

УДК 546:548.736.4

## РОЗЧИННІСТЬ Ga У БІНАРНІЙ СПОЛУЦІ DySi<sub>1,75</sub> ПРИ 600°C

Т. Деленко, Я. Токайчук, Р. Гладішевський

Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: tarasdelenko@gmail.com

На основі бінарної сполуки DySi<sub>1,75</sub> (структурний тип  $\alpha$ -GdSi<sub>2</sub>, символ Пірсона *oI12*, просторова група *Imma*,  $a = 3,95415(9)$ ,  $b = 4,05352(9)$ ,  $c = 13,3822(3)$  Å,  $R_B = 0,0526$  для DySi<sub>1,752(4)</sub>) при 600°C існує твердий розчин заміщення–включення протяжністю до 16 ат. % Ga ( $a = 3,99601(15)$ ,  $b = 4,04901(15)$ ,  $c = 13,4940(5)$  Å,  $R_B = 0,0595$  для DyGa<sub>0,41(1)</sub>Si<sub>1,43(1)</sub>). Кристалічна структура твердого розчину є частково впорядкованою: атоми Ga заміщують атоми Si лише в одному кристалографічному положенні, а додаткові атоми Si втілюються в частково вакантну позицію. Твердий розчин зі структурою типу  $\alpha$ -GdSi<sub>2</sub> існує при сталому значенні концентрації валентних електронів  $\sim 10$  е/ф.о., а збільшення вмісту Ga у ньому супроводжується зменшення ромбічної деформації елементарної комірки ( $alb = 0,975$  для DySi<sub>1,75</sub>,  $alb = 0,987$  для DyGa<sub>0,41</sub>Si<sub>1,43</sub>).

*Ключові слова:* диспрозій, галій, силіцій, рентгенівський дифракційний метод порошку, твердий розчин, кристалічна структура.

Бінарні сполуки  $RSi_{2-x}$  ( $x = 0-0,5$ ) існують в усіх системах  $R-Si$  ( $R$  – рідкісноземельні метали) [1–4]. Їхні кристалічні структури належать до структурних типів  $AlB_2$  (символ Пірсона *hP3*, просторова група *P6/mmm*) [5],  $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub> (*tI12*, *I4<sub>1</sub>/amd*) [6],  $\alpha$ -GdSi<sub>2</sub> (GdSi<sub>1,4</sub>, *oI12*, *Imma*) [7], чи до їхніх похідних впорядкування вакансій. Згідно з діаграмою стану [8], у системі Dy–Si в області 33,3–40 ат. % Dy існують дві сполуки нестехіометричного складу – DySi<sub>1,82</sub> і DySi<sub>1,67</sub>, кожна з яких має дві поліморфні модифікації. Кристалічна структура високотемпературної модифікації сполуки DySi<sub>1,82</sub> належить до структурного типу  $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub>, а низькотемпературної – до типу  $\alpha$ -GdSi<sub>2</sub>; кристалічна структура однієї з модифікацій сполуки DySi<sub>1,67</sub> належить до структурного типу  $AlB_2$ . Узагальнена інформація про кристалографічні характеристики бінарних фаз DySi<sub>2-x</sub> ( $x = 0-0,5$ ) наведено у табл. 1.

Заміщення атомів Si на атоми Ga у бінарних сполуках  $RSi_{2-x}$  приводить до утворення твердих розчинів різної протяжності на їхній основі та тернарних сполук змінного складу зі структурами типів  $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub> і  $\alpha$ -GdSi<sub>2</sub> [17–26]. Діаграму стану системи Dy–Ga–Si досі систематично не досліджено, однак в літературі є відомості про кристалічну структуру двох тернарних сполук, знайдених при 600°C:

DyGa<sub>2,81</sub>Si<sub>0,19</sub> (структурний тип Mg<sub>3</sub>In, *hR48*, *R-3m*, *a* = 6,16694, *c* = 27,6785 Å) [27] та DyGa<sub>1,40–1,22</sub>Si<sub>0,60–0,78</sub> ( $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub>, *tI12*, *I4<sub>1</sub>/amd*, *a* = 4,09349–4,08203, *c* = 14,3106–14,2271 Å) [28].

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики бінарних сполук DySi<sub>2-x</sub>

Склад	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
DySi <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub>	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	3,83	–	4,12	[9]
	$\alpha$ -ThSi <sub>2</sub>	<i>tI12</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	4,03	–	13,38	[10]
	$\alpha$ -GdSi <sub>2</sub>	<i>oI12</i>	<i>Imma</i>	3,95	4,04	13,34	[7]
DySi <sub>1,75</sub> *	$\alpha$ -GdSi <sub>2</sub>	<i>oI12</i>	<i>Imma</i>	3,952	4,052	13,38	[11]
DySi <sub>1,7</sub> (Dy <sub>10</sub> Si <sub>17</sub> )	Dy <sub>10</sub> Si <sub>17</sub>	<i>oI54</i>	<i>Imm2</i>	8,2562	19,144	6,6571	[12]
DySi <sub>1,67</sub> *	AlB <sub>2</sub>	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	3,830	–	4,116	[13]
DySi <sub>1,67</sub>	$\alpha$ -GdSi <sub>2</sub>	<i>oI12</i>	<i>Imma</i>	3,915	4,044	13,338	[14]
DySi <sub>1,6</sub>	AlB <sub>2</sub>	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	3,827	–	4,117	[15]
	$\alpha$ -ThSi <sub>2</sub>	<i>tI12</i>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	3,98	–	13,36	[15]
	$\alpha$ -GdSi <sub>2</sub>	<i>oI12</i>	<i>Imma</i>	3,934	4,034	13,340	[15]
DySi <sub>1,5</sub>	AlB <sub>2</sub>	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	3,83	–	4,11	[16]

\* Сполуки, для яких визначено координати атомів.

Мета нашої праці – визначити склад та кристалічну структуру бінарної сполуки DySi<sub>2-x</sub> з найбільшим вмістом Si, що існує при 600°C, а також межу розчинності Ga у цій бінарній фазі.

Сплави для дослідження синтезували сплавленням шихти вихідних простих речовин (вміст основного компонента: Dy  $\geq$  99,9, Ga  $\geq$  99,99, Si  $\geq$  99,999 мас. %) в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з використанням вольфрамового електрода. Синтез проводили в атмосфері очищеного аргону (як гетер, використовували пористий титан). Для досягнення однорідності сплави переплавляли двічі. Для гомогенізації сплави були запаєні в кварцові ампули та відпалені при 600°C впродовж 720 год в муфельній електропечі VULKAN A-550 з подальшим гартуванням в холодній воді без розбивання ампул. Втрати маси під час синтезу сплавів не перевищували 1%. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи проводили за масивами порошкових дифракційних даних, отриманими за кімнатної температури на дифрактометрах ДРОН-2.0 М (проміння Fe K $\alpha$ ), BRUKER D8 (проміння Cu K $\alpha_1$ ) та STOE Stadi P (проміння Cu K $\alpha_1$ ). Рентгенофазовий аналіз проводили порівнянням експериментальних дифрактограм синтезованих зразків з розрахованими дифрактограмами чистих простих речовин, бінарних і тернарних сполук за допомогою пакета програм STOE WinXPow [29]. Уточнення параметрів профілю і структури проводили методом Рітвельда за допомогою пакета програм FullProf Suite [30]. Для кожного масиву дифракційних даних уточнювали такі параметри профілю і структури: фактор шкали для кожної фази, відносного зсуву

(геометрія Брегга–Брентано) чи товщини зразка (для масивів, знятих на пропускання), параметри елементарної комірки, форми піків (функція профілю псевдо-Войт), змішування та асиметрії піків, координати атомів, коефіцієнти заповнення кристалографічних позицій, ізотропні параметри зміщення атомів і параметр переважаючої орієнтації.

Для визначення складу та кристалічної структури бінарного дисиліциду диспрозію з найбільшим вмістом Si, що існує при 600°C, ми синтезували зразок складу  $Du_{33,3}Si_{66,7}$ , що відповідає стехіометричному складу  $DuSi_2$ . Згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу зразок виявився двофазним і містив шукану бінарну сполуку і Si. Неоднофазність зразка свідчить про нестехіометричний склад фази  $DuSi_{2-x}$ , а характер розташування та інтенсивності відбить фази – про належність її структури до структурного типу  $\alpha-GdSi_2$ . Уточнення кристалографічних параметрів фази  $DuSi_{2-x}$  провели методом Рітвельда за дифрактограмою, отриманою в інтервалі 20–97,8°  $2\theta$  з кроком сканування 0,0072° на дифрактометрі BRUKER D8. За початкову модель взяли координати атомів у структурі сполуки  $DuSi_{1,75}$  (структурний тип  $\alpha-GdSi_2$ ) [9]. Крім основної фази, зразок містив 6,7(2) мас. % Si. Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури фази  $DuSi_{2-x}$  наведено в табл. 2, експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми зразка  $Du_{33,3}Si_{66,7}$  зображено на рис. 1, а.

Отже, кристалічна структура бінарного дисиліциду диспрозію (уточнений склад  $DuSi_{1,752(4)}$ ) з найбільшим вмістом Si при 600°C належить до структурного типу  $\alpha-GdSi_2$  ( $oI12$ ,  $Imma$ ,  $a = 3,95415(9)$ ,  $b = 4,05352(9)$ ,  $c = 13,3822(3)$  Å). Координати атомів, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки  $DuSi_{1,752(4)}$  наведено у табл. 3. Структура характеризується трьома чотирикратними правильними системами точок  $4e$ , одна з яких зайнята атомами Ду, а дві інші – атомами Si, причому позиція Si2 занята атомами на 75,2(4) %.

З метою визначення природи, протяжності та кристалічної структури твердого розчину Ga в  $DuSi_{1,752(4)}$  ми синтезували та дослідили шість трикомпонентних сплавів  $Du_{33,3}Ga_xSi_{66,7-x}$  ( $x = 3, 6, 9, 12, 15, 18$  ат. %). Основною фазою в усіх зразках була фаза зі структурою типу  $\alpha-GdSi_2$  з різними параметрами елементарної комірки, що стало утворенням протяжного твердого розчину на основі бінарної сполуки  $DuSi_{1,75}$ . Зразки  $Du_{33,3}Ga_{3-12}Si_{60,7-54,7}$ , крім основної фази, містили 1–5 мас. % Si, причому вміст другої фази зменшувався зі збільшенням вмісту Ga; сплав  $Du_{33,3}Ga_{15}Si_{51,7}$  не містив домішок, а зразок  $Du_{33,3}Ga_{18}Si_{48,7}$  виявився трифазним і, крім основної фази, містив 16,9(4) мас. % тернарної сполуки  $DuGa_{1,40-1,22}Si_{0,60-0,78}$  зі структурою типу  $\alpha-ThSi_2$  [26] і 7,3(6) мас. % Si. Протяжність твердого розчину на основі бінарної сполуки  $DuSi_{1,75}$  визначено за зміною параметрів та об'єму елементарної комірки (табл. 4). Отже, що при 600°C на основі бінарної сполуки  $DuSi_{1,75}$  утворюється твердий розчин протяжністю 16 ат. % Ga, який перебуває в рівновазі з тернарною сполукою змінного складу  $DuGa_{1,40-1,22}Si_{0,60-0,78}$  [26]. Збільшення вмісту Ga в твердому розчині

супроводжується збільшенням параметрів  $a$  (3,95415(9)–4,0003(3) Å) і  $c$  (13,3822(3)–13,5276(10) Å), тоді як параметр  $b$  залишається практично незмінним (4,05352(9)–4,0580(3) Å). Об'єм елементарної комірки збільшується ( $V = 214,493(8)$ – $219,60(4)$  Å<sup>3</sup>).

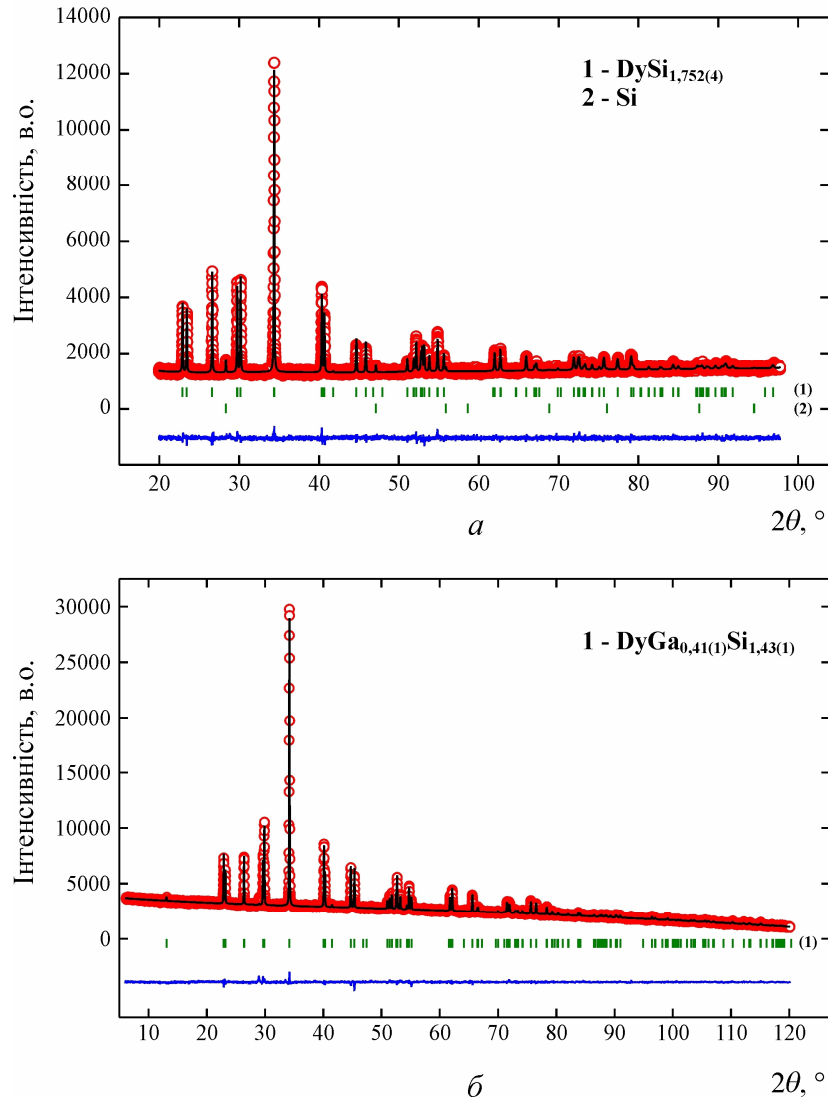


Рис. 1. Експериментальні (кружки), розраховані (лінії) та різниці між експериментальними та розрахованими (знизу) дифрактограми зразків складу Dy<sub>33,3</sub>Si<sub>166,7</sub> і Dy<sub>33,3</sub>Ga<sub>15</sub>Si<sub>51,7</sub> (проміння Cu K $\alpha_1$ ). Вертикальні риси вказують на положення відбиттів індивідуальних фаз

Таблиця 2

Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури  
DySi<sub>1,75</sub> та DyGa<sub>0,41</sub>Si<sub>1,43</sub>

Склад зразка, ат. %		Dy <sub>33,3</sub> Si <sub>66,7</sub>	Dy <sub>33,3</sub> Ga <sub>15</sub> Si <sub>51,7</sub>
Уточнений склад фази		DySi <sub>1,752(4)</sub>	DyGa <sub>0,41(1)</sub> Si <sub>1,43(1)</sub>
Структурний тип		$\alpha$ -GdSi <sub>2</sub>	
Символ Пірсона		<i>oI12</i>	
Просторова група		<i>Imma</i>	
Параметри елементарної комірки:	<i>a</i> , Å	3,95415(9)	3,99601(15)
	<i>b</i> , Å	4,05352(9)	4,04901(15)
	<i>c</i> , Å	13,3822(3)	13,4940(5)
Об'єм елементарної комірки <i>V</i> , Å <sup>3</sup>		214,493(8)	218,331(14)
Кількість формульних одиниць <i>Z</i>		4	
Густина <i>D<sub>x</sub></i> , г·см <sup>-3</sup>		6,556	7,042
Параметр текстури <i>G</i> [напряг]		0,9147(16) / [0 0 1]	0,911(3) / [1 1 0]
Параметри профілю:	<i>U</i>	0,105(5)	0,023(3)
	<i>V</i>	-0,057(4)	-0,008(2)
	<i>W</i>	0,0172(7)	0,0112(5)
Параметр змішування <i>η</i>		0,624(10)	0,466(7)
Параметри асиметрії <i>P</i> <sub>1</sub> , <i>P</i> <sub>2</sub>		-0,065(9), 0,0182(11)	0,118(5), 0,0254(11)
Фактори достовірності:	<i>R<sub>B</sub></i>	0,0526	0,0595
	<i>R<sub>F</sub></i>	0,0513	0,0922
	<i>R<sub>p</sub></i>	0,0259	0,0174
	<i>R<sub>wp</sub></i>	0,0344	0,0229
	$\chi^2$	1,72	1,35

З метою визначення природи твердого розчину на основі DySi<sub>1,75</sub> і розподілу атомів у його структурі ми уточнили кристалографічні параметри методом Рітвельда за дифрактограмою однофазного зразка Dy<sub>33,3</sub>Ga<sub>15</sub>Si<sub>51,7</sub>, отриманою на дифрактометрі STOE Stadi P (інтервал 6–120° 2θ, крок сканування 0,015°). Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури наведено в табл. 2, експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми зразка зображено на рис. 1, б. У вихідній моделі структури для уточнення зроблено припущення про заповнення обох позицій атомів *p*-елементів статистичними сумішами атомів Ga та Si. Однак уточнення коефіцієнтів заповнення позицій (КЗП) привело до такого результату:

заміщення атомів Si на атоми Ga відбувається лише в позиції Si1 з сумарним КЗП = 1, тоді як позиція Si2 залишається зайнятою виключно атомами Si з КЗП = 0,846(7). Уточнений склад фази – DyGa<sub>0,41(1)</sub>Si<sub>1,43(1)</sub>. Отже, на основі сполуки DySi<sub>1,75</sub> утворюється твердий розчин заміщення–включення, в межах якого атоми Ga заміщують атоми Si лише в одній позиції, що свідчить про часткове впорядкування, а додаткові атоми Si втілюються в частково вакантну позицію, збільшуючи її КЗП з 0,752 (для DySi<sub>1,75</sub>) до 0,846 (для DyGa<sub>0,41</sub>Si<sub>1,43</sub>). Подібне часткове впорядкування атомів Ga та Si в одному положенні 4e, а також вакансії в іншому положенні 4e, зайнятому виключно атомами Si, повідомлено для тернарних сполук HoGa<sub>0,34</sub>Si<sub>1,56</sub>, ErGa<sub>0,41</sub>Si<sub>1,43</sub> (ErGa<sub>0,41–0,58</sub>Si<sub>1,21–1,11</sub>) і TmGa<sub>0,32</sub>Si<sub>1,5</sub> зі структурою типу α-GdSi<sub>2</sub> [25, 26]. Координати атомів, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі DyGa<sub>0,41</sub>Si<sub>1,43</sub> наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри зміщення атомів у структурах DySi<sub>1,75</sub> і DyGa<sub>0,41</sub>Si<sub>1,43</sub> (α-GdSi<sub>2</sub>, oP12, Imma)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП	B <sub>iso</sub> , Å <sup>2</sup>
DySi <sub>1,752(4)</sub> : a = 3,95415(9), b = 4,05352(9), c = 13,3822(3) Å						
Dy	4e	0	1/4	0,62415(12)	1	0,29(4)
Si1	4e	0	1/4	0,0482(4)	1	1,72(17)
Si2	4e	0	1/4	0,2192(6)	0,752(4)	1,72
DyGa <sub>0,41(1)</sub> Si <sub>1,43(1)</sub> : a = 3,99601(15), b = 4,04901(15), c = 13,4940(5) Å						
Dy	4e	0	1/4	0,62533(11)	1	0,29(4)
M*	4e	0	1/4	0,0507(3)	1	2,13(15)
Si	4e	0	1/4	0,2175(5)	0,846(7)	2,13

\* M = 0,412(8)Ga + 0,588(8)Si.

Таблиця 4

Параметри та об'єм елементарної комірки твердого розчину DyGa<sub>0–0,44</sub>Si<sub>1,75–1,31</sub> (α-GdSi<sub>2</sub>, oP12, Imma)

Склад зразка	Параметри комірки, Å			Об'єм комірки, Å <sup>3</sup>
	a	b	c	
Dy <sub>33,3</sub> Si <sub>66,7</sub> <sup>a</sup>	3,95415(9)	4,05352(9)	13,3822(3)	214,493(8)
Dy <sub>33,3</sub> Ga <sub>3</sub> Si <sub>63,7</sub>	3,9585(2)	4,0538(2)	13,3843(7)	214,78(3)
Dy <sub>33,3</sub> Ga <sub>6</sub> Si <sub>60,7</sub>	3,9650(2)	4,0533(2)	13,3936(7)	215,25(3)
Dy <sub>33,3</sub> Ga <sub>9</sub> Si <sub>57,7</sub>	3,9752(2)	4,0526(2)	13,4132(8)	216,09(3)
Dy <sub>33,3</sub> Ga <sub>12</sub> Si <sub>55,7</sub>	3,9861(2)	4,0502(2)	13,4521(7)	217,18(3)
Dy <sub>33,3</sub> Ga <sub>15</sub> Si <sub>51,7</sub> <sup>b</sup>	3,99601(15)	4,04901(15)	13,4940(5)	218,331(14)
Dy <sub>33,3</sub> Ga <sub>18</sub> Si <sub>48,7</sub> <sup>c</sup>	4,0003(3)	4,0580(3)	13,5276(10)	219,60(4)

Примітки: <sup>a</sup> уточнений склад фази DySi<sub>1,752(4)</sub>; <sup>b</sup> уточнений склад фази DyGa<sub>0,41(1)</sub>Si<sub>1,43(1)</sub>; <sup>c</sup> трифазний сплав.

Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі  $\text{DyGa}_{0,41}\text{Si}_{1,43}$  зображено на рис. 3. Міжатомні віддалі у структурах  $\text{DySi}_{1,75}$  і  $\text{DyGa}_{0,41}\text{Si}_{1,43}$  наведено у табл. 5. Атоми Dy знаходяться у центрах 20-вершинників  $\text{DyM}_6\text{Si}_6\text{Dy}_8$ , які можна розглядати як гексагональні призми з атомів малого розміру  $\text{M}_6\text{Si}_6$ , усі бічні грані якої центровані атомами Dy. Координаційними многогранниками малого розміру є тригональні призми з трьома додатковими атомами навпроти бічних граней  $\text{MSiDy}_6\text{M}_2$  і  $\text{SiDy}_6\text{MSi}_2$ . Найкоротшими віддалями в структурах  $\text{DySi}_{1,75}$  і  $\text{DyGa}_{0,41}\text{Si}_{1,43}$  є віддалі між частково вакантними положеннями атомів Si:  $\delta_{\text{Si}_2-\text{Si}_2} = 2,142(4) \text{ \AA}$  і  $\delta_{\text{Si}-\text{Si}} = 2,182(4) \text{ \AA}$ , відповідно. Варто зазначити, що простежується тенденція до збільшення цих віддалей унаслідок збільшення КЗП відповідних позицій.

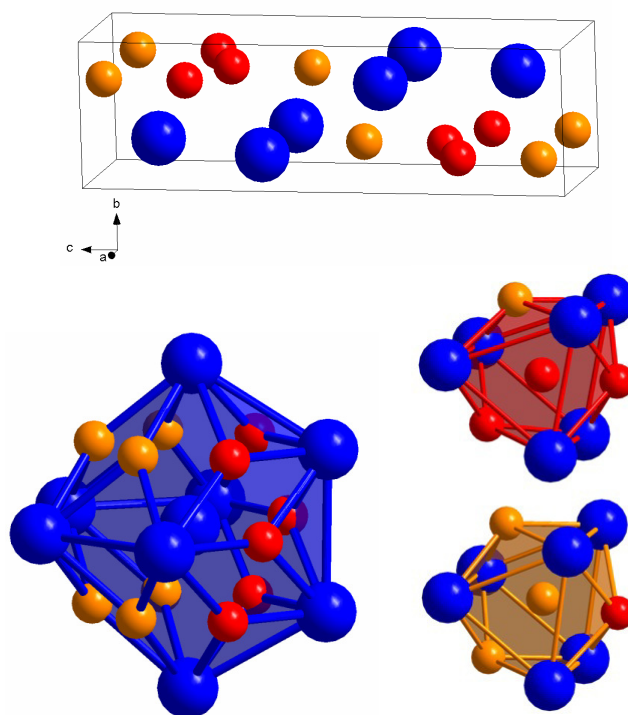


Рис. 2. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі  $\text{DyGa}_{0,41}\text{Si}_{1,43}$

Ромбічна структура типу  $\alpha$ -GdSi<sub>2</sub> є деформованою похідною структурного типу  $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub>. В межах твердого розчину на основі сполуки DySi<sub>1,75</sub> за збільшення вмісту Ga зменшується ромбічна деформація елементарної комірки, про що свідчить зменшення різниці між параметрами  $a$  та  $b$  ( $a/b = 0,975$  для DySi<sub>1,75</sub>,  $a/b = 0,987$  для DyGa<sub>0,41</sub>Si<sub>1,43</sub>). Ромбічна деформація комірки є наслідком наявності вакансій в одній з позицій, зайнятих атомами малого розміру. Природу твердого розчину на основі DySi<sub>1,75</sub> (заміщення–включення) можна пояснити електронним чинником – кількістю валентних електронів. Так, кількість валентних електронів для бінарної сполуки DySi<sub>1,752(4)</sub> становить 10,01(2)  $\bar{e}/\text{ф.о.}$ , а для складу DyGa<sub>0,41</sub>Si<sub>1,43</sub> – 9,95(6)  $\bar{e}/\text{ф.о.}$  Тобто, твердий розчин зі структурою типу  $\alpha$ -GdSi<sub>2</sub> існує сталого значення кількості валентних електронів  $\sim 10 \bar{e}/\text{ф.о.}$  Часткове заміщення атомів Si з чотирма валентними електронами на атоми Ga з трьома валентними електронами компенсується втіленням додаткових атомів Si у вакансії. Зменшення кількості вакансій приводить до зменшення ромбічної деформації структури. Подальше збільшення вмісту Ga приводить до утворення тернарної сполуки DyGa<sub>1,40–1,22</sub>Si<sub>0,60–0,78</sub> з тетрагональною структурою і дещо меншою кількістю валентних електронів (9,60–9,78  $\bar{e}/\text{ф.о.}$ ).

Таблиця 5

Міжатомні віддалі ( $\delta$ ) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурахDySi<sub>1,75</sub> та DyGa<sub>0,41</sub>Si<sub>1,43</sub>

DySi <sub>1,752(4)</sub>			DyGa <sub>0,41(1)</sub> Si <sub>1,43(1)</sub>			КЧ
Атоми	$\delta$ , Å		Атоми	$\delta$ , Å		
Dy	– 2 Si2	2,916(6)	Dy	– 2 Si	2,932(6)	20
	– 4 Si1	3,0083(19)		– 4 M*	3,0174(14)	
	– 2 Si1	3,038(4)		– 2 M*	3,104(3)	
	– 4 Si2	3,104(3)		– 4 Si	3,104(3)	
	– 2 Dy	3,8921(19)		– 2 Dy	3,9131(16)	
	– 2 Dy	3,906(2)		– 2 Dy	3,9420(16)	
	– 2 Dy	3,95415(9)		– 2 Dy	3,99600(16)	
	– 2 Dy	4,05352(9)		– 2 Dy	4,04900(16)	
Si1	– 1 Si2	2,288(10)	M*	– 1 Si	2,251(9)	9
	– 2 Si1	2,402(4)		– 2 M*	2,444(3)	
	– 4 Dy	3,0083(19)		– 4 Dy	3,0174(14)	
	– 2 Dy	3,038(4)		– 2 Dy	3,104(3)	
Si2	– 2Si2	2,142(4)	Si	– 2 Si	2,182(4)	9
	– 1 Si1	2,288(10)		– 1 M*	2,251(9)	
	– 2 Dy	2,916(6)		– 2 Dy	2,932(6)	
	– 4 Dy	3,104(3)		– 4 Dy	3,104(3)	

\*  $M = 0,412(8)\text{Ga} + 0,588(8)\text{Si}$ .



Структурні типи  $\alpha$ -GdSi<sub>2</sub> і  $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub> належать до структур з тригонально-призматичною координацією атомів малого розміру (клас 10 за систематикою П. І. Крип'якевича [31]) і є похідними структурного типу AlB<sub>2</sub> (*hP3*, *P6/mmm*), до якого належить структура бінарних силіциду DySi<sub>1,67</sub> [13] і дигаліду DyGa<sub>2</sub> [32]. Вищезгадані структурні типи побудовані з тригональних призм з атомів великого розміру, в центрах яких розташовані атоми малого розміру і відрізняються між собою як способом сполучення призм, так і сполученням атомів малого розміру. У системі Dy–Ga–Si при 600°C існують сполуки, структури яких належать до трьох вищезгаданих структурних типів: DySi<sub>1,67</sub> і DyGa<sub>2</sub> (AlB<sub>2</sub>), DyGa<sub>1,40–1,22</sub>Si<sub>0,60–0,78</sub> ( $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub>), DyGa<sub>0–0,44</sub>Si<sub>1,75–1,31</sub> ( $\alpha$ -GdSi<sub>2</sub>). Співіснування фаз зі структурами типів AlB<sub>2</sub> та  $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub> (а в деяких випадках і  $\alpha$ -GdSi<sub>2</sub>) простежується в системах R–Ga–Si [18–21, 23, 24], а також у спорідненій системі Dy–Ga–Ge [33].

1. Villars P., Cenzual K., Daams J. L. C., Hulliger F., Massalski T. B., Okamoto H., Osaki K., Prince A. (Eds). Pauling File Binaries Edition. Materials Park: ASM International (OH). Release 2002/1.
2. Villars P., Cenzual K. (Eds.). Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Materials Park: ASM International (OH), Release 2014/15.
3. Villars P., Cenzual K., Gladyshevskii R. (Eds.). Handbook of Inorganic Substances 2016. Berlin: Walter de Gruyter, 2016. 1877 p.
4. Буланова М. Б., Буянов Ю. И., Великанова Т. Я. и др. Диаграммы состояния и термодинамика фаз в бинарных системах редкоземельных металлов с кремнием. Справочник. Київ: Наукова думка, 2013. 208 с.
5. Hoffmann W., Jäniche W. Der Strukturtyp von Aluminiumborid (AlB<sub>2</sub>) // Naturwissenschaften. 1935. Vol. 23. P. 851.
6. Brauer G., Mitius A. Die Kristallstruktur des Thoriumsilicids ThSi<sub>2</sub> // Z. Anorg. Allg. Chem. 1942. Vol. 249. P. 325–339.
7. Perri J. A., Binder I., Post B. Rare earth metal 'disilicides' // J. Phys. Chem. 1959. Vol. 63. P. 616–619.
8. Еременко В. Н., Мелешевич К. А., Буянов Ю. И., Марценюк П. С. Строение, состав и фазовое равновесия в сплавах диспрозия с кремнием // Укр. хім. журн. 1994. Т. 60. С. 544–551.
9. Mayer I., Yanir E., Shidlovsky I. Dimorphism of rare earth disilicides // Inorg. Chem. 1967. Vol. 6. P. 842–844.
10. Perri J. A., Banks E., Post B. Polymorphism of rare earth disilicides // J. Phys. Chem. 1959. Vol. 63. P. 2073–2074.
11. Pierre J., Lambert Andron B., Soubeyroux J. L. Magnetic structures of rare earth silicides RSi<sub>2-x</sub> (R = Nd, Ho, Dy) // J. Magn. Mater. 1989. Vol. 81. P. 39–46.

12. *Roger J., Babizhetskii V. S., Jardin R., Guérin R.* et al. Tin flux synthesis of rare-earth metal silicide compounds  $RESi_{1.7}$  ( $RE = Dy, Ho$ ): a novel ordered structure derived from the  $AlB_2$  type // *Z. Kristallogr.* 2006. Vol. 221. P. 502–510.
13. *Morozkin A. V.* Phase equilibria in the Dy–Ti–Si system at 1200 K // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 345. P. 155–157.
14. *Zhuang Y., Yang Y., Zhou H., Qin W.* The 520°C isothermal section of the phase diagram of the ternary Dy–Fe–Si system // *J. Alloys Compd.* 1998. Vol. 268. P. 137–140.
15. *Auffret S., Pierre J., Lambert Andron B., Madar R., Houssay E., Schmitt D., Siaud E.* Magnetic properties versus crystal structure in heavy rare-earth silicides  $RSi_{2-x}$  // *Phys. B.* 1991. Vol. 173. P. 265–276.
16. *Гладішевський Є. І.* Кристалічні структури багатих на Si силіцидів рідкісноземельних елементів ітрієвої підгрупи // *Допов. акад. наук. Укр. РСР.* 1963. С. 886–888.
17. *Спека М. В.* Фазові рівноваги в системах Y–{Al, Si, Ge}–Ga, кристалічна структура і властивості потрійних сполук: автореф. дис. ... канд. хім. наук. Київ, 2003. 25 с.
18. *Токajчук Я. О., Федорчук А. А., Мокра І. Р.* Interaction among the components in La–Ga–Si system at 870 K // *Polish. J. Chem.* 2000. Vol. 74. P. 745–748.
19. *Токайчук Я., Федорчук А., Мокра І., Бодак О.* Потрійна система Ce–Ga–Si при 870 K // *Вісн. Львів. ун.-ту. Сер. хім.* 2002. Вип. 41. С. 40–45.
20. *Токайчук Я. О., Федорчук А. О., Мокра І. Р.* Потрійна система Pr–Ga–Si // *Вісн. Львів. ун.-ту. Сер. хім.* 2000. Вип. 39. С. 25–29.
21. *Токайчук Я. О., Федорчук А. О., Бодак О. І., Мокра І. Р.* Phase relations in the Nd–Ga–Si system at 870 K // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 367. С. 64–69.
22. *Токайчук Я. О., Федорчук А. О., Мокра І. Р.* Кристалічна структура сполуки  $SmGa_{1.1}Si_{0.9}$  // *Вісн. Львів. ун.-ту. Сер. хім.* 1999. Вип. 38 С. 31–33.
23. *Токайчук Я. О.* Синтез, структура та властивості нових сполук галію з р-елементами IV групи та рідкісноземельними металами церієвої підгрупи: автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2004. 20 с.
24. *Головата Н. В.* Характер фазових рівноваг та термодинамічні властивості сплавів потрійних систем Gd–Al–Ga, Gd–Ge–Ga і Gd–Si–Ga: автореф. дис. ... канд. хім. наук. Київ, 1999. 20 с.
25. *Пукас С. Я., Черни Р., Маняко М. Б., Гладішевський Р. Є.* Нові сполуки в системі Er–Ga–Si // *Укр. хім. журн.* 2007. Т. 73. № 11. С. 18–26.
26. *Darone G. M., Hmiel B., Zhang J., Saha Sh.* et al. Rare-earth metal gallium silicides via the gallium self-flux method. Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of  $RE(Ga_{1-x}Si_x)_2$  ( $RE = Y, La-Nd, Sm, Gd-Yb, Lu$ ) // *J. Solid State Chem.* 2013. Vol. 201. P. 191–203.
27. *Голдак О., Токайчук Я., Федорчук А., Мокра І.* Кристалічна структура  $DyGa_{2.81}Si_{0.19}$  // *Зб. наук. праць ІХ наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2003”.* Львів, 2003. С. Н21.

28. *Голдак О., Токайчук Я., Федорчук А., Мокра І.* Кристалічна структура  $\text{DyGa}_{1,40-1,22}\text{Si}_{0,60-0,78}$  // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2004. Вип. 44. С. 41–43.
29. *STOE WinXPow (Version 2.21).* – Darmstadt : Stoe & Cie, 2005.
30. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent developments of the Program *FULLPROF* // Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
31. *Кривякевич П. И.* Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977. 290 с.
32. *Haszko S. E.* Rare-earth gallium compounds having the aluminum-boride structure // Trans. Metall. Soc. AIME. 1961. Vol. 221. P. 201–204.
33. *Токайчук Я., Деленко Т., Гладисhevський Р.* Структурні перетворення в  $\text{DyGa}_{2-x}\text{Ge}_x$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2014. Вип. 55. С. 47–53.

### SOLUBILITY OF Ga IN THE BINARY COMPOUND $\text{DySi}_{1,75}$ AT 600°C

**T. Delenko, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: tarasdelenko@gmail.com*

Based on the binary compound  $\text{DySi}_{1,75}$  (structure type  $\alpha\text{-GdSi}_2$ , Pearson symbol *oI12*, space group *Imma*,  $a = 3.95415(9)$ ,  $b = 4.05352(9)$ ,  $c = 13.3822(3)$  Å,  $R_B = 0.0526$  for  $\text{DySi}_{1,752(4)}$ ) a solid solution of substitution-inclusion type of up to 16 at. % Ga at 600°C is formed ( $a = 3.99601(15)$ ,  $b = 4.04901(15)$ ,  $c = 13.4940(5)$  Å,  $R_B = 0.0595$  for  $\text{DyGa}_{0,41(1)}\text{Si}_{1,43(1)}$ ). Substitution of Ga atoms for Si atoms was found to take place only on the Si site that is fully occupied in  $\text{DySi}_{1,75}$ , whereas the deficient site (occ. = 75 % in  $\text{DySi}_{1,75}$ ) contains additional Si atoms (occ. = 85 % in  $\text{DyGa}_{0,41}\text{Si}_{1,43}$ ). The increase of the Ga content in the solid solution leads to an increase of the cell parameters  $a$  (3.95415(9)–4.0003(3) Å) and  $c$  (13.3822(3)–13.5276(10) Å), whereas the cell parameter  $b$  remains almost unchanged (4.05352(9)–4.0580(3) Å); this corresponds to a decrease of the orthorhombic deformation of the unit cell ( $a/b = 0.975$  for  $\text{DySi}_{1,75}$ ,  $a/b = 0.987$  for  $\text{DyGa}_{0,41}\text{Si}_{1,43}$ ). The investigated solid solution with  $\alpha\text{-GdSi}_2$ -type structure exists at a constant valence electron concentration of  $\sim 10$  e/f.u. The compound  $\text{DyGa}_{0,44}\text{Si}_{1,75-1,31}$  (solid solution of Ga in  $\text{DySi}_{1,75}$ ) is in equilibrium with the purely ternary compound  $\text{DyGa}_{1,40-1,22}\text{Si}_{0,60-0,78}$ , which crystallizes with the  $\alpha\text{-ThSi}_2$ -type. The structure type  $\text{GdSi}_{1,4}$  derives from the tetragonal type  $\alpha\text{-ThSi}_2$  by orthorhombic deformation, both structure types being built from trigonal prisms formed by large atoms surrounding the smaller atoms.

*Key words:* dysprosium, gallium, silicon, X-ray powder diffraction, solid solution, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016  
Прийнята до друку 04.01.2017