

## Er<sub>3</sub>Si<sub>5-x</sub> – a modulated derivative of the structure type AlB<sub>2</sub>

Svitlana PUKAS<sup>1\*</sup>, Lev AKSELRUD<sup>1</sup>, Radovan CERNY<sup>2</sup>, Roman GLADYSHEVSKI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya St. 6, 79005 Lviv, Ukraine

<sup>2</sup> Laboratoire de Cristallographie, Université de Genève,  
Quai Ernest-Ansermet 24, CH-1211 Geneva, Switzerland

\* Corresponding author. Tel.: +380-32-2394163; e-mail: s\_pukas@franko.lviv.ua

Received January 21, 2008; accepted June 18, 2008; available on-line September 10, 2008

The crystal structure of the new compound Er<sub>3</sub>Si<sub>5-x</sub> (x = 0.24) obtained at 600°C was studied by X-ray single-crystal diffraction. This orthorhombic structure can be derived from the structure type AlB<sub>2</sub> by considering an ordered distribution of vacancies on the small-atom sites and appeared to be modulated along one crystallographic direction: superspace group *Amm2*(*a*00), *a* = 0.40872(2), *b* = 1.13516(5), *c* = 0.65739(3) nm, *q* = 0.2223(1) a\*. In contrast to the hexagonal structure type Th<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub> with empty triangular channels, in the structure of Er<sub>3</sub>Si<sub>5-x</sub> Si atoms move from one trigonal prism to a neighboring one according to the modulation wave, the direction of the modulation vector being parallel to the prism axes.

Erbium silicide / Modulated structure / Single-crystal diffraction

## Er<sub>3</sub>Si<sub>5-x</sub> – модульована похідна структурного типу AlB<sub>2</sub>

Світлана ПУКАС<sup>1\*</sup>, Лев АКСЕЛРУД<sup>1</sup>, Радован ЧЕРНИ<sup>2</sup>, Роман ГЛАДИШЕВСЬКИЙ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Кафедра неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Методія, 6, UA-79005 Львів, Україна

<sup>2</sup> Лабораторія кристалографії, Женевський університет,  
наб. Ернест-Ансерме, 24, CH-1211 Женева, Швейцарія

\* Контактна особа. Тел.: +380-32-2394163; e-mail: s\_pukas@franko.lviv.ua

Методом рентгеноструктурного аналізу монокристалу встановлено кристалічну структуру сполуки Er<sub>3</sub>Si<sub>5-x</sub> (x = 0.24) при 600°C. Вона є ромбічною дефектною похідною структурного типу AlB<sub>2</sub> із частковим впорядкуванням вакансій, яке описується неспіввимірним вектором модуляції: надпросторова група *Amm2*(*a*00), *a* = 0.40872(2), *b* = 1.13516(5), *c* = 0.65739(3) нм, *q* = 0.2223(1) a\*. На відміну від гексагонального типу Th<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub> із незаповненими трикутними каналами, у структурі Er<sub>3</sub>Si<sub>5-x</sub> атом Si переходить з однієї тригональної призми в сусідню в межах хвилі модуляції, напрям вектора якої паралельний осям призм.

### Вступ

У подвійних системах R–Si, де R – рідкісноземельний метал, в області дисиліцидів (0.25–0.40 ат. частки R) відомо 34 сполуки [1,2]. Їхні кристалічні структури належать до шести структурних типів: AlB<sub>2</sub>, α-ThSi<sub>2</sub>, α-GdSi<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>B<sub>3</sub>, Th<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub> та Er<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>. Тип AlB<sub>2</sub> (символ Пірсона hP3, просторова група *P6/mmm* [3]) має найбільшу кількість представників – 10 сполук, які

утворюються при дефектному складі RSi<sub>2-x</sub> із Nd, Sm і Gd (x = 0.5), а також із рідкісноземельними металами ітрієвої підгрупи (Tb–Lu, x ≈ 0.3). Слід зазначити, що сполуки з Nd, Gd, Dy, Ho та Er є диморфними, зокрема, для сполук з рідкісноземельними металами ітрієвої підгрупи структурний тип AlB<sub>2</sub> притаманний високотемпературним модифікаціям (>760, 800 і 805°C для Dy, Ho та Er, відповідно). Структура низькотемпературних модифікацій цих сполук ще

**Таблиця 1** Хімічний і фазовий склади досліджених сплавів і параметри елементарної комірки сполуки Er<sub>3</sub>Si<sub>5-x</sub> (структура типу AlB<sub>2</sub>).

№	Хімічний склад, ат. %		Фазовий склад	Параметри елементарної комірки		
	Er	Si		<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм <sup>3</sup>
1	33.3	66.7	Er <sub>3</sub> Si <sub>5-x</sub> + Si	0.37876(4)	0.40923(7)	0.05084(1)
2	35.0	65.0	Er <sub>3</sub> Si <sub>5-x</sub> + Si	0.37879(3)	0.40936(7)	0.05086(1)
3	37.0	63.0	Er <sub>3</sub> Si <sub>5-x</sub> + Si	0.37875(3)	0.40931(5)	0.05085(1)
4	39.0	61.0	Er <sub>3</sub> Si <sub>5-x</sub>	0.37943(4)	0.40911(7)	0.05099(1)
5	40.0	60.0	Er <sub>3</sub> Si <sub>5-x</sub>	0.37881(2)	0.40894(1)	0.05081(1)
6	41.0	59.0	Er <sub>3</sub> Si <sub>5-x</sub> + ErSi	0.37851(3)	0.40883(5)	0.05072(1)

не визначена. Виняток становить Er<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>: при 15 К (метод порошку, нейтрони) її структура належить до власного типу ErSi<sub>1.67</sub> (*oP6*, *Pmmm*) [4]. Аналогічний результат було отримано при рентгеновському дослідженні монокристалу, виділеного з литого сплаву [5]. У системі Yb-Si при температурі <965°C та складі Yb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> (YbSi<sub>1.67</sub>) [6] реалізується структура типу Th<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub> (*hP8*, *P6̄2m* [7]). Обидві структури характеризується (частковим) впорядкованим розміщенням атомів Si та вакансій. Мета цієї роботи – встановлення кристалічної структури сполуки Er<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> (ErSi<sub>1.67</sub>) при 600°C.

### Методика експерименту

Нами проведено детальне дослідження системи Er-Si в області існування дефектного дисиліциду. Серію зразків було виготовлено шляхом сплавлення шихти з компактних металів високої чистоти (Er > 99.82%, Si > 99.999%) в електродуговій печі в атмосфері аргону під тиском ~50 кПа. Сплави гомогенізовано у вакуумованих кварцових ампулах відпалюванням при 600°C впродовж 720 годин із наступним гартуванням у холодній воді. Рентгеновський фазовий аналіз проведено за порошкограмми, одержаними на дифрактометрі ДРОН-2.0М (проміння Fe Kα). Індексуювання дифрактограм і уточнення параметрів елементарних комірок проведено з використанням програм POWDER CELL [8] і LATCON [9], а також баз даних TYPX [10] і PAULING FILE [2]. Визначення кристалічної структури сполуки Er<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> здійснено методом монокристалу. Початкове дослідження монокристалу проведено методами Лауе та обертання (камера РКВ-86, проміння Mo Kα). Для повного встановлення кристалічної структури використано масив інтенсивностей, отриманий дифрактометрі STOE IPDS II (проміння Mo Kα), а також кристалографічну програму WinCSD [11].

### Результати

Фазовий склад сплавів при 600°C і параметри елементарної комірки фази Er<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> (ErSi<sub>1.67</sub>), уточнені по основним відбиттям дифрактограми (які відповідають структурі типу AlB<sub>2</sub>), представлено в таблиці 1. Два зразки (№ 4 та 5) виявилися однофазними; область гомогенності сполуки Er<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> є невеликою та дещо зміщеною в сторону меншого вмісту Si (до 60 ат. %) в порівнянні з наведеною на діаграмі стану системи Er-Si в [1,12] (61-64 ат. % Si). Тому, склад досліджуваної сполуки описується формулою Er<sub>3</sub>Si<sub>5-x</sub>. При зменшенні вмісту Si (збільшення кількості вакансій) спостерігається тенденція до зменшення параметрів елементарної комірки.

На дифрактограмах сплавів, окрім основних відбиттів, присутні сателіти. Це вказує, що дійсна структура сполуки Er<sub>3</sub>Si<sub>5-x</sub> є більш складною, ніж гексагональна структура типу AlB<sub>2</sub>. Спроби уточнити структуру синтезованої сполуки в моделі Er<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> (ErSi<sub>1.67</sub>, *oP6*, *Pmmm*) не привели до суттєвих змін у порівнянні з моделлю AlB<sub>2</sub>. Подальше структурне дослідження проведено на основі масиву дифракційних даних від монокристалу, виділеного з відпаленого при 600°C сплаву Er<sub>30</sub>Si<sub>61</sub>. Індексуювання інтенсивних відбиттів вказало на ромбічну базоцентровану комірку, об'єм якої в шість разів більший за об'єм комірки структури типу AlB<sub>2</sub>; можливі просторові групи: *C222*, *Cmm2*, *Amm2* та *Cmmm* [13]. Усі відбиття вдалося проіндексувати з використанням четвертого, неспіввимірного вектора вздовж одного з базових напрямів.

Як видно з таблиці 2, знайдена ромбічна базоцентрована комірка (центросиметрична модель III) виводиться з гексагональної комірки типу AlB<sub>2</sub> (I) через ортогональну базоцентровану комірку (II) за допомогою співвідношень груп-підгрупа між просторовими групами [13]. Модель II\*, яка відповідає типу Er<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> (ErSi<sub>1.67</sub>, *oP6*, *Pmmm*), отримується з моделі II пониженням симетрії від базоцентрованої до примітивної, тоді

**Таблиця 2** Співвідношення між структурою типу AlB<sub>2</sub> (модель **I**) і надструктурами Er<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> (**II\***) та Er<sub>3</sub>Si<sub>5-x</sub> (**III\***) (підкреслено фіксовані координати атомів).

Модель	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>II*</b>	<b>III</b>	<b>III*</b>
Матриця перетворення	1 0 0 0 1 0 0 0 1	1 0 0 1 2 0 0 0 1	1 0 0 0 0 -1 1 2 0	3 0 0 1 2 0 0 0 1	0 0 1 3 0 0 1 2 0
Просторова група	(191) <i>P6/mmm</i>	(65) <i>Cmmm</i>	(47) <i>Pmmm</i>	(65) <i>Cmmm</i>	(38) <i>Amm2</i>
Взаємозв'язок параметрів	$a_{\text{I}}$ ( $b_{\text{I}} = a_{\text{I}}$ ) $c_{\text{I}}$	$a_{\text{II}} = a_{\text{I}}$ $b_{\text{II}} = \sqrt{3} a_{\text{I}}$ $c_{\text{II}} = c_{\text{I}}$	$a_{\text{II}^*} = a_{\text{I}}$ $b_{\text{II}^*} = c_{\text{I}}$ $c_{\text{II}^*} = \sqrt{3} a_{\text{I}}$	$a_{\text{III}} = 3a_{\text{I}}$ $b_{\text{III}} = \sqrt{3} a_{\text{I}}$ $c_{\text{III}} = c_{\text{I}}$	$a_{\text{III}^*} = c_{\text{I}}$ $b_{\text{III}^*} = 3a_{\text{I}}$ $c_{\text{III}^*} = \sqrt{3} a_{\text{I}}$
Параметри комірки (нм)	$a_{\text{I}} = 0.3785$ $b_{\text{I}} = 0.3785$ $c_{\text{I}} = 0.4088$	$a_{\text{II}} = 0.3785$ $b_{\text{II}} = 0.6556$ $c_{\text{II}} = 0.4088$	$a_{\text{II}^*} = 0.3785$ $b_{\text{II}^*} = 0.4088$ $c_{\text{II}^*} = 0.6556$	$a_{\text{III}} = 1.1355$ $b_{\text{III}} = 0.6556$ $c_{\text{III}} = 0.4088$	$a_{\text{III}^*} = 0.4088$ $b_{\text{III}^*} = 1.1355$ $c_{\text{III}^*} = 0.6556$
Атом, правильна система точок, координати	Er 1a <u>0,0,0</u> Si 2d <u>1/3,2/3,1/2</u>	Er 2a <u>0,0,0</u> Si 4j <u>0,1/3,1/2</u>	Er(1) 1a <u>0,0,0</u> Er(2) 1d <u>1/2,0,1/2</u> Si(1) 2r <u>0,1/2,1/3</u> Si(2) 2t <u>1/2,1/2,1/6</u>	Er(1) 2a <u>0,0,0</u> Er(2) 4g <u>1/3,0,0</u> Si(1) 4j <u>0,1/3,1/2</u> Si(2) 8q <u>1/6,1/6,1/2</u>	Er(1) 2a <u>0,0,0</u> Er(2) 4d <u>0,1/3,0</u> Si(1) 2b <u>1/2,0,1/3</u> Si(2) 2b <u>1/2,0,2/3</u> Si(3) 4e <u>1/2,1/6,1/6</u> Si(4) 4e <u>1/2,1/3,1/3</u>

**Таблиця 3** Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури сполуки Er<sub>3</sub>Si<sub>5-x</sub>.

Уточнений склад	Er <sub>3</sub> Si <sub>4.76</sub> (Er <sub>39</sub> Si <sub>61</sub> )
Відносна маса формульної одиниці <i>M</i>	635.47
Символ Пірсона	<i>oS18</i>
Надпросторова група	<i>Amm2</i> ( <i>a00</i> )
Параметри комірки	0.40872(2), 1.13516(5), 0.65739(3)
$a, b, c$ , нм	$\mathbf{a}^*$
Об'єм комірки <i>V</i> , нм <sup>3</sup>	0.30500(4)
Кількість формульних одиниць <i>Z</i>	2
Густина <i>D<sub>x</sub></i> , г см <sup>-3</sup>	6.918(1)
Дифрактометр	STOE IPDS II
Проміння, довжина хвилі $\lambda$ , нм	Mo K $\alpha$ , 0.071073
Температура <i>T</i> , К	293(2)
Коефіцієнт абсорбції $\mu$ , мм <sup>-1</sup>	43.17
Розміри кристалу, мм	0.010×0.030×0.035
Кількість відбиттів, використаних для визначення параметрів комірки	5547
Метод сканування	$\phi$ -обертання
Кількість відбиттів заміряних незалежних (основні, сателіти) із $F > 6\sigma(F)$	5547 737 (171, 566) 521 (152, 369)
Максимальне значення кута $2\theta$ , °	58.21
Програма	WinCSD
Уточнення на основі	<i>F</i>
Фактори достовірності <i>R</i> , <i>wR</i>	загальний <i>hkl0</i> <i>hkl1</i>
	0.0423, 0.0485 0.0170, 0.0181 0.1086, 0.1101
Кількість відбиттів, використаних для уточнення	521
Кількість уточнених параметрів	52
Вагова схема	$w = 1/(\sigma F_o^2 + PF_o^2)$
Різницева електронна густина	1.90
	-1.80
Коефіцієнт екстинкції [15]	0.00030(1)

**Таблиця 4** Координати атомів у базовій структурі сполуки Er<sub>3</sub>Si<sub>5-x</sub>.

Атом	ПСТ	$x_0$	$y_0$	$z_0$	КЗП ( $p_0$ )
Er(1)	2a	0	0	0,0	1
Er(2)	4d	0	0.3332(1)	0.0010(3)	1
Si(1)	2b	1/2	0	0.3954(12)	0.47(2)
Si(2)	2b	1/2	0	0.6299(13)	0.53(1)
Si(3)	4e	1/2	0.1475(3)	0.1921(4)	1
Si(4)	4e	1/2	0.3496(3)	0.3379(5)	0.88(1)

**Таблиця 5** Параметри модуляції у структурі сполуки Er<sub>3</sub>Si<sub>5-x</sub>.

Атом	$x$	$y$	$z$	КЗП ( $p$ )	$\Delta, x_4$
Er(1)	$x_0 + \sin(2\pi x_4) \times 0.0169(2)$	$y_0$	$z_0 - \cos(2\pi x_4) \times 0.0001(1)$	$p_0$	-
Er(2)	$x_0 + \sin(2\pi x_4) \times 0.0207(2)$	$y_0 + \cos(2\pi x_4) \times 0.0081(1)$	$z_0 + \cos(2\pi x_4) \times 0.0221(1)$	$p_0$	-
Si(1)	$x_0 + \sin(2\pi x_4) \times 0.004(3)$	$y_0$	$z_0 - \cos(2\pi x_4) \times 0.059(2)$	$p_0 + \cos(2\pi x_4) \times 0.14(4)$	0.40, 0.38
Si(2)	$x_0 + \sin(2\pi x_4) \times 0.024(4)$	$y_0$	$z_0 + \cos(2\pi x_4) \times 0.052(2)$	$p_0 + \cos(2\pi x_4) \times 0.489(1)$	0.60, 0.88
Si(3)	$x_0 - \sin(2\pi x_4) \times 0.004(1)$	$y_0 - \cos(2\pi x_4) \times 0.0040(3)$	$z_0 + \cos(2\pi x_4) \times 0.0050(6)$	$p_0$	-
Si(4)	$x_0 + \sin(2\pi x_4) \times 0.016(2)$	$y_0 - \cos(2\pi x_4) \times 0.0210(4)$	$z_0 + \cos(2\pi x_4) \times 0.0393(6)$	$p_0 + \cos(2\pi x_4) \times 0.12(1)$	0.85, 0.37

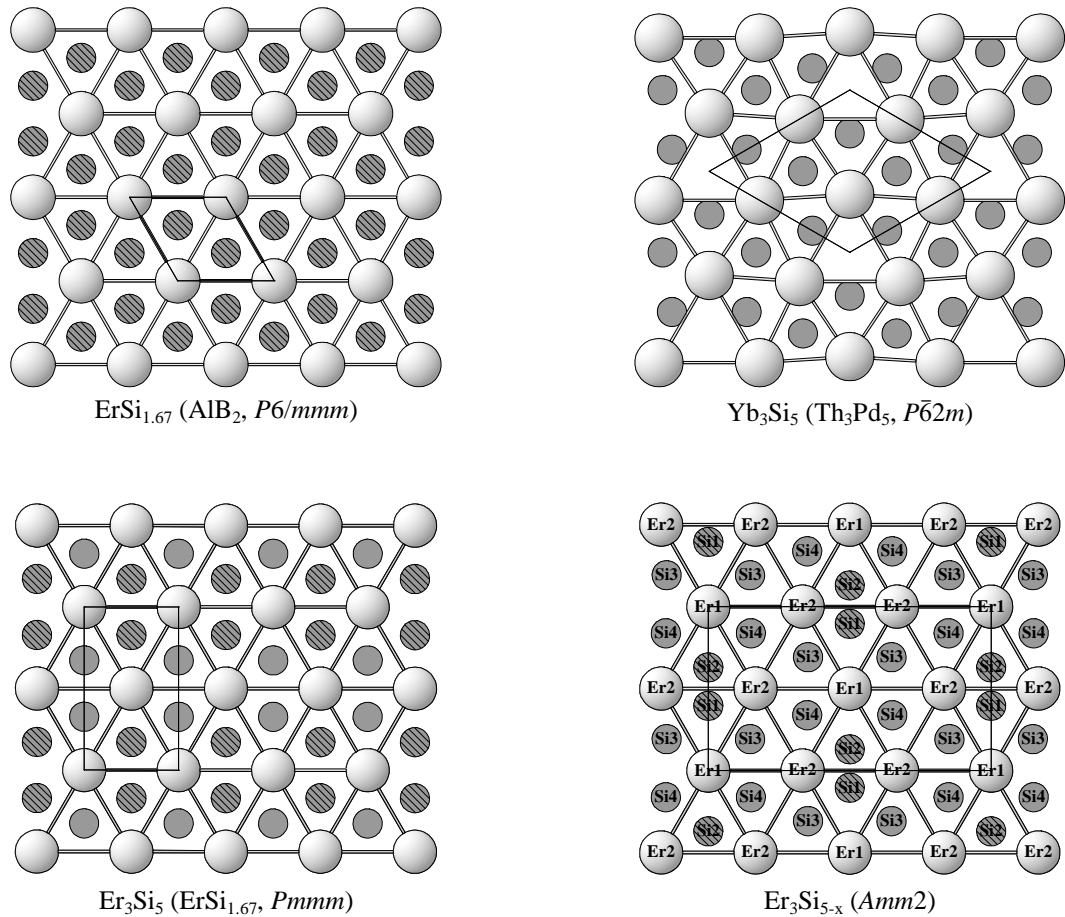
**Таблиця 6** Еквівалентні та анізотропні параметри теплового коливання атомів ( $10^{-2}$  нм<sup>2</sup>) у базовій структурі сполуки Er<sub>3</sub>Si<sub>5-x</sub>.

Атом	$B_{\text{екв.}}$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Er(1)	0.61(2)	0.84(3)	0.56(3)	0.42(3)	0	0	0
Er(2)	0.43(1)	0.22(1)	0.80(1)	0.28(2)	0	0	-0.01(2)
Si(1)	0.4(2)	0.4(3)	0.3(3)	0.5(3)	0	0	0
Si(2)	0.8(2)	0.5(3)	0.8(4)	1.0(3)	0	0	0
Si(3)	0.66(8)	0.4(1)	0.8(2)	0.8(1)	0	0	-0.37(7)
Si(4)	0.46(8)	0.2(1)	0.5(1)	0.6(2)	0	0	-0.11(6)

$$B_{\text{екв.}} = 1/3 (B_{11} a^{*2} a^2 + \dots + 2B_{23} b^* c^* b c \cos \alpha)$$

як модель **III\*** є одним із нецентросиметричних варіантів моделі **III**. Структурне уточнення вказало саме на модель **III\*** з двома незалежними положеннями атомів Er і чотирма положеннями атомів Si як базу та на надпросторову групу *Amm2*( $\alpha 00$ ) [11,14]. Умови зйомки на дифрактометрі з детектором – пластиною зображення та результати дослідження кристалічної структури сполуки Er<sub>3</sub>Si<sub>5-x</sub> подано в таблиці 3. Для всіх положень атомів (таблиця 4) уточнювали параметри модуляції застосовуючи синусоїдальні функції (таблиця 5). Напрямок вектора модуляції співпадає з кристалографічним

напрямом [1 0 0], а його трансляція  $1/q \approx 4.5a$ . Три положення атомів Si виявилися частково вакантними. Для них уточнено модуляцію заповнення застосовуючи функції хвилі та так званої *crenel function* [16]. Остання ( $x_4 \pm \Delta/2$ ) вказує, що положення Si(1) і Si(2) зайняті в різних областях четвертої координати (0.18-0.58 і 0.58-1.18, відповідно). Положення Si(4) заповнено на 88%; функція "кренел" вказує, що це положення є вакантним при  $x_4 = 0.80-0.95$ . Для параметрів теплового коливання атомів використано формалізм анізотропії (таблиця 6).



**Рисунок 1** Проекції структур дефектних дисилідів ербію та ітербію:  $\text{ErSi}_{1.67}$  і  $\text{Yb}_3\text{Si}_5$  – вздовж напрямку  $[0\ 0\ 1]$ ,  $\text{Er}_3\text{Si}_5$  –  $[0\ 1\ 0]$ ,  $\text{Er}_3\text{Si}_{5-x}$  –  $[1\ 0\ 0]$ .

### Обговорення

На **рисунок 1** зображено проекцію структури сполуки  $\text{Er}_3\text{Si}_{5-x}$  ( $x = 0.24$ ) вздовж напрямку  $[1\ 0\ 0]$ . Частково заповнені положення  $\text{Si}(1)$  і  $\text{Si}(2)$  (47 і 53%, відповідно) не можуть бути зайняті одночасно. Як видно з **таблиці 7**, координаційний многогранник  $\text{Er}(1)$  – гексагональна призма складу  $\text{Si}_{12}$ , всі грані якої центровані атомами  $\text{Er}$ , – аналогічний многограннику великого атома в структурі типу  $\text{AlB}_2$ . Поліедром  $\text{Er}(2)$  є пентагональна призма з атомів  $\text{Si}$  з 8 додатковими атомами  $\text{Er}$ . Навколо положень атомів  $\text{Si}$  атоми  $\text{Er}$  утворюють тригональні призми. У випадку  $\text{Si}(3)$  і  $\text{Si}(4)$  навпроти усіх бокових граней знаходяться атоми  $\text{Si}$  (як для атомів малого розміру в структурі типу  $\text{AlB}_2$ ), тоді як у випадку  $\text{Si}(1)$  і  $\text{Si}(2)$  – лише навпроти двох.

Модуляцію структури сполуки  $\text{Er}_3\text{Si}_{5-x}$  представлено на **рисунок 2** у вигляді зміни

міжатомних відстаней вздовж четвертої координати. Міжатомні відстані добре узгоджуються з радіусами атомів  $\text{Er}$  і  $\text{Si}$ . При збільшенні  $x_4$  від 0.18 до 0.58 (положення  $\text{Si}(1)$  заповнено) відстань  $\text{Si}(1)$ - $\text{Si}(3)$  спочатку збільшується від 0.2219 до 0.2456 нм ( $x_4 = 0.39$ ), а потім зменшується до 0.2252 нм. Аналогічно змінюється відстань  $\text{Si}(1)$ - $\text{Er}(1)$  (від 0.3373 до 0.3592 та 0.3428 нм), тоді як  $\text{Si}(1)$ - $\text{Er}(2)$  спочатку дещо зменшується (від 0.2787 до 0.2768 нм при  $x_4 = 0.27$ ), а далі збільшується до 0.2893 нм. В областях, де положення  $\text{Si}(2)$  та  $\text{Si}(4)$  заповнені, відстані між ними знаходяться в межах 0.2140-0.2302 нм. Стосовно відстаней від  $\text{Si}(2)$  до  $\text{Er}(1)$  і  $\text{Er}(2)$ , то синусоїдальні хвилі їхньої зміни знаходяться в протифазі, причому мінімальне значення  $\delta_{\text{Si}(2)-\text{Er}(1)} = 0.2952$  нм приблизно дорівнює максимальному значенню  $\delta_{\text{Si}(2)-\text{Er}(2)} = 0.2995$  нм при  $x_4 \approx 0.84$ . Обидві криві залежності відстаней  $\text{Si}(3)$ - $\text{Si}(4)$  досягають максимуму (0.2567 і 0.2593 нм)

Таблиця 7 Міжатомні відстані та координаційні многогранники атомів у базовій структурі сполуки Er<sub>3</sub>Si<sub>5-x</sub>.

Атоми	$\delta$ , нм	Многогранник	Атоми	$\delta$ , нм	Многогранник	
Er(1)	-4 Si(4)	0.2868	Si(1)	-2 Si(3)	0.2142(5)	
	-4 Si(3)	0.2928		-4 Er(2)	0.2871(2)	
	-2 Si(2)	0.3177		-2 Er(1)	0.3306	
	-2 Si(1)	0.3306				
	-2 Er(2)	0.3782				
	-2 Er(2)	0.3788				
	-2 Er(2)	0.3799				
	-2 Er(1) <sup>a</sup>	0.4087				
Er(2)	-2 Si(1) <sup>b</sup>	0.2871(2)	Si(2)	-2 Si(4)	0.2187(6)	
	-2 Si(3)	0.2889(2)		-4 Er(2)	0.2912(3)	
	-2 Si(2) <sup>b</sup>	0.2912(3)		-2 Er(1)	0.3177	
	-2 Si(4)	0.3019(3)				
	-2 Si(4)	0.3104(2)				
	-2 Si(3)	0.3194(2)				
	-1 Er(1)	0.3782	Si(3)	-1 Si(1)	0.2142(5)	
	-1 Er(2)	0.3787(1)		-1 Si(4)	0.2329(4)	
	-1 Er(1)	0.3788		-1 Si(4)	0.2487(4)	
	-2 Er(2)	0.3791(2)		-2 Er(2)	0.2889(2)	
	-1 Er(1)	0.3799		-2 Er(1)	0.2928	
	-2 Er(2) <sup>a</sup>	0.4087		-2 Er(2)	0.3194(2)	
				Si(4)	-1 Si(2)	0.2187(6)
					-1 Si(3)	0.2329(4)
		-1 Si(3)	0.2487(4)			
		-2 Er(1)	0.2868			
		-2 Er(2)	0.3019(3)			
		-2 Er(2)	0.3104(2)			

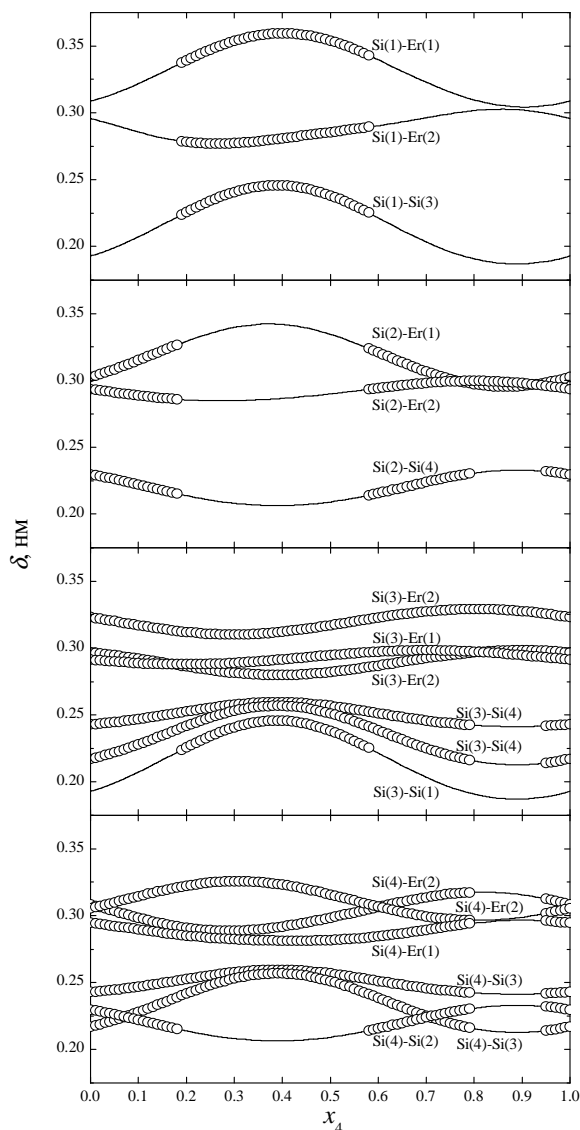
<sup>a</sup> На рисунку атоми Er, які центрують основи призми, не зображені.

<sup>b</sup> Положення Si(1) і Si(2) виключають один одного.

при  $x_4 = 0.39$ , проте мінімальні відстані відрізняються: 0.2140 і 0.2417 нм, відповідно. В області коротких відстаней Si(3)-Si(4) з'являється дефектність положення Si(4). Відстані від Si(3) до атомів Er реалізуються в повному діапазоні значень координати надпростору. Хвиля, яка характеризує зміну відстані Si(3)-Er(1), має найменшу амплітуду (від 0.2877 до 0.2981 нм). Для відстаней Si(3)-Er(2) є дві криві залежності відстаней від  $x_4$ ; вони змінюються в одній фазі, але відрізняються значеннями: 0.2797-0.2981 і 0.3100-0.3289 нм, відповідно. Відстані Si(4)-Er(2) також описуються двома синусоїдальними кривими, однак вони знаходяться в протифазі. Мінімальні значення  $\delta_{\text{Si(4)-Er(2)}} = 0.2885$  і 0.2966 нм, а максимальні  $\delta_{\text{Si(4)-Er(2)}} = 0.3173$  і 0.3256 нм. Меншою амплітудою характеризується хвиля

залежності від  $x_4$  відстані Si(4)-Er(1) (0.2811-0.2960 нм).

Новий структурний тип Er<sub>3</sub>Si<sub>5-x</sub> (просторова група *Amn2*) є частково впорядкованим дефектним варіантом структурного типу AlB<sub>2</sub> (див. **рисунок 1**). В той же час його можна розглядати як частково невпорядкований варіант типу Th<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub>. У структурі цього типу кожна шоста тригональна призма вакантна, тоді як у структурі Er<sub>3</sub>Si<sub>5-x</sub> атом Si переходить з положення Si(1) в Si(2) (центри сусідніх призм із спільною прямокутною гранню) в межах хвилі модуляції. На відміну від типу Th<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub> в Er<sub>3</sub>Si<sub>5-x</sub> відсутні незаповнені канали вздовж осей тригональних призм, які паралельні напрямку вектора модуляції. Стосовно структурного типу ErSi<sub>1.67</sub> (*Pmmm*), то частково вакантними є також положення в центрах



**Рисунок 2** Залежності міжатомних відстаней в структурі сполуки Er<sub>3</sub>Si<sub>5-x</sub> від координати надпростору.

сусідніх призм, однак їхня трансляція описується ромбічною елементарною коміркою.

#### Подяка

Робота виконана в рамках гранту Міністерства освіти і науки України № 0107U002052.

#### Літературні посилання

- [1] H. Okamoto, *Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys*, American Society for Metals, Materials Park, OH, 2000, 828 p.
- [2] P. Villars, K. Cenzual, J.L.C. Daams, F. Hulliger, H. Okamoto, K. Osaki, A. Prince, S. Iwata, *Pauling File, Inorganic Materials Database and Design System, Binaries Edition*, Crystal Impact (Distributor), Bonn, 2001.
- [3] E.J. Felten, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 5977-5978.
- [4] S. Auffret, J. Pierre, B. Lambert, J.L. Soubeyroux, J.A. Chroboczek, *Physica B* 162 (1990) 271-280.
- [5] V. Ghetta, É. Houssay, A. Rouault, R. Madar, B. Lambert, *C.R. Acad. Sci., Ser. II* 309 (1989) 995-1000.
- [6] R. Pöttgen, R.D. Hoffmann, D. Kussmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 624 (1998) 945-951.
- [7] J.R. Thompson, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) 320-321.
- [8] W. Kraus, G. Nolze, *PowderCell for Windows*, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, 1999.
- [9] D. Schwarzenbach, *Program LATCON: Refine Lattice Parameters*, University of Lausanne, Lausanne, 1966.
- [10] E. Parthé, L. Gelato, B. Chabot, M. Penzo, K. Cenzual, R. Gladyshevskii, *TYPIX. Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types*, Vols. 1-4, Springer-Verlag, Heidelberg, 1993, 1596 p.
- [11] L.G. Akselrud, P.Y. Zavalii, Yu.N. Grin, V.K. Pecharsky, B. Baumgartner, E. Wolfel, *Mater. Sci. Forum* 133-136 (1993) 335-340.
- [12] S.P. Luzan, V.E. Listovnichii, Yu.I. Buyanov, P.S. Martsenyuk, *J. Alloys Compd.* 239 (1996) 77-82.
- [13] Th. Hahn (Ed.), *International Tables for Crystallography, Vol. A*, Kluwer, Dordrecht, 2002, 911 p.
- [14] A.J.C. Wilson, E. Prince (Eds.), *International Tables for Crystallography, Vol. C*, Kluwer, Dordrecht, 1999, 992 p.
- [15] G.M. Sheldrick, *SHELX-97 – WinGX Version. Release 97-2*, University of Göttingen, Göttingen, 1997.
- [16] V. Petříček, A. van der Lee, M. Evain, *Acta Crystallogr. A* 51 (1995) 529-535.