

Н. М. Муць, Я. О. Токайчук, М. О. Бойко, П. Ю. Демченко,
член-кореспондент НАН України Р. Є. Гладишевський

Представники структурного типу $Sc_2Re_3Si_4$ у системах $R-\{Ti, Zr, Hf\}-Si$ (R — рідкісноземельний метал)

За результатами рентгенофазового, рентгеноструктурного та локального рентгено-спектрального аналізів встановлено існування одинадцяти нових сполук із структурою типу $Sc_2Re_3Si_4$: $Dy_2\{Zr, Hf\}_3Si_4$, $Ho_2\{Zr, Hf\}_3Si_4$, $Er_2\{Zr, Hf\}_3Si_4$, $Tm_2\{Zr, Hf\}_3Si_4$, $Lu_2\{Ti, Zr, Hf\}_3Si_4$ та підтверджено існування при температурі 870 К сполук $Tb_2Ti_3Si_4$ й $Er_2Ti_3Si_4$. Встановлено, що при переході від титану до цирконію параметри елементарних комірок ізоструктурних сполук закономірно збільшуються, а при переході від цирконію до гафнію — зменшуються.

При дослідженні ізотермічних перерізів діаграм стану систем $Tb-Zr-Si$ [1] та $Tb-Hf-Si$ [2] при температурі 870 К встановлено існування двох сполук $Tb_{2-1,54}Zr_{3-3,46}Si_4$ й $Tb_2Hf_3Si_4$ з тетрагональною структурою типу $Sc_2Re_3Si_4$ (просторова група (ПГ) $P4_12_12$, символ Пірсона (СП) $tP36$).

Аналіз наукових публікацій [3–8] показав, що сполуки, ізоструктурні до $Sc_2Re_3Si_4$, утворюються також у потрійних системах $Sc-\{V, Cr\}-Si$, $\{Gd, Tb, Dy, Ho, Er\}-Ti-Si$. Слід зазначити, що тернарна сполука в системі $Gd-Ti-Si$ є дефектною в правильній системі точок атомів Gd , а сполука в системі $Tb-Zr-Si$ володіє незначною областю гомогенності. Згідно з публікаціями [7, 8], сполуки $Gd_{1,9}Ti_3Si_4$, $Tb_2Ti_3Si_4$, $Dy_2Ti_3Si_4$, $Ho_2Ti_3Si_4$, $Er_2Ti_3Si_4$ виявлені в зразках, гомогенізованих при 1100 К; сполука $Dy_2Ti_3Si_4$ існує також і при 1200 К. Отже, більшість сполук, ізоструктурних до $Sc_2Re_3Si_4$, утворюються з рідкісноземельними металами (R) ітрієвої підгрупи та перехідним металом титаном. Мета даної роботи — пошук нових сполук зі структурою типу $Sc_2Re_3Si_4$ у системах $R-\{Ti, Zr, Hf\}-Si$ при 870 К.

Методом електродугового сплавлення виготовлено 24 зразки складу $R_{22,2}T_{33,3}Si_{44,5}$, де $R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$; $T = Ti, Zr, Hf$. Для синтезу використовували чисті полікристалічні прості речовини: рідкісноземельний метал з масовим вмістом основного компонента не менше 99,85%, Ti 99,93%, Zr 99,89%, Hf 99,9%, Si 99,999%. Сплави піддавали відпалу, що гомогенізує, впродовж 1500 год при 870 К у вакуумованих кварцових ампулах у муфельній електропечі VULKAN A-550. Гомогенізовані сплави загартовували в холодній воді без попереднього розбивання ампул. Сплави мали металічний блиск та були стабільними на повітрі.

Рентгенівський фазовий аналіз полікристалічних зразків проведено на підставі даних, отриманих на порошковому дифрактометрі ДРОН-2.0 М ($Fe K\alpha$ проміння). Структуру уточнювали методом Рітвельда за допомогою програм DBWS-9807 [9] та пакета програм FullProf Suite [10]. Для пошуку прототипів використовували базу даних TYPH [11], а для графічного зображення структур — програму DIAMOND [12].

З метою підтвердження та уточнення результатів рентгенівського фазового аналізу проводили енергодисперсійний рентгеноспектральний мікроаналіз за допомогою мікроаналіза-

тора РЕММА-102–02. Дослідження виконували на шліфах, виготовлених механічним шліфуванням і поліруванням.

На основі рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів підтверджено існування при 870 К двох раніше відомих сполук ($Tb_2Ti_3Si_4$, $Er_2Ti_3Si_4$) та встановлено існування одинадцяти нових сполук, ізоструктурних до $Sc_2Re_3Si_4$: $Dy_2\{Zr, Hf\}_3Si_4$, $Ho_2\{Zr, Hf\}_3Si_4$, $Er_2\{Zr, Hf\}_3Si_4$, $Tm_2\{Zr, Hf\}_3Si_4$, $Lu_2\{Ti, Zr, Hf\}_3Si_4$ (табл. 1). Усі зразки виявились багатозфазними, з масовим вмістом основної фази не менше 70 %. Додатковими фазами головним чином є сполуки зі структурами типів AlB_2 (ПГ $P6/mmm$, СП $hP3$), CrB (ПГ $Cmcm$, СП $oS8$) або Mn_5Si_3 (ПГ $P6_3/mmc$, СП $hP16$); довготривалий відпал (3000 год) не дозволив отримати однофазні зразки. Варто відзначити, що дифрактограми деяких зразків містять піки, що не належать жодній із бінарних сполук. Це може свідчити про існування інших нових тернарних сполук у цих системах.

Для окремих сплавів проведено локальний рентгеноспектральний аналіз (рис. 1). Уточнені склади добре узгоджуються з вихідними. Нами проведено повне уточнення структури методом Рітвельда на основі дифракційних даних від полікристалічного зразка $Dy_{22,2}Hf_{33,3}Si_{44,5}$, гомогенізованого при 870 К впродовж 1500 год. Результати уточнення демонструє табл. 2, а дифрактограму зразка — рис. 2, а (див. вклейку). Зразок містить 73% за масою тернарної сполуки $Dy_2Hf_3Si_4$ з тетрагональною структурою типу $Sc_2Re_3Si_4$, 14% за масою бінарної сполуки $DySi$ з ромбічною структурою типу CrB та 13% за масою бінарної сполуки Hf_5Si_3 з гексагональною структурою типу Mn_5Si_3 . Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $Dy_2Hf_3Si_4$ (СТ $Sc_2Re_3Si_4$, СП $tP36$, ПГ $P4_12_12$, $a = 0,7200(2)$, $c = 1,3187(5)$ нм) представлені в табл. 3.

Повне уточнення структури проведено методом Рітвельда на основі дифракційних даних від полікристалічного зразка $Dy_{22,2}Ti_{33,3}Si_{44,5}$, гомогенізованого при температурі 870 К впродовж 1500 год. Результати фазового аналізу демонструє табл. 4, а дифрактограму зразка — рис. 2, б.

Зразок складу $Dy_{22,2}Ti_{33,3}Si_{44,5}$ синтезували з метою підтвердження раніше відомої сполуки $Dy_2Ti_3Si_4$ (структура типу $Sc_2Re_3Si_4$), однак ця сполука при температурі відпалу 870 К нами не була виявлена. Основною фазою (72% за масою) в зразку є фаза $Dy_3Ti_2Si_4$ зі структурою бінарного типу Zr_5Si_4 . Атоми Dy й Ti утворюють статистичні суміші в трьох правильних системах точок. Координати атомів та ізотропні параметри зміщення атомів

Таблиця 1. Параметри елементарних комірок сполук $R_2T_3Si_4$ із структурою типу $Sc_2Re_3Si_4$

Сполука	Параметри комірки, нм		V , нм ³
	a	c	
$Tb_2Ti_3Si_4$	0,7014(2)	1,2898(6)	0,6345(4)
$Dy_2Zr_3Si_4$	0,7236(2)	1,3249(6)	0,6937(4)
$Dy_2Hf_3Si_4$	0,7200(2)	1,3187(5)	0,6836(4)
$Ho_2Zr_3Si_4$	0,7208(2)	1,3200(5)	0,6857(4)
$Ho_2Hf_3Si_4$	0,7170(2)	1,3087(5)	0,6728(4)
$Er_2Ti_3Si_4$	0,6985(1)	1,2809(4)	0,6249(3)
$Er_2Zr_3Si_4$	0,7229(3)	1,3249(6)	0,6924(5)
$Er_2Hf_3Si_4$	0,7170(3)	1,3096(6)	0,6733(5)
$Tm_2Zr_3Si_4$	0,7222(4)	1,3920(1)	0,6884(7)
$Tm_2Hf_3Si_4$	0,7198(4)	1,315(1)	0,6813(8)
$Lu_2Ti_3Si_4$	0,6980(2)	1,2775(5)	0,6224(3)
$Lu_2Zr_3Si_4$	0,7225(2)	1,3205(5)	0,6892(4)
$Lu_2Hf_3Si_4$	0,7190(3)	1,3120(6)	0,6783(5)

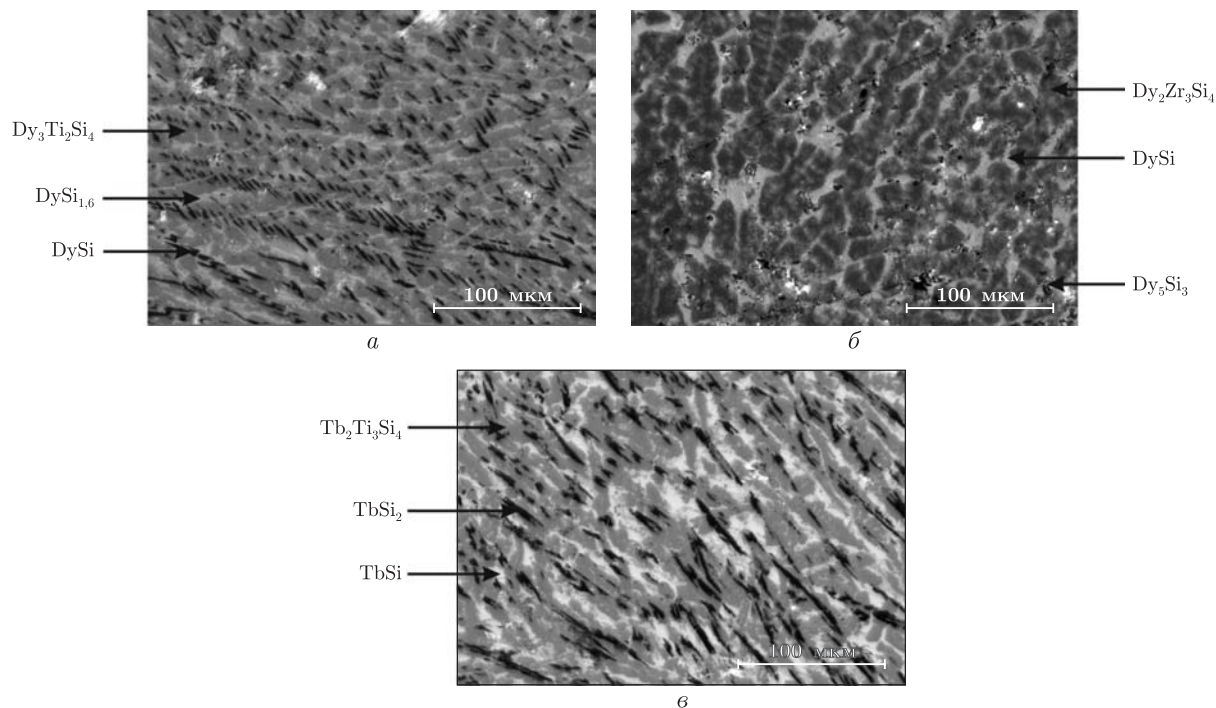


Рис. 1. Фотографії шліфів зразків $Du_{22,2}Ti_{33,3}Si_{44,5}$ (склад зразка, згідно з рентгеноспектральним аналізом — $Du_{19,0}Ti_{32,8}Si_{48,2}$) (а), $Du_{22,2}Zr_{33,3}Si_{44,5}$ ($Du_{18,1}Zr_{35}Si_{46,9}$) (б) й $Tb_{22,2}Ti_{33,3}Si_{44,5}$ ($Tb_{20,1}Ti_{34,1}Si_{45,8}$) (в) та їхній фазовий склад

Таблиця 2. Результати уточнення структури методом Рітвельда для зразка $Du_{22,2}Hf_{33,3}Si_{44,5}$ (відпал 870 К, дифрактометр ДРОН-2.0 М, Fe $K\alpha$ проміння)

Характеристика параметрів	Фаза		
	$Du_2Hf_3Si_4$	$DuSi$	Hf_5Si_3
Вміст, % за масою	73(2)	14(4)	13(5)
Структурний тип	$Sc_2Re_3Si_4$	CrB	Mn_5Si_3
Просторова група	$P4_12_12$	<i>Cmcm</i>	$P6_3/mcm$
Параметри комірки, нм:			
<i>a</i>	0,7200(2)	0,4196(3)	0,7818(5)
<i>b</i>	—	1,0363(6)	—
<i>c</i>	1,3187(5)	0,3818(3)	0,5557(5)
Об'єм комірки, нм ³	0,6836(4)	0,1660(2)	0,2941(4)
Густина, г · см ⁻³	9,452	7,627	11,028
Фактор шкали <i>S</i>	$0,144(3) \cdot 10^{-4}$	$0,58(2) \cdot 10^{-4}$	$0,116(5) \cdot 10^{-4}$
Параметр текстури <i>G</i> , напрям	1,03(1)	0,99	0,99
	[001]	[010]	[001]
Фактор достовірності R_B	0,0927	0,1223	0,0809
Нульове значення 2θ , град	0,14(1)		
Параметр ширини піків <i>U</i> , <i>V</i> , <i>W</i>	0,95(11), 0, 0,13(2)		
Параметр змішування η	0,70(4)		
Фактор достовірності R_p (R_{wp})	0,0677 (0,0861)		
Фактор добротності <i>S</i>	1,38		

у структурі сполуки $Du_3Ti_2Si_4$ (СТ Zr_5Si_4 , СП *tP36*, ПГ $P4_12_12$, $a = 0,69967(8)$, $c = 1,2856(2)$ нм) представлені в табл. 3.

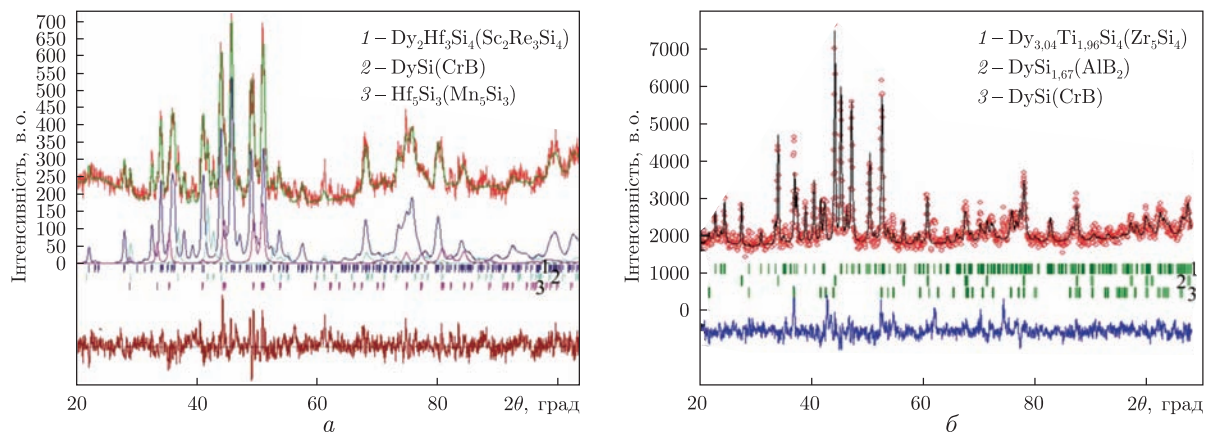


Рис. 2. Експериментальна, розраховані та різницєва дифрактограми зразків $\text{Dy}_{22.2}\text{Hf}_{33.3}\text{Si}_{44.5}$ (а) та $\text{Dy}_{22.2}\text{Ti}_{33.3}\text{Si}_{44.5}$ (б), гомогенізованих при 870 К (Fe $K\alpha$ проміння)

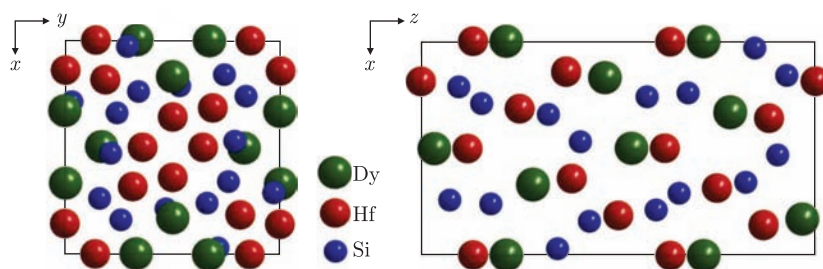


Рис. 3. Проекції елементарної комірки структури сполуки $\text{Dy}_2\text{Hf}_3\text{Si}_4$ уздовж кристалографічних напрямів $[001]$ і $[010]$

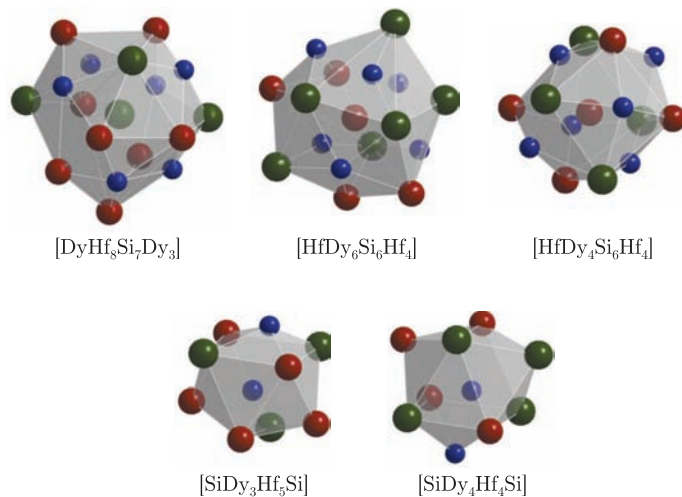


Рис. 4. Координаційні багатогранники атомів у структурі сполуки $\text{Dy}_2\text{Hf}_3\text{Si}_4$

Детальний структурний аналіз проведений на основі дифрактограми зразка $Du_{22,2}Hf_{33,3}Si_{44,5}$, який не піддавали відпалу, що гомогенізує. Цей сплав виявився трифазним (див. табл. 4), як і сплав, гомогенізований при температурі 870 К. Основною фазою в цьому зразку є тернарна сполука $Du_2Hf_3Si_4$ зі структурою типу $Sc_2Re_3Si_4$.

Проекції елементарної комірки структури сполуки $Du_2Hf_3Si_4$ вздовж кристалографічних напрямів [001] і [010] та координаційні багатогранники атомів ілюструють рис. 3 й 4 (див. вклейку).

Координаційне число (к. ч.) для атомів Ду дорівнює 18, тоді як для атомів Hf — 16 або 14. Координаційним багатогранником для атомів Hf з к. ч. = 14 є ромбододекаедр: куб, утворений атомами великого розміру (Ду й Hf), кожна з граней якого центрована атомом малого розміру (Si). Атоми Si характеризуються тригонально-призматичною координацією: призми побудовані трьома атомами Ду і трьома атомами Hf. Усі тригональні призми мають додаткові атоми навпроти прямокутних граней.

З відомих раніше п'яти тернарних сполук складу $R_2Ti_3Si_4$, де $R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$, нами при температурі 870 К вдалося підтвердити існування лише двох: $Tb_2Ti_3Si_4$ й $Er_2Ti_3Si_4$. Це може свідчити про те, що окремі представники структурного типу $Sc_2Re_3Si_4$ існують у вузьких температурних інтервалах. Параметри елементарних комірок, що уточнені для сполук $Tb_2Ti_3Si_4$ й $Er_2Ti_3Si_4$, узгоджуються з параметрами, наданими у літературному джерелі [7]. Незначні відмінності у значеннях параметрів комірок можна пояснити утворенням областей гомогенності, але це припущення потребує додаткового підтвердження.

Таким чином, нами вперше встановлено існування одинадцять нових сполук $Du_2\{Zr, Hf\}_3Si_4$, $Ho_2\{Zr, Hf\}_3Si_4$, $Er_2\{Zr, Hf\}_3Si_4$, $Tm_2\{Zr, Hf\}_3Si_4$, $Lu_2\{Ti, Zr, Hf\}_3Si_4$. Нові сполуки є представниками тетрагонального структурного типу $Sc_2Re_3Si_4$ (СП $tP36$, ПР гр. $P4_12_12$). Встановлено, що при переході від титану до цирконію параметри елементарних комірок ізоструктурних сполук збільшуються, що пояснюється меншим розміром атома Ті у порівнянні з атомом Zr. Для всіх сполук з цирконієм значення параметрів є більшими у

Таблиця 3. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполук $Du_2Hf_3Si_4$ (СТ $Sc_2Re_3Si_4$) і $Du_3Ti_2Si_4$ (СТ Zr_5Si_4)

Атом	ПСТ*	Координати атомів			КЗП**	$B_{\text{ізо}}, 10^{-2} \text{ нм}^2$
		x	y	z		
$Du_2Hf_3Si_4$						
Dy	8b	-0,002(2)	0,331(2)	0,2163(9)	1	0,4(2)
Hf1	8b	0,141(2)	0,000(3)	0,368(1)	1	0,4(1)
Hf2	4a	0,185(2)	0,185(2)	0,000	1	0,4(1)
Si1	8b	0,288(9)	0,03(1)	0,154(5)	1	0,7
Si2	8b	0,34(1)	0,24(1)	0,323(6)	1	0,7
$Du_3Ti_2Si_4$						
Dy1	8b	0,011(3)	0,169(3)	0,212(3)	0,86(1)	0,6(2)
Ti1					0,14(1)	
Dy2	8b	0,506(3)	0,164(2)	0,211(7)	0,21(4)	0,6(2)
Ti2					0,79(4)	
Dy3	4a	0,316(5)	0,316(5)	0	0,90(3)	0,6(2)
Ti3					0,10(3)	
Si1	8b	0,198(9)	0,436(7)	0,189(3)	1	0,7
Si2	8b	0,156(9)	0,182(1)	0,325(2)	1	0,7

*Правильна система точок; ** коефіцієнт заповнення позиції.

Таблиця 4. Результати фазового аналізу зразків $Du_{22,2}Hf_{33,3}Si_{44,5}$ (литий) і $Du_{22,2}Ti_{33,3}Si_{44,5}$ (відпал 870 К, дифрактометр ДРОН-2.0 М, Fe $K\alpha$ проміння)

Характеристика параметрів	$Du_{22,2}Hf_{33,3}Si_{44,5}$			$Du_{22,2}Ti_{33,3}Si_{44,5}$		
	$Du_2Hf_3Si_4$	$DuSi$	Hf_5Si_3	$Du_{3,04(13)}Ti_{1,96(13)}Si_4$	$DuSi_{1,67}$	$DuSi$
Вміст, % за масою	71(2)	13(5)	16(4)	72(2)	20(1)	8(1)
Структурний тип	$Sc_2Re_3Si_4$	CrB	Mn_5Si_3	Zr_5Si_4	AlB_2	CrB
Просторова група	$P4_12_12$	<i>Cmcm</i>	$P6_3/mcm$	$P4_12_12$	$P6/mmm$	<i>Cmcm</i>
Параметри комірки, нм						
<i>a</i>	0,7214(3)	0,4185(4)	0,7821(4)	0,69967(8)	0,38434(5)	0,4231(3)
<i>b</i>	—	1,041(1)	—	—	—	1,0419(6)
<i>c</i>	1,3209(5)	0,3815(4)	0,5569(5)	1,2856(2)	0,41091(7)	0,3827(3)
Об'єм комірки, нм ³	0,6874(5)	0,1662(3)	0,2950(3)	0,6294(1)	0,05257(1)	0,1687(2)

порівнянні із значеннями для відповідних ізоструктурних сполук з гафнієм. Це зумовлено дещо більшим атомним розміром Zr у порівнянні з Hf. Підтверджено існування при 870 К двох раніше відомих силіцидів $Tb_2Ti_3Si_4$ й $Er_2Ti_3Si_4$.

1. *Муць Н. М.* Кристалічна структура нових багатокомпонентних алюмінійсиліцидів та алюмінійгерманідів Pr (Tb) і *d*-елементів Ni (Zr, Hf): Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / Львів. нац. ун-т. – Львів, 2007. – 20 с.
2. *Muts N., Manyako M., Lasocha W., Gladyshevskii R.* The Tb–Hf–Si system at 873 K // *Chem. Met. Alloys.* – 2009. – **2**. – P. 187–193.
3. *Villars P., Cenzual K., Gladyshevskii R.* Handbook of inorganic substances 2014. – Berlin: De Gruyter, 2014. – 1717 p.
4. *Villars P., Cenzual K., Penzo M.* Inorganic substances bibliography 2014. – Vol. 1. – Berlin: De Gruyter, 2014. – 1351 p.
5. *Котур Б. Я., Бодак О. И., Заводник В. Е.* Кристаллическая структура соединения $Sc_2V_3Si_4$ // Кристаллография. – 1986. – **31**. – С. 793–795.
6. *Печарський В. К., Бодак О. І., Гладішевський Є. І.* Сполука $Sc_2Re_3Si_4$ – перший представник структурного типу Zr_5Si_4 серед тернарних силіцидів // *Доп. АН УРСР.* – 1978. – № 8. – С. 755–759.
7. *Morozkin A. V., Welter R.* New $R_2Ti_3Si_4$ -type compounds and their magnetic properties ($R = Gd–Er$) // *J. Alloys Compd.* – 2003. – **348**. – P. L1–L2.
8. *Morozkin A. V.* Phase equilibria in the Dy–Ti–Si system at 1200 K // *Ibid.* – 2002. – **345**. – P. 155–157.
9. *Wiles D. B., Young R. A., Sakthivel A.* Program DBWS3.2 for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns // Atlanta (GA): School Phys. Georgia Inst. Technology, 1988. – 11 p.
10. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent developments of the program FULLPROF // *Commis. Powder Diffraction (IUCr), Newsletter.* – 2001. – **26**. – P. 12–19.
11. *Parthé E., Gelato L., Chabot B., Penzo M., Cenzual K., Gladyshevskii R.* TYPPIX Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types: Vol. 1–4. – Heidelberg: Springer, 1993. – 1596 p.
12. *Brandenburg K.* Diamond. – Program for crystal and molecular structure visualization. – Bonn: Crystal Impact, 1999.

Н. М. Муць, Я. А. Токайчук, М. А. Бойко, П. Ю. Демченко,
член-корреспондент НАН Украины Р. Е. Гладышевский

**Представители структурного типа $\text{Sc}_2\text{Re}_3\text{Si}_4$ в системах
 $R-\{\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}\}-\text{Si}$ (R — редкоземельный металл)**

По результатам рентгенофазового, рентгеноструктурного и локального рентгеноспектрального анализов установлено существование одиннадцати новых соединений со структурой типа $\text{Sc}_2\text{Re}_3\text{Si}_4$: $\text{Dy}_2\{\text{Zr}, \text{Hf}\}_3\text{Si}_4$, $\text{Ho}_2\{\text{Zr}, \text{Hf}\}_3\text{Si}_4$, $\text{Er}_2\{\text{Zr}, \text{Hf}\}_3\text{Si}_4$, $\text{Tm}_2\{\text{Zr}, \text{Hf}\}_3\text{Si}_4$, $\text{Lu}_2\{\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}\}_3\text{Si}_4$ и подтверждено существование при температуре 870 К соединений $\text{Tb}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$ и $\text{Er}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$. Установлено, что при переходе от титана к цирконию параметры элементарных ячеек изоструктурных соединений закономерно увеличиваются, а при переходе от циркония к гафнию — уменьшаются.

N. M. Muts, Ya. O. Tokaychuk, M. O. Boyko, P. Yu. Demchenko,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine R. E. Gladyshevskii

**Representatives of the structure type $\text{Sc}_2\text{Re}_3\text{Si}_4$ in $R-\{\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}\}-\text{Si}$
systems (R — rare-earth metal)**

The existence of eleventh new compounds with the structure type $\text{Sc}_2\text{Re}_3\text{Si}_4$: $\text{Dy}_2\{\text{Zr}, \text{Hf}\}_3\text{Si}_4$, $\text{Ho}_2\{\text{Zr}, \text{Hf}\}_3\text{Si}_4$, $\text{Er}_2\{\text{Zr}, \text{Hf}\}_3\text{Si}_4$, $\text{Tm}_2\{\text{Zr}, \text{Hf}\}_3\text{Si}_4$, $\text{Lu}_2\{\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}\}_3\text{Si}_4$ is found on the basis of X-ray phase, X-ray structure, and local energy-dispersive X-ray analyses, and the existence of the compounds $\text{Tb}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$ and $\text{Er}_2\text{Ti}_3\text{Si}_4$ at 870 K is confirmed. It was determined that the unit cell parameters of isostructural compounds consistently increase with the replacement of titanium atoms by zirconium and decrease with the replacement of zirconium atoms by hafnium.