

© Стецьків А.О.¹, Павлюк В.В.², 2015

¹Івано-Франківський національний медичний університет

²Львівський національний університет імені Івана Франка

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ СПОЛУКИ $\text{Ho}_6\text{Co}_{31-x}\text{Li}_x\text{Si}_{18}$ ($X=0.54$)

Методом монокристалла досліджено кристалічну структуру тетрарної сполуки $\text{Ho}_6\text{Co}_{31-x}\text{Li}_x\text{Si}_{18}$ (гексагональна сингонія, просторова група $R\bar{6}_3/m$) за допомогою дифрактометра XCALIBUR (MoK α -випромінювання). Структуру визначено прямими методами з використанням комплексу програм SHELX-97.

Оточення атомів Ho існує у формі 21-вершинника, який є псевдо-Франк - Касперівським многогранником. Тригонально-призматична координація спостерігається для атомів Силіцію. Атоми кобальту, упаковані в сильно деформовані кубооктаедри або їх деформовані похідні. Виявлено, що атоми Ho оточені 12 атомами Кобальту і 9 атомами Силіцію, при цьому вони утворюють $[\text{Ho}@\text{Co}_{12}\text{Si}_9]$ кластер.

Міжатомні відстані набувають допустимих значень для інтерметалічних сполук.

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

1. Постановка завдання

Інтерметалічні сполуки, які мають у своєму складі рідкісноземельні елементи, перехідні метали та р-елементи IVA групи, викликають великий інтерес у дослідників через цілий ряд їх корисних властивостей (накопичувачі водню, металогідридні джерела струму, різноманітні магнітні матеріали). Фазові рівноваги системи Ho-Co-Si у повному концентраційному інтервалі досі не досліджені, вивчалися лише окремі сполуки. Згідно з літературними даними, у вищезгаданій системі знайдено 7 тернарних фаз і спостерігається утворення твердих розчинів на основі бінарних фаз [1-6].

Ми розглянули більш докладно сплави, близькі до області існування фаз із великим вмістом кобальту. У ході дослідження фазових рівноваг виявлено існування тетрарної фази $\text{Ho}_6\text{Co}_{31-x}\text{Li}_x\text{Si}_{18}$. Дані монокристалічних досліджень показали, що знайдена сполука складу кристалізується в гексагональній сингонії у просторовій групі $R\bar{6}_3/m$. Зазначену фазу можна розглядати як невпорядкований варіант структурних типів UCo_5Si_3 ($R\bar{6}_3/m$) і $\text{Yb}_6\text{Co}_{30}\text{P}_{19}$ (P-6), які пов'язані з $\text{Sc}_6\text{Co}_{30}\text{Si}_{19}$ [7] і $\text{Ce}_6\text{Rh}_{30}\text{Si}_{19}$ [8].

Метою даної роботи було визначення кристаліграфічних параметрів отриманої тетрарної сполуки $\text{Ho}_6\text{Co}_{31-x}\text{Li}_x\text{Si}_{18}$.

2. Методологічна частина

Сплави виготовляли методом тигельного синтезу, використовуючи метали такої

чистоти: гольмій – 0,9998, кобальт - 0,999, силіцій – 0,9999 масових часток основного компонента. Під час електродугового плавлення шихту з наважок чистих компонентів плавляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону при 100 кПа (як гетер використовували губчастий титан). Після плавлення склад сплавів контролювався шляхом порівняння ваги вихідних сумішей і сплавів, при цьому загальна втрата маси була меншою 2%. Крім того, для визначення молярних співвідношень Ho, Co і Si отримані зразки вивчали за допомогою довгохвильової спектроскопії (WDS) та електронно-зондового мікроаналізу (EPMA) на приладі CAMECA SX-100.

Для вирощування монокристалла був застосований метод синтезу розплавом металу. Змішаний потік літію та зразка складу $\text{Ho}_{11}\text{Co}_{54}\text{Si}_{35}$ у співвідношенні 1:2 був поміщений у танталовий контейнер як вихідні матеріали, які запаяли в кварцові ампули з попередньою евакуацією повітря. Сплав піддавали відпалу у муфельній печі типу МП-60 з автоматичним регулюванням температури з точністю ± 5 К. Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 873 К протягом одного тижня. Опісля відпалений зразок гартували у холодній воді, не розбиваючи ампули.

Монокристал пластинчастої форми відібрали із подрібненого приготовленого зразка шляхом механічної фрагментації. Досліджен-

ня методами Лауе та Вейсберга підтвердили належність їх структур до гексагональної сингонії. Масив рентгенівських дифракційних даних отримали за кімнатної температури на автоматичному монокристалному дифрактометрі XCALIBUR (MoK_α -випромінювання, графітовий монохроматор, ω - метод сканування). Структуру визначили прямими методами в просторовій групі $P6_3/m$, з використанням комплексу програм SHELX-97 [9].

3. Обговорення результатів

Результати обчислення й уточнення кристалічної структури сполуки $\text{Ho}_6\text{Co}_{31-x}\text{Li}_x\text{Si}_{18}$ засвідчили, що вона кристалізується у вигляді неупорядкованого варіанта гексагональних типів UCo_5Si_3 ($P6_3/m$) і $\text{Yb}_6\text{Co}_{30}\text{P}_{19}$ ($P6$), які тісно пов'язані з $\text{Sc}_6\text{Co}_{30}\text{Si}_{19}$ і $\text{Ce}_6\text{Rh}_{30}\text{Si}_{19}$ структурними типами. Основна відмінність між двома останніми типами і дослідженої фази у співвідношенні атомів у неупорядкованих кристалографічних позиціях і наявність четвертого компонента – літію, який утворює з кобальтом статистичну суміш. Наявність суміжних взаємовиключаючих положень атомів, які не можуть бути зайняті одночасно (Co6-Co7/Li7) і (Co5-Co6), вказує на сильне розупорядкування структури.

Умови експерименту та результати уточнення структури сполуки наведено у таблиці 1.

Координати та параметри теплового коливання атомів у структурі досліджуваної сполуки наведені в таблиці 2. Анізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі $\text{Ho}_6\text{Co}_{31-x}\text{Li}_x\text{Si}_{18}$ ($x=0.54$) наведені в таблиці 3.

Таблиця 1.
Деталі експерименту та результати уточнення методом монокристала

Емпірична формула	$\text{Ho}_6\text{Co}_{31-x}\text{Li}_x\text{Si}_{18}$ ($x=0.54$)
Молярна маса (г/моль)	5559.20
Симетрія	Гексагональна
Просторова група	$P6_3/m$
Розміри кристала (мм^3)	$0.02 \times 0.01 \times 0.08$
Параметри комірки:	
a , Å	14.8766 (2)
b , Å	14.8766 (2)
c , Å	3.6843 (1)
V , Å ³	706.14 (2) Å ³
Розрах. густина ($D_{\text{розрах.}}$, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$)	6.543
Тип сканування Випромінювання Довжина хвилі, Å	ω MoK_α 0.71073 Å
Межі θ при зйомці кристала (°)	$2.7 \div 26.4$
Межі $h k l$	$-18 \leq h \leq 18$, $-18 \leq k \leq 18$, $-2 \leq l \leq 4$
Загальна кількість рефлексів	4620
Незалежні рефлекси	568 ($R_{\text{int}} = 0.028$)
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	548 ($R_{\text{sigma}} = 0.032$)
Фактор добротності, S $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ $wR(F^2)$	1.32 0.020 0.048
Найбільша/найменша залишкова електронна густина	1.20 та -0.94 $\text{e}/\text{Å}^3$

Елементарна комірка структури та координаційні многогранники атомів наведені на рис.1. Оточення атомів Ho існує у формі 21-вершинника, який є псевдо-Франк – Касперівським многогранником. Тригонально-призматична координація спостерігається для атомів Силіцію. Для атомів маленького розміру

Таблиця 2.
Атомні координати та параметри теплового коливання атомів (Å²)

Атоми	ПСТ	G	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ho1	6h	1.00	0.29627 (3)	0.39701 (3)	0.7500	0.00390 (15)
Si2	6h	1.00	0.31837 (15)	0.55702 (16)	0.2500	0.0039 (4)
Si3	6h	1.00	0.56805 (15)	0.62905 (15)	0.7500	0.0044 (4)
Si4	6h	1.00	0.25511 (16)	0.11857 (16)	-0.2500	0.0051 (4)
Co1	6h	1.00	0.46586 (8)	0.54039 (8)	0.2500	0.0040 (2)
Co2	6h	1.00	0.14919 (8)	0.41638 (8)	0.2500	0.0047 (2)
Co3	6h	1.00	0.27196 (8)	0.22139 (8)	0.2500	0.0045 (2)
Co4	6h	1.00	0.42662 (8)	0.65176 (8)	0.7500	0.0046 (2)
Co5	6h	0.50(1)	0.1612 (2)	0.03154 (17)	0.2500	0.0037 (5)*
Co6	6h	0.50(1)	0.1256 (2)	0.02501 (18)	0.2500	0.0068 (5)*
Co7	2a	0.23(1)	0.0000	0.0000	0.2500	0.0059 (13)*
Li7	2a	0.27(1)	0.0000	0.0000	0.2500	0.0059 (13)*

Таблиця 3.

Анізотропні теплові параметри атомів Ho, Co та Si у сполуці $\text{Ho}_6\text{Co}_{31-x}\text{Li}_x\text{Si}_{18}$, (Å^2)

Атоми	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ho1	0.0036 (2)	0.0048 (2)	0.0034 (2)	0.00217 (14)	0.000	0.000
Si2	0.0028 (9)	0.0054 (9)	0.0036 (9)	0.0021 (8)	0.000	0.000
Si3	0.0043 (9)	0.0049 (9)	0.0041 (10)	0.0023 (8)	0.000	0.000
Si4	0.0067 (10)	0.0064 (10)	0.0043 (9)	0.0049 (8)	0.000	0.000
Co1	0.0036 (5)	0.0033 (5)	0.0051 (5)	0.0017 (4)	0.000	0.000
Co2	0.0046 (5)	0.0044 (5)	0.0049 (5)	0.0020 (4)	0.000	0.000
Co3	0.0047 (5)	0.0040 (5)	0.0047 (5)	0.0020 (4)	0.000	0.000
Co4	0.0042 (5)	0.0048 (5)	0.0053 (5)	0.0027 (4)	0.000	0.000

цей вид координації характерний і вказує на те, що структура належить до 10 класу класифікації П.-Б. Крип'якевича. Атоми кобальту, упаковані в сильно деформовані кубооктаедри або їх деформовані похідні. Аналіз кристалічної структури показує, що атоми Ho утворюють позитивно заряджені катіони, які компенсують негативний заряд $[\text{Co}_{12}\text{Si}_9]^{n-}$ - поліаніонів.

Кожен атом Ho оточений 12 атомами Кобальту і 9 атомами Силіцію, при цьому вони утворюють $[\text{Ho}@\text{Co}_{12}\text{Si}_9]$ кластер, який може бути описаний у вигляді злегка спотвореної гексагональної призми з відцентрованими всіма бічними гранями і трьома бічними ребрами. Упаковка з $[\text{Ho}@\text{Co}_{12}\text{Si}_9]$ кластерів зображена на рис. 2.

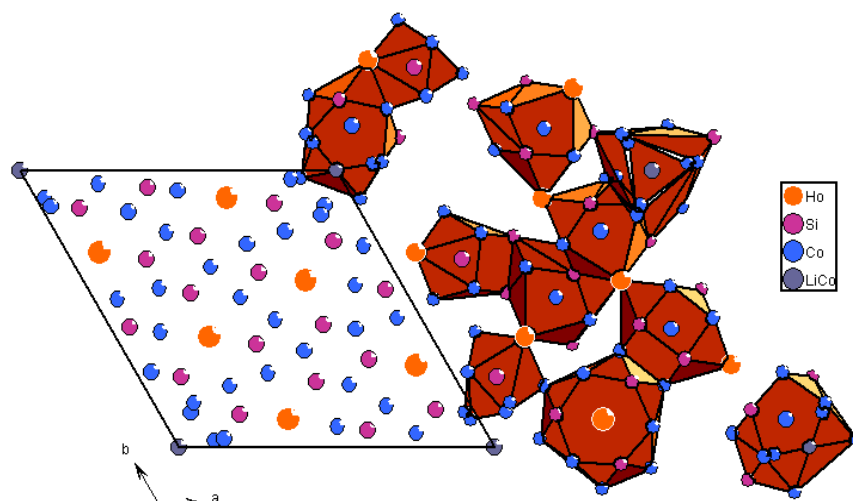


Рис.1. Елементарна комірка структури та координаційні многогранники атомів

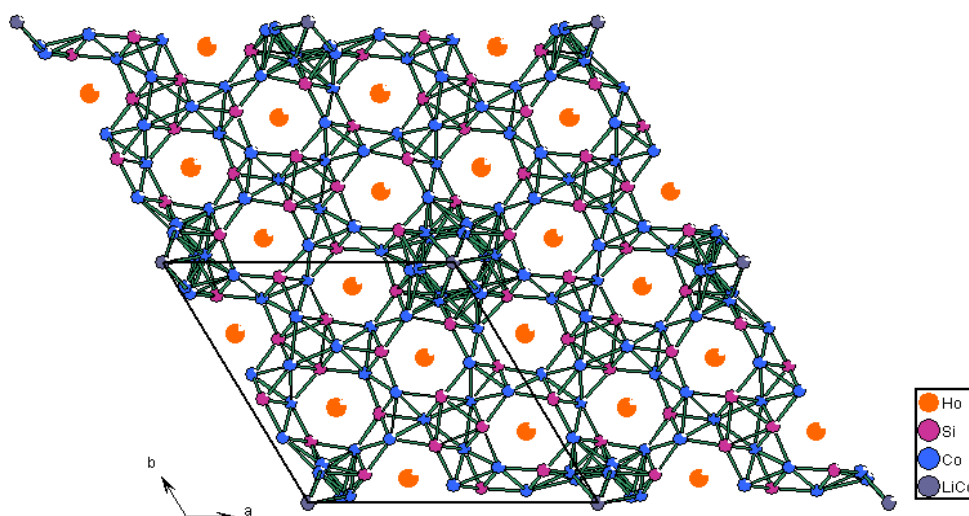


Рис.2. Укладка $[\text{Ho}@\text{Co}_{12}\text{Si}_9]$ кластерів у структурі сполуки $\text{Ho}_6\text{Co}_{31-x}\text{Li}_x\text{Si}_{18}$

4. Висновки

Методом монокристала визначено кристалічну структуру тетрарної сполуки $\text{Ho}_6\text{Co}_{31-x}\text{Li}_x\text{Si}_{18}$, яка кристалізується у вигляді неупорядкованого варіанту гексагональних типів UCo_5Si_3 ($P6_3/m$) і $\text{Yb}_6\text{Co}_{30}\text{P}_{19}$ ($P-6$) (параметри комірки $a=14.8766$ (2), $b=14.8766$ (2), $c=3.6843$ (1) Å). Установлено, що кожен атом Ho оточений 12 атомами Кобальту і 9 атомами Силіцію, при цьому вони утворюють $[\text{Ho}@\text{Co}_{12}\text{Si}_9]$ кластер.

Список літератури

- Gorelenko Yu., Matviishyn R., Shcherba I., Pavlyuk V., Serkiz R. Crystal Structure, Electron Structure and Physical Properties of RM_5Si_3 Compounds, $R = \text{Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$; $M = \text{Ni, Co}$ // *Chem. Met. Alloys* 2 (2009) 18-22.
- Гореленко Ю.К., Сколозdra П.В., Дутчак Я.І. та ін. Кристалічна структура та магнітні властивості сполук $\text{R}_2\text{Co}_3\text{Si}_5$ ($R = \text{Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$) // *Укр. фіз. журн.* 1985. Т. 30. № 2. С. 301–304.
- Merlo F., Fornasini M.L., Pani M. On the existence and the crystal structure of novel R_3TSi_3 intermetallic phases ($R = \text{rare earth; T} = \text{Fe, Co, Ni}$) // *J. Alloys Comp.* 2005. Vol. 387. P. 165–171.
- Pelizzone M., Braun H.F., Müller J. Magnetic properties of RCoSi_2 compounds ($R = \text{rare earth}$) // *J. Magn. Magn. Mater.* 1982. Vol. 30. P. 33–36.
- Merlo F., Pani M., Fornasini M.L. Crystal structure and electrical properties of the new R_2TSi_2 compounds ($R = \text{rare earths; T} = \text{Fe, Co}$) // *J. Alloys Comp.* 2004. Vol. 372. P. 80–87.
- Salvador J.R., Malliakas C., Gour J.R., Kanatzidis M.G. $\text{RE}_5\text{Co}_4\text{Si}_{14}$ ($\text{RE}=\text{Ho, Er, Tm, Yb}$): Silicides Grown from Ga Flux Showing Exceptional Resistance to Chemical and Thermal Attack // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17. N 7. P. 1636–1645.
- Котур Б.Я., Сикирица М. Кристаллическая структура силицида $\text{Sc}_6\text{Co}_{30}\text{Si}_{19}$ // *Кристаллография.* 1991. Т.36. Вып.5. С. 1179-1182.
- Tursina A.I., Gribanov A.V., Seropegin Y.D., Bodak O.I. Crystal structures of the ternary cerium rhodium silicides $\text{Ce}_2\text{Rh}_{12}\text{Si}_7$ and $\text{Ce}_6\text{Rh}_{30}\text{Si}_{19}$ // *J. Alloys Comp.* 2004. Vol. 367. P. 142–145.
- Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for crystal structure refinement // University of Göttingen. Germany, 1997.

Summary

A.O. Stetskiy¹, V.V. Pavlyuk²

¹Ivano-Frankivsk National Medical University, Galytska Str., 2, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine

²Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

SYNTHESIS AND INVESTIGATION CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPOUND $\text{Ho}_6\text{Co}_{31-x}\text{Li}_x\text{Si}_{18}$ ($X=0.54$)

The quaternary phase $\text{Ho}_6\text{Co}_{31-x}\text{Li}_x\text{Si}_{18}$ ($a=14.8766$ (2), $b=14.8766$ (2), $c=3.6843$ (1) Å) was investigated by single crystal method using single crystal diffractometer XCALIBUR (MoK_α -radiation). It's crystallizes as a combination of disordered variants of the hexagonal UCo_5Si_3 ($P6_3/m$) and $\text{Yb}_6\text{Co}_{30}\text{P}_{19}$ ($P-6$) structure types and is closely related to the $\text{Sc}_6\text{Co}_{30}\text{Si}_{19}$ and $\text{Ce}_6\text{Rh}_{30}\text{Si}_{19}$ types. This structure was resolved by means direct method. Atomic and thermal displacement parameters are refined by SHELX-97.

The environment of the Ho atom is a 21-vertex pseudo-Frank–Kasper polyhedron. Trigonal prismatic coordination is observed for the Si atoms. The Co atoms are enclosed in heavily deformed cuboctahedra or it's deformed derivatives. Crystallochemistry analysis and the data from electronic structure calculations (TB–LMTO–ASA) suggest that the Ho atoms form positively charged cations which compensate the negative charge of the $[\text{Co}_{12}\text{Si}_9]^{n-}$ polyanions.

Interatomic distances are taking permissible importance for intermetallic compounds.

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