські хімічні читання-2011". Львів, 2011. С. Н81.
 4. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent Developments of the Program FULLPROF // *Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter*. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
 5. *Perri J.A., Binder I., Post B.* Rare earth metal 'disilicides' // *J. Phys. Chem.* 1959. Vol. 63. P. 616–619.
 6. *Brauer G., Mitius A.* Die Kristallstruktur des Thoriumsilicids $ThSi_2$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1942. Bd. 249. S. 325–339.
 7. *Эмсли Дж.* Элементы. М: Мир, 1993.

NEW TERNARY SILICIDES $TmCu_{0.05}Si_{1.66}$ AND $TmCu_{0.09}Si_{1.91}$ **M. Fedyna¹, A. Fedorchuk², L. Fedyna³, Ya. Tokaychuk⁴**¹*National University of Forest and Wood Technology of Ukraine
Chuprynky St., 103, 79057 Lviv, Ukraine*²*S.Z. Gzhytskyj Lviv National University of Veterinary Medicine
and Biotechnologies, Pekarska St., 50, 79010 Lviv, Ukraine*³*Lviv Institute of Economics and Tourism,
Mentsynskoho St., 8, 79007 Lviv, Ukraine*⁴*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya St., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: tokaychuk@mail.lviv.ua*

The crystal structures of two new ternary silicides $TmCu_{0.05}Si_{1.66}$ and $TmCu_{0.09}Si_{1.91}$ which belong to the closely related structure types α -GdSi₂ (Pearson symbol *oI12*, space group *Imma*, $a = 3.95437(16)$, $b = 3.90963(16)$, $c = 13.3288(5)$ Å, $R_B = 0.0555$, $R_f = 0.0528$) and α -ThSi₂ (*tI12*, *I4₁/amd*, $a = 3.93410(7)$, $c = 13.3891(2)$ Å, $R_B = 0.0559$, $R_f = 0.0424$) respectively, were determined by means of X-ray powder diffraction (diffractometer DRON-3M, Cu $K\alpha$ -radiation). Interrelations between the structures and with structure type AlB_2 were analyzed.

Key words: thulium, copper, silicon, X-ray powder diffraction, ternary compound, crystal structure.

НОВЫЕ ТЕРНАРНЫЕ СИЛИЦИДЫ $TmCu_{0.05}Si_{1.66}$ И $TmCu_{0.09}Si_{1.91}$ **М. Федина¹, А. Федорчук², Л. Федина³, Я. Токайчук⁴**¹*Национальный лесотехнический университет Украины,
ул. Чупрынки, 103, 79057 Львов, Украина*²*Львовский национальный университет ветеринарной медицины и биотехнологий
имени С.З. Гжицкого, ул. Пекарская, 50, 79010 Львов, Украина*³*Львовский институт экономики и туризма,
ул. Менцинского, 8, 79007 Львов, Украина*⁴*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,
e-mail: tokaychuk@mail.lviv.ua*

Рентгеновским дифракционным методом порошка определено кристаллическую структуру новых тройных силицидов $TmCu_{0.05}Si_{1.66}$ и $TmCu_{0.09}Si_{1.91}$ (диффрактометр ДРОН-3М, излучение Cu $K\alpha$), которые принадлежат к родственным структурным типам α -GdSi₂ (символ Пирсона *oI12*, пространственная группа *Imma*, $a = 3.95437(16)$, $b = 3.90963(16)$, $c = 13.3288(5)$ Å, $R_B = 0.0555$, $R_f = 0.0528$) и α -ThSi₂ (*tI12*, *I4₁/amd*, $a = 3.93410(7)$, $c = 13.3891(2)$ Å, $R_B = 0.0559$, $R_f = 0.0424$). Проанализировано взаимосвязь структур исследованных соединений между собой и со структурным типом AlB_2 .

Ключевые слова: тулий, медь, кремний, рентгеновская порошковая дифракция, тройное соединение, кристаллическая структура.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011