

УДК 548.736.4

С.Я. Пукас, Р. Черни, М.Б. Маняко, Р.Є. Гладішевський

НОВІ СПОЛУКИ В СИСТЕМІ Er—Ga—Si

У системі Er—Ga—Si синтезовано три нові тернарні сполуки. Методом рентгеноструктурного аналізу полікристалічних зразків визначено структуру сполуки $ErGa_{0.41-0.58}Si_{1.21-1.11}$ (варіант впорядкування ромбічного типу $\alpha-GdSi_2$, $Imma$, $a=0.39544(1)-0.39646(5)$, $b=0.40185(1)-0.40385(5)$, $c=1.33897(4)-1.3467(2)$ нм) та $ErGa_{1.48}Si_{0.52}$ (тетрагональна структура типу $\alpha-ThSi_2$, $I41/amd$, $a=0.40547(4)$, $c=1.4310(2)$ нм). Кристалічну структуру сполуки $Er_4Ga_{2.72}Si_{3.28}$ розшифровано методом монокристалу; вона належить до власного ромбічного типу ($C2cm$, $a=0.38290(10)$, $b=2.4791(8)$, $c=0.41998(13)$ нм). Цей структурний тип споріднений до типу $Pr_4Al_3Ge_3$, однак характеризується розщепленням двох із п'яти положень атомів та іншим розподілом атомів p -елементів по правильним системам точок.

Вміст рідкісноземельного металу (R) у сполуках потрійних систем $R-\{Al,Ga\}-\{Si,Ge\}$ найчастіше становить 33.3 % ат. У кристалічних структурах цих сполук для атомів меншого розміру властива тригонально-призматична координація; призми, як правило, побудовані виключно з атомів R . Окремі із сполук характеризуються дефектністю по p -елементу, тому їхні склади зміщуються у бік більшого вмісту рідкісноземельного металу. Наприклад, структурний тип AlB_2 (символ Пірсона $hP3$, просторова група $P6/mmm$ [1]) реалізується при вмісті 40 % ат. R . Тобто, положення атома B зайняте на 3/4 і склад сполуки відповідає формулі $RM_{1.5}$, де M — статистична суміш атомів елементів III та IV груп. На ізоконцентраті 40 % ат. R утворюються також інші тернарні сполуки, структури яких побудовані із фрагментів типу AlB_2 . Так, у системах $R-Al-Si$ [2–5]

знайдені силіциди з тетрагональною структурою типу Mo_2FeB_2 ($tP10$, $P4/mbm$ [6]) та ромбічною структурою типу W_2CoB_2 ($oI10$, $Immm$ [7]). Як видно з табл. 1, ці сполуки характерні лише для рідкісноземельних металів ітрієвої підгрупи, тоді як у системах $R-Al-Ge$ [8] сполуки подібного складу утворюються тільки з рідкісноземельними металами церієвої підгрупи та кристалізуються у ромбічному структурному типі $Pr_4Al_3Ge_3$ ($oS20$, $Cmcm$ [9]). Відомості про існування сполук із вмістом 40 % ат. R у системах $R-Ga-\{Si,Ge\}$ відсутні. Однак у системах $R-Ga-Si$ на ізоконцентраті 33 % ат. R існують сполуки, структури яких належать до близькоспоріднених типів $\alpha-ThSi_2$ ($tI12$, $I41/amd$ [10]) та $\alpha-GdSi_2$ ($oI12$, $Imma$ [11]). Як видно з табл. 1, більшість сполук утворюються з рідкісноземельними металами церієвої підгрупи [12–19]. Незначну кількість сполук із рідкіснозе-

Т а б л и ц я 1

Силіциди та германіди рідкісноземельних металів, алюмінію з вмістом 40 % ат. R , сполуки $R(Ga,Si)_2$ та їхні структурні типи

Сполука	Структурний тип	La	Ge	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Y	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$R_2Al_{1.5}Si_{1.5}$	Mo_2FeB_2								+	+	+	+	+	+	+	
R_2AlSi_2	W_2CoB_2								+			+	+	+		+
$R_4Al_3Ge_3$	$Pr_4Al_3Ge_3$		+	+	+	+										
$R(Ga,Si)_2$	$\alpha-ThSi_2$	+	+	+	+	+		+	+		+					
$R(Ga,Si)_{2-x}$	$\alpha-GdSi_2$				+	+			+							

* Робота виконана в рамках гранту Міністерства освіти та науки України № 0106U001300.

мельними металами ітрієвої підгрупи, в певній мірі, можна пояснити відсутністю систематичних досліджень відповідних потрійних систем.

Метою цієї роботи був пошук тернарних сполук у системі Er—Ga—Si при 870 K в області між дисиліцидом і дигалідом ербію.

Для проведення дослідження нами синтезовано 5 подвійних і 15 потрійних сплавів. Зразки готували сплавленням шихти з компактних металів високої чистоти (Er — 99.82, Ga — 99.985, Si — 99.999 %) в електродуговій печі в атмосфері аргону під тиском ~50 кПа. Сплави гомогенізували у вакуумованих кварцевих ампулах при 870 K впродовж 720 год у печі Vulcan A-550 з автоматичним регулюванням температури $\pm 1-2$ K. Відпалені сплави гартували в холодній воді без попереднього розбивання ампул.

Рентгеновський фазовий аналіз здійснювали на основі дифрактограм, одержаних на дифрактометрі ДРОН-2.0 (проміння FeK_{α}). Індексуювання порошкограм проводили з використанням програм LATCON [20] і DICVOL [21] (визначення періодів ґратки) та POWDER CELL [22] (розрахунок теоретичних дифрактограм), а також баз даних TYPX [23] (стандартизовані дані структурних типів неорганічних сполук) і PAULING FILE [24] (структурні характеристики неорганічних сполук).

Визначення кристалічних структур проводили методом порошку та монокристалу. Для полікристалічних зразків були отримані масиви дифракційних даних на автоматичних дифрактометрах. Уточнення структурних параметрів здійснювали методом Рітвельда за допомогою програми DBWS [25]. Для зразка складу $Er_{33.3}Ga_{15}Si_{51.7}$ було одержано масив даних на дифрактометрі HZG-4a (проміння CuK_{α}) у діапазоні кутів $10 \leq 2\theta \leq 145^\circ$ з кроком 0.05° і часом сканування в точці 20 с, а для зразків $Er_{28.5}Ga_{43}Si_{28.5}$, $Er_{33.3}Ga_{20}Si_{46.7}$, $Er_{33.3}Ga_{33.3}Si_{33.4}$, $Er_{33.3}Ga_{46.7}Si_2$ та $Er_{40}Ga_{30}Si_{30}$ — на дифрактометрі ДРОН-2.0 (проміння FeK_{α}) в діапазоні кутів $20 \leq 2\theta \leq 120^\circ$ з кроком 0.05° і часом сканування в точці 3 с.

Початкове дослідження монокристалу, виділеного зі сплаву складу $Er_{33.3}Ga_{46.7}Si_{20}$, здійснювали фотографічними методами Лауе та обертання (камера РКВ-86, проміння MoK_{α}). Повне визначення кристалічної структури було проведено на основі масиву даних, отриманого на дифрактометрі STOE IPDS II (проміння MoK_{α}), з використанням програми SHELX [26].

Рентгеновський фазовий аналіз полікристалічних зразків підтвердив існування при 870 K

бінарних силіцидів $ErSi_{1.67}$, $ErSi$ та галідів $ErGa_6$, $ErGa_2$, $ErGa$, а також вказав на утворення двох тернарних сполук у досліджуваній області системи Er—Ga—Si. На дифракційній картині сплаву складу $Er_{33.3}Ga_{15}Si_{51.7}$ спостерігаються відбиття, які не належать жодній бінарній сполуці (відомості про утворення тернарних сполук у досліджуваній системі відсутні). Модель структури нової сполуки $Er(Ga,Si)_{2-x}$ була вибрана виходячи з того, що у споріднених системах відомі тернарні сполуки із структурами близькоспоріднених типів $\alpha-ThSi_2$ та $\alpha-GdSi_2$. В свою чергу, індексування дифракційних піків, проведене за допомогою програми DICVOL, вказало на ромбічну комірку. Таким чином, встановлено, що кристалічна структура нової сполуки належить до типу $\alpha-GdSi_2$. Результати структурних уточнень по дифракційних даних зразка $Er_{33.3}Ga_{15}Si_{51.7}$ наведено в табл. 2; для опису профілю піків використано функцію псевдо-Войта. Координати атомів і коефіцієнти заповнення позицій, а також міжатомні відстані для сполуки із структурою типу $\alpha-GdSi_2$ подано в табл. 3 та 4. Для положення атома Er уточнено ізотропний параметр теплового коливання, тоді як для положень атомів Ga та Si його

Т а б л и ц я 2

Результати уточнення структури сполуки $Er(Ga,Si)_{2-x}$ *

Фаза	$ErGa_{0.41(2)}Si_{1.21(2)}$
Просторова група	<i>Imma</i>
Параметри комірки, нм:	
<i>a</i>	0.39544(1)
<i>b</i>	0.40185(1)
<i>c</i>	1.33897(4)
Об'єм комірки <i>V</i> , нм ³	0.21278(1)
Кількість формульних одиниць <i>Z</i>	4
Густина <i>D_x</i> , г·см ⁻³	7.183
Фактор шкали <i>SF</i>	$0.150(1) \cdot 10^{-3}$
Параметр текстури <i>G</i> [напрямок]	0.958(3) [001]
Кількість відбиттів	142
Фактор достовірності <i>R_B</i>	0.089
Нульове значення 2θ , град.	-0.009(2)
Параметри ширини піків <i>U</i> , <i>V</i> , <i>W</i>	0.060(4), -0.042(5), 0.023(1)
Параметр змішування η	0.59(1)
Параметр асиметрії піків <i>C_M</i>	-0.15(1)
Кількість уточнених параметрів	21
Фактор достовірності <i>R_p</i> , <i>R_{wp}</i>	0.037, 0.053
Фактор добротності <i>S</i>	0.72

* Сплав $Er_{33.3}Ga_{15}Si_{51.7}$, метод порошку, дифрактометр HZG-4a, проміння CuK_{α} .

Т а б л и ц я 3

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів і коефіцієнти заповнення позицій у структурі сполуки $\text{ErGa}_{0.41}\text{Si}_{1.21}$ *

АТОМ	Координати атомів			$B_{\text{ізо}}, 10^{-2}$ нм ²	КЗП**
	x	y	z		
Er	0	1/4	0.6252(1)	0.27(3)	1.0
M	0	1/4	0.0509(3)	0.7	0.865
Si	0	1/4	0.2215(6)	0.7	0.760(9)

* Тип $\alpha\text{-GdSi}_2$, символ Пірсона *oI12*, просторова група *Imma*, $a=0.39544(1)$, $b=0.40185(1)$, $c=1.33897(4)$ нм, $Z=4$, $M=\text{Ga}_{0.523(9)}\text{Si}_{0.477(9)}$; правильна система точок (4c); ** КЗП — коефіцієнт заповнення позицій.

Т а б л и ц я 4

Міжатомні відстані в структурі сполуки $\text{ErGa}_{0.41}\text{Si}_{1.21}$

Атоми		δ , нм	Атоми		δ , нм
Er	-2 Si	0.2872(6)	M*	-1 Si	0.2284(9)
	-4 M	0.2989(1)		-2 M	0.2428(3)
	-2 M	0.3077(3)		-4 Er	0.2989(1)
	-4 Si	0.3100(3)		-2 Er	0.3077(3)
	-2 Er	0.3883(2)		Si	-2 Si
-2 Er	0.3909(2)	-1 M	0.2284(9)		
-2 Er	0.3954(0)	-2 Er	0.2872(6)		
-2 Er	0.4018(0)	-4 Er	0.3100(3)		

* $M=\text{Ga}_{0.523(9)}\text{Si}_{0.477(9)}$.

було зафіксовано ($B_{\text{ізо}}=0.7 \cdot 10^{-2}$ нм²), але в цих випадках визначали коефіцієнти заповнення позицій. Розрахунки з розміщенням в обох положеннях атомів малого розміру виключно атомів Si вказали, що одне з них частково містить атоми з більшою кількістю електронів (тобто, атоми Ga), а друге — вакансії. Тому структурне уточнення було проведено з таким розподілом атомів Ga та Si: в першому положенні — статистична суміш

атомів обох елементів, у другому — лише атоми Si. Визначений коефіцієнт заповнення останньої позиції становить 0.760, що відповідає ~3 валентним електронам на атом. Таку ж концентрацію валентних електронів для першої позиції вдалося досягнути при значенні загального коефіцієнту заповнення 0.865: $(3 \cdot 0.523 + 4 \cdot 0.477) \cdot 0.865 \approx 3$. Таким чином, склад нової сполуки в сплаві $\text{Er}_{33.3}\text{Ga}_{15}\text{Si}_{51.7}$ відповідає формулі $\text{ErGa}_{0.41}\text{Si}_{1.21}$.

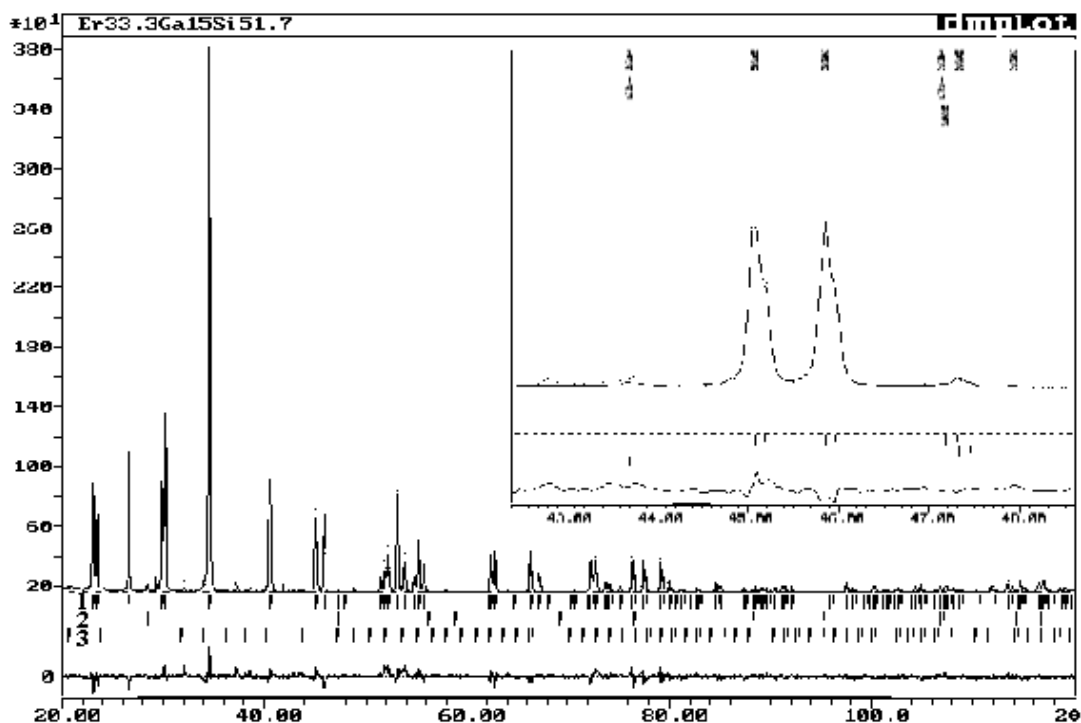


Рис. 1. Спостережувана (точки), розрахована (лінія) та різницева (внизу) дифрактограми зразка $\text{Er}_{33.3}\text{Ga}_{15}\text{Si}_{51.7}$; штрихи вказують положення піків для фаз $\text{ErGa}_{0.41}\text{Si}_{1.21}$ (1), Si (2) і Er_2O_3 (3). Вставка з області кутів $43 < 2\theta < 48^\circ$ ілюструє ромбічність структури ($a \neq b$).

Слід зазначити, що цей зразок виявився трифазним — окрім основної фази $\text{ErGa}_{0.41}\text{Si}_{1.21}$ (96 %) він містить ще сліди Si (2 %) та Er_2O_3 (2 %); склад зразка за рентгеноструктурним дослідженням — $\text{Er}_{36}\text{Ga}_{15}\text{Si}_{49}$. Графічний результат уточнення представлено на рис. 1.

Сполуку із структурою типу $\alpha\text{-GdSi}_2$ знайдено також у сплавах складів $\text{Er}_{33.3}\text{Ga}_{10}\text{Si}_{56.7}$, $\text{Er}_{33.3}\text{Ga}_{20}\text{Si}_{46.7}$ ($\text{ErGa}_{0.48}\text{Si}_{1.17}$ — 80 %, $\text{ErSi}_{1.5}$ — 18 %, Er_2O_3 — 2 %), $\text{Er}_{40}\text{Ga}_{30}\text{Si}_{30}$ та $\text{Er}_{28.5}\text{Ga}_{43}\text{Si}_{28.5}$. Проведене дослідження вказує на те, що ця сполука має область гомогенності, яка простягається від 10 до 22 % ат. Ga. При збільшенні вмісту Ga відбувається поступове заміщення атомів Si на атоми Ga, що супроводжується частковим заповненням вакансій тільки в одній правильній системі точок. Друга позиція атомів малого розміру містить лише Si і коефіцієнт її заповнення залишається незмінним (~3/4).

Зразок $\text{Er}_{40}\text{Ga}_{30}\text{Si}_{30}$ виявився трифазним — окрім сполуки $\text{Er}(\text{Ga},\text{Si})_{2-x}$ (склад $\text{ErGa}_{0.58}\text{Si}_{1.11}$)

Т а б л и ц я 5

Результати уточнення структур індивідуальних фаз у сплаві $\text{Er}_{40}\text{Ga}_{30}\text{Si}_{30}$ *

Фаза	$\text{ErGa}_{0.58}\text{Si}_{1.11}$	$\text{ErGa}_{1.48}\text{Si}_{0.52}$
Вміст, % мас.	53(4)	44(6)
Просторова група	<i>Imma</i>	$I4_1/amd$
Параметри комірки, нм: <i>a</i>	0.39646(5)	0.40547(4)
<i>b</i>	0.40385(5)	—
<i>c</i>	1.3467(2)	1.4310(2)
Об'єм комірки <i>V</i> , нм ³	0.21563(5)	0.23527(4)
Кількість формульних одиниць <i>Z</i>	4	4
Густина D_x , г·см ⁻³	7.357	8.048
Фактор шкали <i>SF</i>	$0.730(6) \cdot 10^{-4}$	$0.463(7) \cdot 10^{-4}$
Параметр текстури <i>G</i> [напрям]	0.930(5) [001]	0.970(6) [001]
Кількість відбиттів	63	35
Фактор достовірності R_B	0.087	0.063
Нульове значення 2θ , град.	-0.091(7)	
Параметри ширини піків: <i>U, V, W</i>	0.20(6), 0.22(7), 0.02(2)	
Параметр змішування η	0.69(2)	
Параметр асиметрії піків S_M	-0.09(2)	
Кількість уточнених параметрів	25	
Фактор достовірності R_p, R_{wp}	0.063, 0.081	
Фактор добротності <i>S</i>	0.88	

* Метод порошку, дифрактометр ДРОН-2.0, проміння $\text{FeK}\alpha$.

Т а б л и ц я 6

Координати атомів у структурі сполуки $\text{ErGa}_{1.48}\text{Si}_{0.52}$ *

Атом	ПСТ	Координати атомів		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Er	4 <i>a</i>	0	3/4	1/8
<i>M</i>	8 <i>e</i>	0	1/4	0.2923(3)

* Тип $\alpha\text{-ThSi}_2$, символ Пірсона *oI12*, просторова група $I4_1/amd$, $a=0.40547(4)$, $c=1.4310(2)$ нм, $Z=4$, $M=\text{Ga}_{0.74(2)}\text{Si}_{0.26(2)}$.

Т а б л и ц я 7

Міжатомні відстані в структурі сполуки $\text{ErGa}_{1.48}\text{Si}_{0.52}$ ($M = \text{Ga}_{0.74(2)}\text{Si}_{0.26(2)}$)

Атоми	δ , нм	Атоми	δ , нм
Er	-8 <i>M</i> 0.3102(2)	<i>M</i> -2 <i>M</i>	0.2361(3)
	-4 <i>M</i> 0.3137(3)	-1 <i>M</i>	0.2367(6)
	-4 Er 0.4055(0)	-4 Er	0.3102(2)
	-4 Er 0.4112(0)	-2 Er	0.3137(3)

та слідов Er_2O_3 (4 %) він містить відбиття, які належать ще одній новій тернарній сполуці. Ця сполука також присутня у зразках складів $\text{Er}_{28.5}\text{Ga}_{43}\text{Si}_{28.5}$, $\text{Er}_{33.3}\text{Ga}_{33.3}\text{Si}_{33.4}$ та $\text{Er}_{33.3}\text{Ga}_{46.7}\text{Si}_{20}$.

Дифрактометричне дослідження полікристалічного зразка $\text{Er}_{40}\text{Ga}_{30}\text{Si}_{30}$ дозволило встановити структуру нової сполуки. Вона належить до структурного типу $\alpha\text{-ThSi}_2$ та доповнює ряд ізоструктурних сполук $R(\text{Ga},\text{Si})_2$ (див. табл. 1). Результати уточнення структур індивідуальних фаз у дослідженому сплаві наведено в табл. 5. Для опису профілю піків використано функцію псевдо-Войта. Координати атомів і міжатомні відстані в структурі типу $\alpha\text{-ThSi}_2$ представлено в табл. 6 та 7. Параметр теплового коливання для положення атомів малого розміру було зафіксовано, але уточнювали співвідношення Ga/Si при повній його зайнятості. Визначений склад сполуки — $\text{ErGa}_{1.48}\text{Si}_{0.52}$ а склад сплаву за структурним уточненням — $\text{Er}_{37}\text{Ga}_{33}\text{Si}_{30}$. Експериментальну та теоретичну порошкограми дослідженого зразка зображено на рис. 2.

У системі Er—Ga—Si нами виявлено ще одну тернарну сполуку — $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$, монокристал якої утворився у сплаві складу $\text{Er}_{33.3}\text{Ga}_{46.7}\text{Si}_{20}$. Слід зазначити, що на порошкограмі цього зразка, який був відпалений при 870 К, відбиття вищезгаданої сполуки не спостерігається. Методом

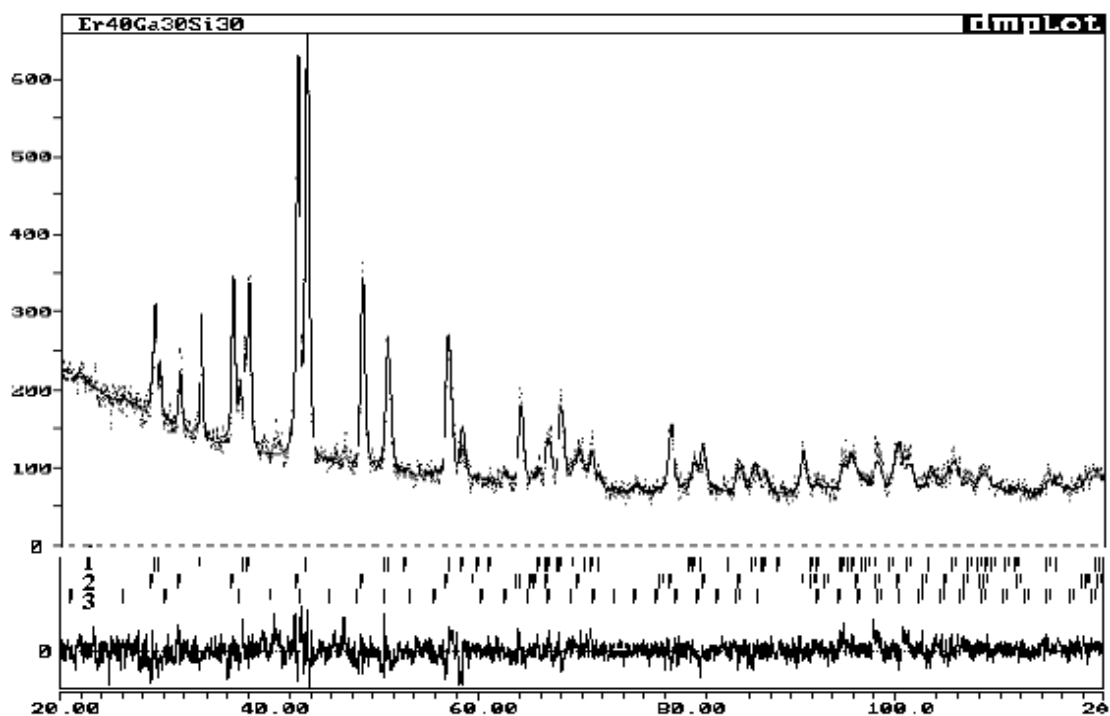


Рис. 2. Спостережувана (точки), розрахована (лінія) та різницева (внизу) дифрактограми зразка $\text{Er}_{40}\text{Ga}_{30}\text{Si}_{30}$; штрихи вказують положення піків для фаз $\text{ErGa}_{0.58}\text{Si}_{1.11}$ (1), $\text{ErGa}_{1.48}\text{Si}_{0.52}$ (2) та Er_2O_3 (3).

Т а б л и ц я 8

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури сполуки $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$

Просторова група	$C2cm$	Просторова група	$C2cm$
Параметри комірки, нм: a	0.38290(10)	Фактор достовірності усереднення R_{int}	0.0931
b	2.4791(8)	Інтервал hkl	$0 \leq h \leq 5, 0 \leq k \leq 33, 0 \leq l \leq 5$
c	0.41998(13)	Уточнення на основі F^2	
Об'єм комірки V , nm^3	0.3987(2)	Фактори достовірності R (для $F > 2\sigma(F)$)	0.0675 (0.0593)
Кількість формульних одиниць Z	4	wR	0.1473 (0.1438)
Густина D_X , $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	7.921	Фактор добротності S	1.176
Коефіцієнт абсорбції μ , мм^{-1}	51.055	Кількість уточнених параметрів	39
Форма кристалу	Пластинка	Вагова схема	$w = 1/[(\sigma F_0)^2 + 284.5P]$, де $P = -(F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Розміри кристалу, мм	0.010×0.086×0.100	Різницева електронна густина	
Колір кристалу	Сірий з металічним блиском	$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e, Å)	5.50
Метод сканування	ϕ -обертання	$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e, Å)	-7.51
Кількість відбить: заміряних	1656	Коефіцієнт екстинкції	0.0019(4)
незалежних	521		
із $F > 2\sigma(F)$	451		

* Метод монокристалу, дифрактометр STOE IPDS II, проміння $\text{MoK}\alpha$.

рентгеноструктурного аналізу монокристалу встановлено, що тернарний силіцид $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$ кристалізується у структурному типі, спорідненому до типу $\text{Pr}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3$, який відомий лише для чотирьох

германідів (див. табл. 1). Експериментальні умови одержання та обробки масиву дифракційних даних і деталі уточнення структури подано в табл. 8. Координати атомів і коефіцієнти заповнення по-

зицій у структурах сполук $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$ та $\text{Pr}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3$ приведено в табл. 9 і 10, а параметри теплового коливання атомів у першій структурі — в

Т а б л и ц я 9

Координати атомів і коефіцієнти заповнення позицій у структурі сполуки $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$

Атом	x	y	z	КЗП
Er(1)	0.0113(14)	0.42084(8)	1/4	0.947(6)
Er(1')	0.044(12)	0.3772(17)	1/4	0.053(6)
Er(2)	0.0000	0.79632(8)	1/4	1.0
Ga(1)	0.048(5)	0.0229(3)	1/4	0.742(13)
Ga(1')	-0.005(17)	-0.0029(9)	1/4	0.258(13)
M(2)	0.013(8)	0.1181(4)	1/4	1.0
M(3)	0.014(8)	0.6780(5)	1/4	1.0

* Власний тип, символ Пірсона $oS28-8$, просторова група $C2cm$, $a=0.38290(10)$, $b=2.4791(8)$, $c=0.41998(13)$ нм, $Z=4$, $M(2)=\text{Ga}_{0.29(4)}\text{Si}_{0.71(4)}$, $M(3)=\text{Ga}_{0.07(4)}\text{Si}_{0.93(4)}$; ПСТ — $4c$.

Т а б л и ц я 10

Координати атомів у структурі сполуки $\text{Pr}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3$ *

Атом	x	y	z
Pr(1)	0	0.42758	1/4
Pr(2)	0	0.79475	1/4
M(1)	0	0.02370	1/4
Al(2)	0	0.11809	1/4
Ge(3)	0	0.67423	1/4

* Власний тип, символ Пірсона $oS20$, просторова група $Cmcm$, $a=0.4161$, $b=2.6261$, $c=0.4373$ нм, $M=\text{Al}_{0.558}\text{Ge}_{0.442}$; ПСТ — $4c$.

Т а б л и ц я 11

Еквівалентні та анізотропні параметри теплового коливання атомів (10^{-2} нм²) у структурі сполуки $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$ *

Атом	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}
Er(1)/Er(1')	0.0145(6)	0.0103(10)	0.0222(11)	0.0109(8)	0.003(2)
Er(2)	0.0110(6)	0.0060(9)	0.0201(11)	0.0070(8)	0.000(2)
Ga(1)/Ga(1')	0.019(3)	0.043(8)	0.001(3)	0.014(3)	0.002(4)
M(2)	0.021(3)	0.017(5)	0.034(6)	0.012(4)	0.012(10)
M(3)	0.014(3)	0.004(5)	0.034(6)	0.004(4)	0.000(10)

* $M(2)=\text{Ga}_{0.29(4)}\text{Si}_{0.71(4)}$, $M(3)=\text{Ga}_{0.07(4)}\text{Si}_{0.93(4)}$; $U_{13}=0$, $U_{23}=0$.

табл. 11. Міжатомні відстані наведено в табл. 12; вони добре узгоджуються з атомними радіусами компонентів.

Т а б л и ц я 12

Окремі міжатомні відстані в структурі сполуки $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$ *

Атоми	δ , нм	Атоми	δ , нм
Er(1) — 2 M(2)	0.300(2)	Er(2) — 2 Er(2)	0.3829(1)
— 2 M(2)	0.301(2)	— 2 Er(2)	0.4200(1)
— 2 Ga(1)	0.308(1)	Ga(1) — 1 M(2)	0.236(1)
— 1 Ga(1)	0.309(1)	— 2 Ga(1)	0.2388(7)
— 2 M(3)	0.3227(9)	— 2 Er(1)	0.308(1)
— 2 Ga(1)	0.325(2)	— 1 Er(1)	0.309(1)
— 1 Ga(1)	0.326(2)	— 2 Er(1)	0.325(2)
— 1 Er(2)	0.3610(4)	— 1 Er(1)	0.326(2)
— 1 Er(2)	0.3655(4)	M(2) — 1 Ga(1)	0.236(1)
— 2 Er(1)	0.3829(1)	— 1 M(3)	0.242(3)
— 2 Er(1)	0.4200(1)	— 1 M(3)	0.243(3)
— 2 Er(1)	0.4451(4)	— 2 Er(2)	0.2985(7)
Er(2) — 2 M(3)	0.288(2)	— 2 Er(1)	0.300(2)
— 1 M(3)	0.293(1)	— 2 Er(1)	0.301(2)
— 2 M(3)	0.295(2)	M(3) — 1 M(2)	0.242(3)
— 2 M(2)	0.2985(7)	— 1 M(2)	0.243(3)
— 1 Er(1)	0.3610(4)	— 2 Er(2)	0.288(2)
— 4 Er(2)	0.3654(3)	— 1 Er(2)	0.293(1)
— 1 Er(1)	0.3655(4)	— 2 Er(2)	0.295(2)
		— 2 Er(1)	0.3227(9)

* $M(2)=\text{Ga}_{0.29(4)}\text{Si}_{0.71(4)}$, $M(3)=\text{Ga}_{0.07(4)}\text{Si}_{0.93(4)}$.

У порівнянні з типом $\text{Pr}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3$ у структурі сполуки $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$ має місце розщеплення одного з двох положень атомів великого розміру (Er(1)) та інший розподіл по правильним системам точок атомів меншого розміру. Впорядковані положення атомів Al та Ge, характерні для прототипу, в силіциді зайняті статистичною сумішшю атомів Ga та Si з переважаючим вмістом Si (71 та 93 % відповідно). Положення, що займає суміш атомів Al та Ge в прототипі, в силіциді розщеплено та зайнято виключно атомами Ga. Більше того, кращі фактори достовірності нам вдалося досягнути уточненням структури в нецентросиметричній просторовій групі $C2cm$ (нестандартна установка просторової групи $Ama2$ [27]).

Структури типів $\alpha\text{-GdSi}_2$ та $\alpha\text{-ThSi}_2$,

в яких кристалізуються нові сполуки $\text{ErGa}_{0.41-0.58}\text{Si}_{1.21-1.11}$ та $\text{ErGa}_{1.48}\text{Si}_{0.52}$ близькоспоріднені. Ромбічна структура типу $\alpha\text{-GdSi}_2$ є деформованою похідною тетрагональної структури типу $\alpha\text{-ThSi}_2$. Вони характеризуються виключно тригонально-призматичною координацією атомів Ga та Si. Більше того, простір у цих структурах повністю викладений тригональними призмами, у вершинах яких знаходяться атоми рідкісноземельного металу. Структури типів $\alpha\text{-GdSi}_2$ та $\alpha\text{-ThSi}_2$ (рис. 3) є похідними гексагонального типу AlB_2 з іншим варіантом укладки тригональних призм R_6 .

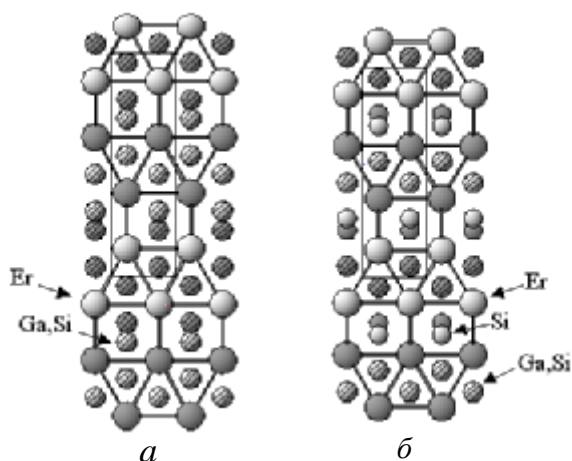


Рис. 3. Проекції кристалічних структур типів $\alpha\text{-ThSi}_2$ (а) та $\alpha\text{-GdSi}_2$ (б) вздовж напрямку [100].

На відміну від структури типу AlB_2 , в якій кожен наступний шар тригональних призм аналогічний попередньому, осі призм у структурах типів $\alpha\text{-GdSi}_2$ та $\alpha\text{-ThSi}_2$ у кожному наступному шарі повернені на 90° . Атоми Ga та Si утворюють каркас, у якому кожен атом має трьох сусідів, тоді як у структурі типу AlB_2 атоми меншого розміру утворюють плоскі гексагональні сітки. В структурах нових тернарних силіцидів для атому Er характерне координаційне число 20 і його координаційним многогранником є гексагональна призма складу $(\text{Ga,Si})_{10}\text{Er}_2$ з додатковими атомами навпроти кожної грані (рис. 4). Як вже зазначалося, атоми Ga та Si знаходяться в центрах тригональних призм Er_6 з трьома додатковими атомами меншого розміру, які розміщені навпроти прямокутних граней призми; координаційне число — 9.

У структурі сполуки $\text{ErGa}_{1.48}\text{Si}_{0.52}$ (тип $\alpha\text{-ThSi}_2$) атоми Ga та Si займають одне кристалографічне положення, а в структурі сполуки $\text{ErGa}_{0.41-0.58}\text{Si}_{1.21-1.11}$ (тип $\alpha\text{-GdSi}_2$) — два.

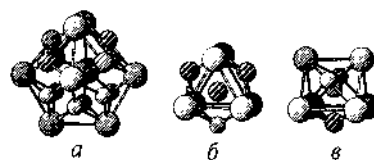


Рис. 4. Координаційні многогранники атомів Er (а), статистичної суміші Ga,Si (б) та атомів Si (в) у структурі сполуки $\text{ErGa}_{0.41-0.58}\text{Si}_{1.21-1.11}$.

Причому має місце часткове впорядкування, тому останню структуру можна вважати тернарним варіантом бінарного типу $\alpha\text{-GdSi}_2$. Ромбічна (псевдотетрагональна) симетрія структури сполуки $\text{ErGa}_{0.41-0.58}\text{Si}_{1.21-1.11}$, мабуть, є результатом впорядкування атомів малого розміру. В їхньому каркасі можна виділити два види зигзагоподібних ланцюжків — з атомів Si та із статистичної суміші атомів Ga і Si. Ланцюжки -Si- простягаються вздовж напрямку [100], тоді як ланцюжки -Ga,Si- — вздовж [010]. В результаті параметр комірки a менший від параметру b , оскільки радіус атома Si менший від радіусу атома Ga (0.132 нм в порівнянні з 0.141 нм).

У структурі сполуки $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$ для атомів Ga та Si також характерна тригонально-призматична координація, однак простір не повністю викладений з тригональних призм Er_6 . На рис. 5 зображено проекції структур $\text{Pr}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3$ та $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$. Ці структури вибудовані з тришарових бло-

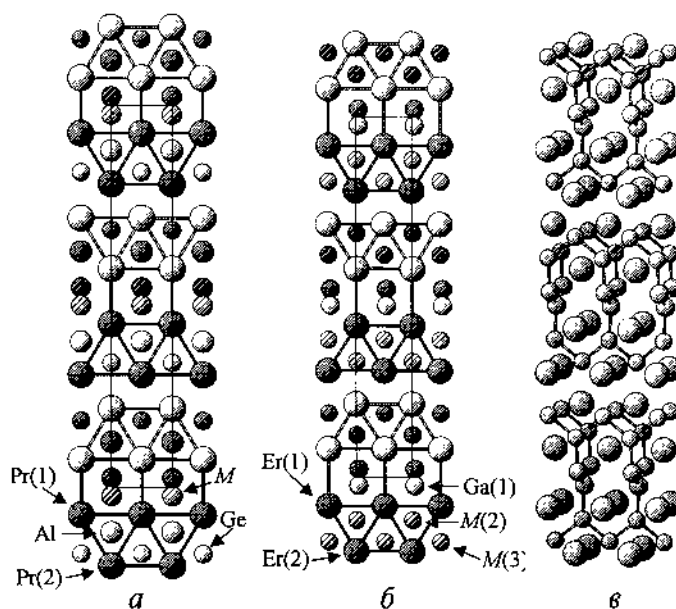


Рис. 5. Проекції кристалічних структур типів $\text{Pr}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3$ (а) та $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$ (б) вздовж напрямку [001] і каркас із атомів меншого розміру (в).

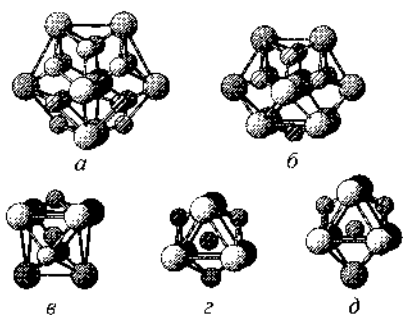


Рис. 6. Координаційні многогранники атомів у положеннях Er(1) (а), Er(2) (б), Ga(1) (в), M(2) (г) та M(3) (д) структури сполуки $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$.

ків тригональних призм, розділених шаром структури типу W (незаповнені тетраедри Er_4). Орієнтація призм у сусідніх шарах блоку аналогічна орієнтації призм у структурах типів $\alpha\text{-ThSi}_2$ та $\alpha\text{-GdSi}_2$. У структурі германіду статистична суміш атомів Al та Ge розміщена в центральному шарі блоку, а в структурі силіциду в цьому шарі має місце впорядкування (однак положення розщеплені), тоді як в двох інших шарах міститься статистична суміш атомів Ga та Si. Атоми меншого розміру утворюють розірвані каркаси.

У структурі $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$ атоми Er, в основному, знаходяться в двох кристалографічно незалежних положеннях і характеризуються координаційним оточенням із 20 та 17 атомів (рис. 6). Їхні поліедри — гексагональні $\text{Ga}_6(\text{Ga},\text{Si})_4\text{Er}_2$ та пентагональні $(\text{Ga},\text{Si})_4\text{Er}_6$ призми з додатковими атомами навпроти усіх граней. Тригональні призми навколо атомів меншого розміру мають по три додаткові атоми (навпроти прямокутних граней).

Отож, у потрійній системі Er—Ga—Si в області 33.3—40 % ат. Er утворюються три сполуки. В їхніх структурах атоми меншого розміру розміщені в центрах тригональних призм з атомів Er. Для двох сполук спостерігається тенденція до впорядкування атомів Ga та Si.

РЕЗЮМЕ. В системі Er—Ga—Si синтезовані три нові трійні соединения. Методом рентгеноструктурного аналізу поликристаллических образцов установлена структура соединения $\text{ErGa}_{0.41-0.58}\text{Si}_{1.21-1.11}$ (вариант упорядочения ромбического типа $\alpha\text{-GdSi}_2$, Imma , $a=0.39544(1)\text{--}0.39646(5)$, $b=0.40185(1)\text{--}0.40385(5)$, $c=1.33897(4)\text{--}1.3467(2)$ нм) и $\text{ErGa}_{1.48}\text{Si}_{0.52}$ (тетрагональная структура типа $\alpha\text{-ThSi}_2$, $I4_1/amd$, $a=0.40547(4)$, $c=1.4310(2)$ нм). Кристаллическая структура соединения $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$ решена методом монокристалла; она принадлежит к собственному ромбическому типу ($C2cm$, $a=0.38290(10)$, $b=2.4791(8)$, $c=0.41998(13)$ нм). Этот структурный тип родственен типу $\text{Pr}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3$, но характе-

ризуется расщеплением двух из пяти положений атомов и иным распределением атомов p -элементов по правильным системам точек.

SUMMARY. Three new ternary compounds have been synthesized in the Er—Ga—Si system. The crystal structures of the compounds $\text{ErGa}_{0.41-0.58}\text{Si}_{1.21-1.11}$ (ordering variant of the orthorhombic structure type $\alpha\text{-GdSi}_2$, Imma , $a=0.39544(1)\text{--}0.39646(5)$, $b=0.40185(1)\text{--}0.40385(5)$, $c=1.33897(4)\text{--}1.3467(2)$ nm) and $\text{ErGa}_{1.48}\text{Si}_{0.52}$ (tetragonal structure type $\alpha\text{-ThSi}_2$, $I4_1/amd$, $a=0.40547(4)$, $c=1.4310(2)$ nm) were established by means of X-ray powder diffraction. The crystal structure of the compound $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$ was solved by the single-crystal method; it belongs to own orthorhombic type ($C2cm$, $a=0.38290(10)$, $b=2.4791(8)$, $c=0.41998(13)$ nm). This structure type is closely related to the type $\text{Pr}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3$, but is characterized by a split of two from five atom sites and a different distribution of the atoms of the p -elements in Wyckoff positions.

1. Felten E.J. // J. Amer. Chem. Soc. -1956. -78. -P. 5977—5978.
2. Янсон Т.И. // Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. -Львов, 1975.
3. Ляковська Н.М., Мелешко О.Я., Наконечна Н.З. та ін. // Тези доп. XV Укр. конф. з неорган. хімії. -Київ, 2001. -С. 50.
4. Kurysyuk V. Praca doktorska / UMCS. -Lublin, 2005.
5. Kranenberg C., Mewis A. // Z. Anorg. Allg. Chem. -2000. -626. -S. 1448—1453.
6. Гладьшевський Е.И., Федоров Т.Ф., Кузьма Ю.Б., Сколородра Р.В. // Порошк. металлургия. -1966. -4. -С. 55—60.
7. Rieger W., Nowotny H., Benesovsky F. // Monatsh. Chem. -1966. -97. -P. 378—382.
8. Наконечна Н., Стародуб П., Гладьшевський Є. // VII наук. конф. "Львівські хімічні читання – 99". -Львів, 1999. -С. 22.
9. Gladyshevskii E.I., Nakonechna N.Z., Gladyshevskii R.E. // Coll. Abstr. VII Inter. Conf. Crystal Chem. Intermet. Compd. -Lviv, 1999. -P. B5.
10. Brauer G., Mitius A. // Z. Anorg. Allg. Chem. -1942. -249. -S. 325—339.
11. Perri J.A., Binder I., Post B. // J. Phys. Chem. -1959. -63. -P. 616—619.
12. Tokajchuk Ya.O., Fedorchuk A.A., Mokra I.R. // Pol. J. Chem. -2000. -74. -P. 745—748.
13. Токайчук Я., Федорчук А., Мокра І., Бодак О. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2002. -41. -С. 40—45.
14. Токайчук Я., Федорчук А., Мокра І. // Там же. -2000. -39. -С. 25—29.
15. Tokajchuk Ya.O., Fedorchuk A.O., Bodak O.I., Mokra I.R. // J. Alloys Compd. -2004. -367. -P. 64—69.
16. Токайчук Я., Федорчук А., Мокра І. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -1999. -38. -С. 31—33.
17. Головата Н., Білобородова О., Марків В., Белявіна Н. // Тези доп. міжнар. конф. "Конструкційні та функціональні матеріали". -Львів, 1997. -С. 80, 81.
18. Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Speka M.V. // Coll. Abstr. 5 Inter. School-Seminar "Phase Diagrams in

- Material Science". -Katsyveli (Crimea), 1996. -P. 23.
19. *Голдак О.С., Токайчук Я.О., Федорчук А.О., Мокра І.Р.* // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2004. **44**. -С. 41—43.
 20. *Schwarzenbach D.* LATCON: Refine Lattice Parameters. -Lausanne, Switzerland: University of Lausanne, 1966.
 21. *Boultif A., Louer D.* // J. Appl. Crystallogr. -1991. -**24**. -P. 987—993.
 22. *Kraus W., Nolze G.* PowderCell for Windows. -Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.
 23. *Parthe E., Gelato L., Chabot B. et al.* TYPX. Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types. -Heidelberg: Springer-Verlag, 1993. -**1—4**. -1596 p.
 24. *Villars P., Cenzual K., Daams J.L.C. et al.* Pauling File. Inorganic Materials Database and Design System. Binaries Edition. -Bonn: Crystal Impact (Distributor), 2001.
 25. *Young R.A., Larson A.C., Paiva-Santos C.O.* Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. -Atlanta (GA): School of Physics. Georgia Institute of Technology, 1998.
 26. *Sheldrick G.M.* SHELX-97 - WinGX Version. Release 97-2. -Gottingen: University of Gottingen, 1997.
 27. *International Tables for Crystallography, Vol. A / Ed. T. Hahn.* -Dordrecht: Kluwer, 2002.

Львівський національний університет ім. Івана Франка
Лабораторія кристалографії, Женевський університет, Швейцарія

Надійшла 25.02.2007

УДК 546.831'643

К.В. Кравчик, А.Г. Белоус, Е.В. Пашкова

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА МЕДИ НА СТЕПЕНЬ СТАБИЛИЗАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРУ СПЕКАНИЯ ZrO_2 и $Ce-ZrO_2$

Методом рентгенофазового анализа исследовано влияние оксида меди на степень стабилизации оксида циркония, стабилизированного церием ($Ce-ZrO_2$). Показано, что введение небольших добавок CuO способствует снижению температуры спекания, а также существенно повышает плотность керамики $t-ZrO_2$.

Материалы на основе тетрагонального диоксида циркония находят широкое применение в качестве конструкционных [1] и функциональных [2—5] материалов. Тетрагональная модификация диоксида циркония может быть стабилизирована при введении небольших количеств оксидов редкоземельных элементов, в частности, 3—6 % мол. Y_2O_3 [6] или 8—12 % мол. CeO_2 [7]. Стабилизированный CeO_2 диоксид циркония ($Ce-ZrO_2$) характеризуется большей устойчивостью структуры во времени и при циклических нагреваниях по сравнению с $Y-ZrO_2$ [8]. Кроме этого, материалы на основе $Ce-ZrO_2$ характеризуются более высокой вязкостью разрушения ($>25 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) и меньшей стоимостью [9]. Поэтому система ZrO_2-CeO_2 изучается в настоящее время как альтернативная системе $ZrO_2-Y_2O_3$.

Однако одним из главных недостатков материалов на основе ZrO_2 , в частности и $Ce-ZrO_2$, является их высокая температура спекания [8, 10]. Поэтому в последнее время ученые активно занимаются поиском новых модифицирующих добавок, которые бы понизили температуру спекания

$Ce-ZrO_2$ -керамики. Так, было найдено [12, 13], что небольшие количества оксида меди снижают температуру спекания с 1600 до 1450 °С и способствуют образованию плотной керамики на основе ZrO_2-CeO_2 с малыми размерами зерен. Однако несмотря на ряд проведенных исследований [12—14], влияние оксида меди на полиморфные превращения при термообработке и спекание керамики на основе системы ZrO_2-CeO_2 исследовано не достаточно.

Исходя из вышеизложенного, целью данной работы является исследование влияния меди на стабилизацию тетрагональной модификации ZrO_2 и температуру спекания керамики на основе ZrO_2-CeO_2 .

Исследовали порошкообразные и керамические образцы, отвечающие составам $(1-x)ZrO_2 \cdot xCuO$ (I), $(1-x)(0.9ZrO_2 \cdot 0.1CeO_2) \cdot xCuO$ (II) ($x = 0, 0.0025, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1$). Порошкообразные образцы подвергали термообработке в интервале температур 870—1620 К и охлаждению с пещью до комнатной температуры. Контроль и регулирование температуры проводили с помощью

© К.В. Кравчик, А.Г. Белоус, Е.В. Пашкова, 2007