

УДК 548.736.4

СТРУКТУРА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $RCo_{2-x}Li_xSi_2$ ($R = Gd, Dy$)

А. Стецьків¹, В. Павлюк²

¹Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, 76018 Івано-Франківськ, Україна

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Кристалічну структуру тетраарних фаз $GdCo_{2-x}Li_xSi_2$ та $DyCo_{2-x}Li_xSi_2$ (структурний тип $CeGa_2Al_2$, просторова група $I4/mmm$, символ Пірсона $tI10$), які є твердими розчинами на основі тернарних сполук $GdCo_2Si_2$ і $DyCo_2Si_2$, досліджено методом монокристала.

Найбільші за розмірами атоми рідкісноземельних металів укладені в 22-вершинники. Для атомів Si координаційним многогранником є тригональна призма з трьома додатковими атомами; для статистичної суміші атомів літію та кобальту – деформований кубооктаедр. Міжатомні віддалі набувають допустимих для інтерметалічних сполук значень. Утворення твердого розчину відбувається заміщенням атомів кобальту літієм.

Ключові слова: інтерметалічні сполуки, синтез, рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура.

Серед інтерметалічних сполук, які останнім часом активно вивчають, велику увагу приділяють сполукам, що утворюються в багатокомпонентних системах унаслідок взаємодії елементів з різними електронними конфігураціями атомів. Низка таких сполук характеризується цілим комплексом корисних фізико-хімічних властивостей. Потрійні системи складу $Gd-Co-Si$ та $Dy-Co-Si$ достатньо добре вивчені [1–7]. У літературі [8–10] також є відомості про існування тернарних сполук RCo_2Si_2 із структурою типу $CeGa_2Al_2$ в потрійних системах $R-Co-Si$ ($R = Gd$ і Dy). Під час дослідження фазових рівноваг у системах $R-Co-Li-Si$ виявили існування твердих розчинів на основі тернарних сполук RCo_2Si_2 . Ми виконали повне структурне дослідження цих фаз за допомогою рентгенівського методу монокристала, результати якого наведено нижче.

Зразки для дослідження масою 1 г синтезували методом електродугового плавлення шихти з компактних металів високої чистоти з вмістом основного компонента не менше 0,997 масової 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. % Ar) під тиском 1,0 атм. Як гетер використовували губчастий титан. Втрати під час плавлення не перевищували 1 мас. % від маси вихідної шихти. Одержаний зразок відпалювали у вакуумованій кварцовій ампулі за температури 400 °C упродовж 400 год. Відпалені сплави гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул.

Пластинчасті монокристали правильної форми відібрані зі сплавів складу $R_{20}Co_{30}Li_{10}Si_{40}$. Перший етап дослідження проводили фотографічними методами Лауе та обертання (камери РКВ-86, РГНС-2, MoK_{α} -випромінювання). З'ясовано, що ці фази належать до тетрагональної сингонії з дифракційним класом Лауе $I4/mmm$.

Експериментальний масив інтенсивностей із 692 та 684 рефлексів незалежних відбиттів hkl для розшифрування структури одержали на автоматичному монокристальному дифрактометрі XCALIBUR (MoK_{α} -випромінювання, графітовий монохроматор, ω – метод сканування). Структуру визначили прямими методами в просторовій групі $I4/mmm$ з використанням комплексу програм SHELX-97 [11].

Деталі експерименту і результати уточнення для тетрарних фаз $GdCo_{2-x}Li_xSi_2$ та $DyCo_{2-x}Li_xSi_2$ наведені в табл. 1; координати та анізотропні теплові параметри атомів у табл. 2.

Таблиця 1

Експериментальні дані та кристалографічні характеристики фаз $GdCo_{2-x}Li_xSi_2$ та $DyCo_{2-x}Li_xSi_2$

Структурний тип	$CeGa_2Al_2$	$CeGa_2Al_2$
Просторова група	$I4/mmm$	$I4/mmm$
Символ Пірсона	$tI10$	$tI10$
Параметри комірки, нм	$a = 0,39298(2)$ $c = 0,97206(3)$	$a = 0,3881(1)$ $c = 0,9703(1)$
Коефіцієнт поглинання μ , mm^{-1}	40,291	15,521
Тип сканування	ω	ω
Межі θ , град.	4,19 - 34,00	4,19 - 26,00
Межі $h k l$	$-4 \leq h \leq 6, -5 \leq k \leq 6,$ $-14 \leq l \leq 14$	$-4 \leq h \leq 4, -4 \leq k \leq 2,$ $-11 \leq l \leq 12$
Загальна кількість рефлексів	692	684
Незалежні рефлекси	107 ($R_{int} = 0,0394$)	61 ($R_{int} = 0,0318$)
Метод уточнення	Повноматричний МНК по F^2	Повноматричний МНК по F^2
Дані / обмеження / параметри	107 / 0 / 10	61/0/9
Фактор добротності	1,113	1,154
Кінцеві R фактори [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0223,$ $wR_2 = 0,0499$	$R_1 = 0,0211,$ $wR_2 = 0,0487$
Коефіцієнт екстинції	0,021(1)	0,0016(2)
Найбільша/найменша залишкова електронна густина	1,108 і -1,723 $e/\text{\AA}^3$	1,104 і -1,608 $e/\text{\AA}^3$

Таблиця 2

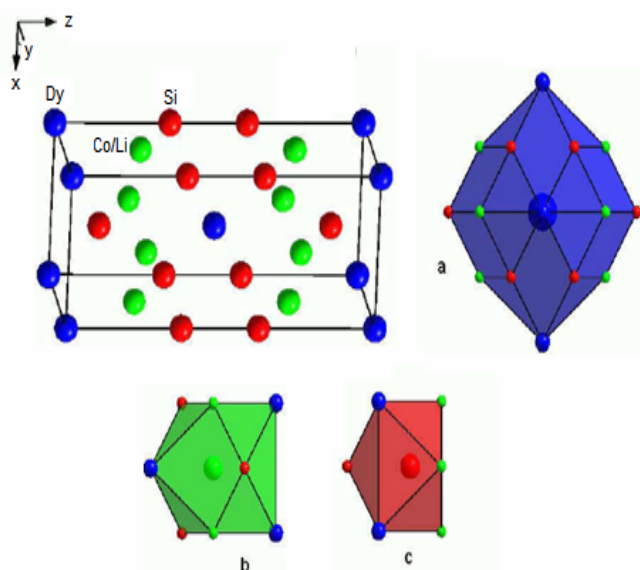
Координати та параметри теплового коливання атомів для $GdCo_{2-x}Li_xSi_2$ та $DyCo_{2-x}Li_xSi_2$, $nm^2 \times 10$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}
$GdCo_{2-x}Li_xSi_2$							
Gd	$2a$	0	0	0	6,8(1)	6,9(2)	7,9(3)
0,75Co/0,25Li	$4e$	0	1/2	1/4	6,4(1)	6,2(2)	7,2(4)
Si	$4d$	0	0	0,3752(3)	6,5(1)	6,8(2)	7,8(2)
$DyCo_{2-x}Li_xSi_2$							
Dy	$2a$	0	0	0	4,3(2)	4,3(2)	5,3(3)
0,75Co/0,25Li	$4e$	0	1/2	1/4	4,1(2)	4,2(4)	5,1(5)
Si	$4d$	0	0	0,3729(2)	4,2(5)	4,2(6)	4,9(1)

Результати обчислення та уточнення кристалічної структури вивчених сполук засвідчили, що вона є надструктурою до структурного типу BaAl_4 .

Положення 4(d) займають, відповідно, атоми Co та Li статистично. Координаційні многогранники (KM) атомів рідкісноземельних металів – 22-вершинники; KM атомів силіцію – тригональна призма із трьома додатковими атомами (КЧ = 9); для статистичної суміші атомів літію та кобальту КЧ = 12 і відповідним KM є деформований кубооктаедр.

Клінографічну проекцію комірки та координаційні многогранники атомів на прикладі фази $\text{DyCo}_{2-x}\text{Li}_x\text{Si}_2$ зображено на рисунку.



Клінографічна проекція елементарної комірки сполуки $\text{DyCo}_{2-x}\text{Li}_x\text{Si}_2$ та координаційні многогранники атомів: *a* – $[\text{DySi}_8(\text{Co/Li})_8\text{Si}_2\text{Er}_4]$,
b – деформований кубооктаедр $[(\text{Co/Li})\text{Si}_4(\text{Co/Li})_4\text{Dy}_4]$,
c – тетрагональна антипризма з одним додатковим атомом Si $[\text{Si}(\text{Co/Li})_4\text{Si}_1\text{Dy}_4]$.

Тверді розчини $\text{GdCo}_{2-x}\text{Li}_x\text{Si}_2$ і $\text{DyCo}_{2-x}\text{Li}_x\text{Si}_2$ утворюються заміщенням атомів кобальту літієм. Зміну періодів кристалічної ґратки наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Зміна періодів кристалічної ґратки атомів для $\text{GdCo}_{2-x}\text{Li}_x\text{Si}_2$ та $\text{DyCo}_{2-x}\text{Li}_x\text{Si}_2$

Склад	a, нм	c, нм	V, нм ³
GdCo_2Si_2	0,39107(2)	0,98130(3)	0,15008
$\text{GdCo}_{1,9}\text{Li}_{0,1}\text{Si}_2$	0,39178(3)	0,98141(5)	0,15064
$\text{GdCo}_{1,7}\text{Li}_{0,3}\text{Si}_2$	0,39237(2)	0,98153(4)	0,15111
$\text{GdCo}_{1,5}\text{Li}_{0,5}\text{Si}_2$	0,39298(2)	0,97206(3)	0,15012
DyCo_2Si_2	0,38601(3)	0,97081(4)	0,14465
$\text{DyCo}_{1,9}\text{Li}_{0,1}\text{Si}_2$	0,38665(2)	0,97482(3)	0,14573
$\text{DyCo}_{1,7}\text{Li}_{0,3}\text{Si}_2$	0,38721(3)	0,97541(4)	0,14625
$\text{DyCo}_{1,5}\text{Li}_{0,5}\text{Si}_2$	0,38790(2)	0,97590(3)	0,14684

1. *Pourarian F., Malik S. K., Boltich E. B.* Structure and magnetic properties of RCo_9Si_2 systems // IEEE Trans. Magn. 1989. Vol. 25. N 5. P. 3315–3317.
2. *Dwight A. E., Vaishnav P. P., Kimball C. W., Matykiewicz J. L.* Crystal structure and Mössbauer effect study of equiatomic (Sc, Y, Ln) – Co – (Si, Ge, Sn) ternary compounds (Ln = Gd–Tm, Lu) // J. Less-Comm. Met. 1986. Vol. 119. P. 319–326.
3. *Pelizzone M., Braun H. F., Müller J.* Magnetic properties of $RCoSi_2$ compounds (R = rare earth) // J. Magn. Magn. Mater. 1982. Vol. 30. P. 33–36.
4. *Гореленко Ю. К., Сколоздра П. В., Дутчак Я. І.* Кристалічна структура та магнітні властивості сполук $R_2Co_3Si_5$ (R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) // Укр. фіз. журн. 1985. Т. 30. № 2. С. 301–304.
5. *Merlo F., Pani M., Fornasini M. L.* Crystal structure and electrical properties of the new R_2TSi_2 compounds (R = rare earths; T = Fe, Co) // J. Alloys Comp. 2004. Vol. 372. P. 80–87.
6. *Merlo F., Fornasini M. L., Pani M.* On the existence and the crystal structure of novel R_3TSi_3 intermetallic phases (R = rare earth; T = Fe, Co, Ni) // J. Alloys Comp. 2005. Vol. 387. P. 165–171.
7. *Jinlei Yao, Morozkin A. V., Mozharivskyy Y.* Coloring problem and magnetocaloric effect of $Gd_3Co_{2.2}Si_{1.8}$ // J. Alloys Comp. 2013. Vol. 550. P. 331–334.
8. *Czjzek G., Oestreich V., Schmidt H.* A study of compounds gd_2si_2 by mössbauer spectroscopy and by bulk magnetization measurements // J. Magn. Magn. Mater. (1989). Vol. 79. P. 42–56.
9. *Leciejewicz J., Kolenda M., Szytula A.* Neutron diffraction study of $RECo_2Si_2$ intermetallics // Solid State Comm. 1983. Vol. 45. P. 145–148.
10. *Leciejewicz J., Szytula A.* Antiferromagnetic ordering in $DyCo_2Si_2$ and $TmCo_2Si_2$ // Solid State Commun. 1983. Vol. 48, P. 55–56.
11. *Sheldrick G. M.* SHELXL-97. Program for crystal structure refinement.-University of Göttingen, Germany, 1997.

STRUCTURE OF SOLID SOLUTIONS $R\text{Co}_{2-x}\text{Li}_x\text{Si}_2$ ($R = \text{Gd}, \text{Dy}$)**A. Stetskiv¹, V. Pavlyuk²**¹*Ivano-Frankivsk National Medical University,
Galytska Str., 2, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine*²*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

The crystal structure of the quaternary phases $\text{GdCo}_{2-x}\text{Li}_x\text{Si}_2$ ($a = 0,39298(2)$, $c = 0,97206(3)$ nm) and $\text{DyCo}_{2-x}\text{Li}_x\text{Si}_2$ ($a = 0,3881(1)$, $c = 0,9703(1)$ nm), which belongs to the CeGa_2Al_2 structure type (space group $I4/mmm$, Pearson symbol $tI10$), was investigated by single crystal method using single crystal diffractometer XCALIBUR (MoK_α -radiation). This structure was resolved by means direct method. Atomic and thermal displacement parameters are refined by SHELX-97.

The results of calculation and refinement of the crystal structure of phases $\text{GdCo}_{2-x}\text{Li}_x\text{Si}_2$ and $\text{DyCo}_{2-x}\text{Li}_x\text{Si}_2$ shown, that they are isostructural to the structural type CeGa_2Al_2 , where Gd and Dy atoms occupying position 2 (a), Si atoms occupying position 4 (d), and statistical mixture of lithium and cobalt atoms – 4 (e).

The coordination polyhedra rare earth metals atoms in this structure – 22-polyhedron. Si atoms are invested in trigonal prism with three additional atoms and cobalt or lithium atoms are surrounded by 12 neighbor atoms in a distorted cuboctahedron form. An interatomic distance are taking permissible importance for intermetallic compounds.

Key words: rare-earth metals, intermetallic compounds, synthesis, X-ray analysis, the crystal structure, polyhedra.

Стаття надійшла до редколегії 03.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016