

УДК 54-19:669.018+548.736

## **YNi<sub>4</sub>Si – НОВА ПОХІДНА СТРУКТУРНОГО ТИПУ CaCu<sub>5</sub>\***

**О. Сенчук<sup>1</sup>, Г. Демченко<sup>2</sup>, П. Демченко<sup>1</sup>, Р. Гладишевський<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: demchenko@franko.lviv.ua*

<sup>2</sup> *Наукова консультаційна компанія “Структура–Властивості”,  
вул. Сахарова, 33, 79026 Львів, Україна*

Методом рентгеноструктурного аналізу визначено кристалічну структуру сполуки YNi<sub>4</sub>Si: власний структурний тип, просторова група *Smmm – jesa*, символ Пірсона *oS12*,  $Z = 2$ ,  $a = 0,504465(15)$ ,  $b = 0,82088(2)$ ,  $c = 0,395252(12)$  нм, фактори достовірності  $R_I = 0,0561$ ,  $R_p = 0,0758$ . Структура сполуки є новим представником похідних структурного типу CaCu<sub>5</sub> і виводиться зі структурних типів U(Ni<sub>0,52</sub>Ga<sub>0,48</sub>)<sub>5</sub> та TbCo<sub>3</sub>B<sub>2</sub> повним упорядкуванням або перерозподілом атомів, відповідно.

*Ключові слова:* ітрій, нікель, силіцій, рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура, структурний тип.

Потрійні системи R–Ni–Si (R – рідкісноземельний метал) були одними із перших, які систематично досліджували вчені Львівської кристалохімічної школи на кафедрі неорганічної хімії. Зокрема, ізотермічний переріз діаграми стану системи Y–Ni–Si (0–33,3 ат. % Y при 800 °C, 33,3–100 ат. % Y при 600 °C) наведений у працях [1, 2]. Для системи характерне утворення великої кількості сполук (14), проте кристалічна структура визначена не для всіх із них. Ми повторно досліджували систему Y–Ni–Si в області складів, що відповідають сполукам із невідомою структурою. Підтверджено існування сполук YNi<sub>6,7</sub>Si<sub>2,3</sub>, YNi<sub>6,72</sub>Si<sub>6,28</sub>, YNi<sub>3,8</sub>Si та Y<sub>2</sub>NiSi, натомість тернарні сполуки за складів Y<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>Si<sub>2</sub> та Y<sub>5</sub>NiSi<sub>4</sub> не утворюються. Наша мета – визначити кристалічну структуру сполуки YNi<sub>4</sub>Si (YNi<sub>3,8</sub>Si) та виконати її кристалохімічний аналіз.

Для синтезу сплаву використали компактні матеріали такої чистоти: ітрій (УМ-0, 99,76 мас. %), нікель (Н-0, 99,99 мас. %), силіцій (ЭКДБ, 99,99 мас. %). Зразок для дослідження отримали сплавленням шихти із вихідних компонентів, зважених з точністю до 0,001 г, в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді за допомогою вольфрамового електрода, що не витрачається, в атмосфері аргону (99,998 об.% Ar) під тиском 98 кПа, додатково очищеного за допомогою титанового гетера. Зразок переплавляли два рази для повної взаємодії компонентів. Втрати під час плавлення не перевищували 1 % від загальної маси шихти (1 г). Термічне оброблення сплаву полягало в гомогенізувальному відпалюванні у вакуумованій кварцовій ампулі (муфельна електропіч VULCAN A-550) при 800±5 °C протягом

---

\* Пам'яті професора Є. І. Гладишевського.

© Сенчук О., Демченко Г., Демченко П. та ін., 2013

двох місяців та подальшому гартуванні в холодній воді без попереднього розбивання ампули. Масив експериментальних інтенсивностей та кутів відбить від полікристалічного зразка отримували, використовуючи автоматичний дифрактометр STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінґе, метод на проходження ( $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання, увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна,  $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів  $2\theta$   $4,000 \leq 2\theta \leq 120,625$  із кроком  $0,015^\circ 2\theta$ , крок детектора –  $0,480^\circ 2\theta$ , час сканування в кроці – 350 с) [3]. Аналітичне індексування дифрактограми та визначення просторової групи виконано програмою N-TREOR09 [4]. Кристалічну структуру розшифровано прямими методами за допомогою програми EXPO2009 [5]. Уточнення структури в ізотропному наближенні для параметрів зміщення атомів проведено методом Рітвельда [6] з використанням функції профілю *pseudoVoigt* за допомогою програми FullProf.2k (версія 5.20) [7] із пакета програм WinPLOTR [8]. Стандартизацію структурних даних виконано програмою STRUCTURE TIDY [9], візуалізацію структур – програмою DIAMOND [10].

Результати рентгеноструктурного аналізу наведено у табл. 1, 2 та показано на рис. 1. Аналіз результатів уточнення кристалічної структури засвідчив правильність знайденої моделі, що довели низькі значення структурних факторів розбіжності  $R_I$  та  $R_F$  (див. табл. 1). Водночас профіль дифрактограми загалом описується задовільно, про що свідчать порівняно високі значення профільних факторів розбіжності  $R_p$  та  $R_{wp}$ , і, особливо, добротність узгодження  $\chi^2$  (див. табл. 1), а також різницева дифрактограма (див. рис. 1).

Таблиця 1

Експериментальні та кристалографічні дані для сполуки  $\text{YNi}_4\text{Si}$ 

Формула / назва	$\text{YNi}_4\text{Si}$ / ітрій тетранікель силіцій
Просторова група – послідовність ПСТ / символ Пірсона	$Cmmm$ (№ 65) – <i>jeca</i> / <i>oS12</i>
Структурний тип	власний (похідний від $\text{CaCu}_5$ )
$M_r / Z$	351,84 / 2
Параметри елементарної комірки $a, b, c$ , нм	0,504465(15), 0,82088(2), 0,395252(12)
Об'єм комірки $V$ , нм <sup>3</sup>	0,163677(8)
Розрахована густина $D_x$ , г/см <sup>3</sup>	7,139
Коефіцієнт абсорбції $\mu$ ( $\text{CuK}\alpha$ ), мм <sup>-1</sup>	49,26
Кількість вимірних відбить / кількість параметрів уточнення	92 / 17
Параметри профілю $\eta_0, U, V, W$	0,784(8), 0,078(6), 0,005(6), 0,020(2)
Параметри асиметрії $As1, As2$	0,015(4), 0,006(2)
Вісь текстури, параметр (експоненціальна функція, модель Рітвельда–Торая)	[010], –0,079(3)
Фактори достовірності (розбіжності):	
$R_I = \sum  I_{obs} - I_{calc}  / \sum I_{obs}$	0,0561
$R_F = \sum  F_{obs} - F_{calc}  / \sum  F_{obs} $	0,0376
$R_p = \sum  y_i - y_{c,i}  / \sum y_i$	0,0758
$R_{wp} = [\sum w_i  y_i - y_{c,i} ^2 / \sum w_i y_i^2]^{1/2}$	0,113
$R_{exp} = [(n-p) / \sum w_i y_i^2]^{1/2}$	0,0283
$\chi^2 = \{R_{wp} / R_{exp}\}^2$	16,1

Спроби вибору різних функцій для опису профілю піків, різних моделей переважної орієнтації, уточнення ймовірних статистичних сумішей атомів (Ni,Si), а також зняття механічних напружень у зразку перед зніманням виявилися нерезультативними. З огляду на особливості кристалічної структури можна припустити, що знайдена структурна модель відповідає *ідеальній структурі* [11], яка є строго впорядкованою і яку описує мала елементарна комірка, а внаслідок лінійних дефектів (дислокації) та площинних і просторових дефектів (помилки в укладці структурних фрагментів) тощо виникає *реальна структура*, яка відображена в задовільному описі профілю дифрактограми.

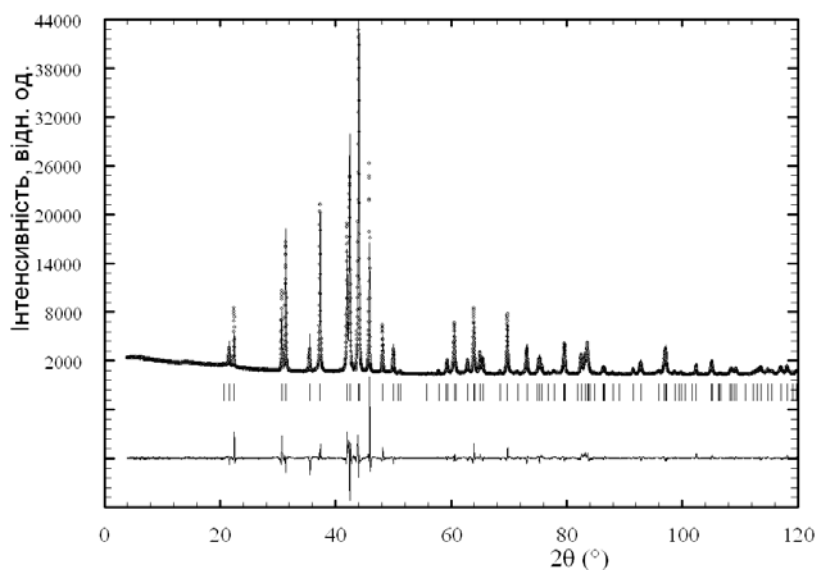


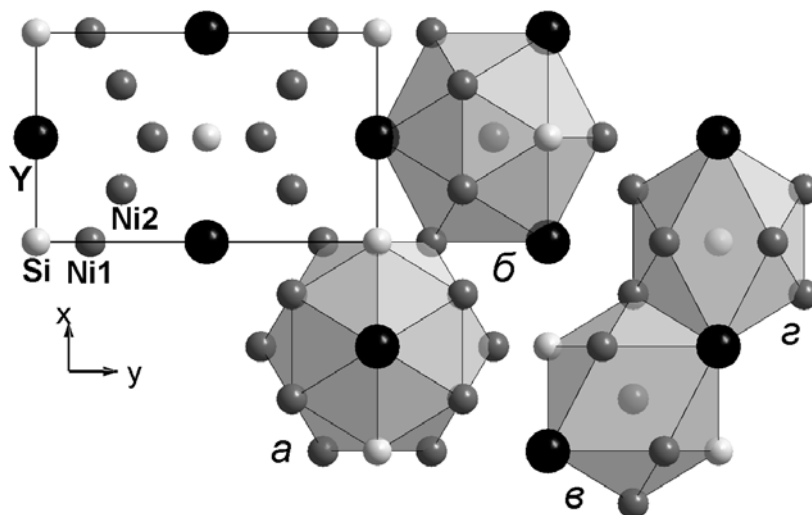
Рис. 1. Експериментальна (кільця), теоретична (суцільна лінія) та різницєва (внизу) дифрактограми зразка, положення брегівських кутів (вертикальні риски) для сполуки  $YNi_4Si$  (дифрактометр STOE STADI P,  $CuK\alpha_1$ -випромінювання)

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки  $YNi_4Si$

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	$B_{1202}, \text{нм}^2$
Y	$2c$	1/2	0	1/2	0,0041(3)
Ni1	$4j$	0	0,15888(18)	1/2	0,0060(4)
Ni2	$4e$	1/4	1/4	0	0,0062(4)
Si	$2a$	0	0	0	0,0023(7)

Міжатомні віддалі у структурі сполуки добре корелюють із сумами атомних радіусів елементів, зменшення міжатомних віддалей є у прийнятних для інтерметалічних сполук межах (табл. 3). Координаційними поліедрами для атомів є псевдо Франк-Касперівський 20-вершинник  $Y[Ni_{14}Si_4Y_2]$  (а), ікосаедр  $Ni1[Si_2Ni_7Y_3]$  (б) і деформовані ікосаедри  $Ni2[Si_2Ni_6Y_4]$  (в) та  $Si[Ni_8Y_4]$  (г) типу  $CaCu_5$  [12], у яких чотири грані об'єднані попарно у два ромби (рис. 2).

Рис. 2. Структура  $YNi_4Si$  (проекція на  $XY$ ) та координаційні поліедри атомів

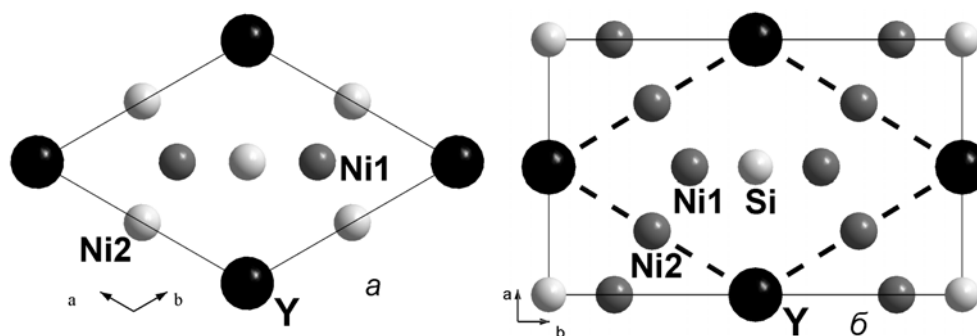
Таблиця 3

Міжатомні віддалі ( $\delta$ ) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки  $YNi_4Si$ 

Атоми		$\delta$ , нм	КЧ	Атоми		$\delta$ , нм	КЧ
Y	- 2Ni1	0,28002(15)	20	Ni2	- 2Si	0,24087(1)	12
	- 4Ni1	0,28396(7)			- 4Ni1	0,24608(5)	
	- 8Ni2	0,31157(1)			- 2Ni2	0,25223(1)	
	- 4Si	0,32043(1)			- 4Y	0,31157(1)	
	- 2Y	0,39525(1)					
Ni1	- 2Si	0,23678(8)	12	Si	- 4Ni1	0,23678(8)	12
	- 4Ni2	0,24608(5)			- 4Ni2	0,24087(1)	
	- 1Ni1	0,2608(2)			- 4Y	0,32043(1)	
	- 1Y	0,28002(15)					
	- 2Y	0,28396(7)					
	- 2Ni1	0,29326(11)					

Структура  $YNi_4Si$  виводиться із структури бінарної сполуки  $YNi_5$  структурного типу  $CaCu_5$  внаслідок ромбічної деформації гексагональної комірки ( $a_{\text{ромб}} \sim a_{\text{гекс}}$ ,  $b_{\text{ромб}} \sim \sqrt{3} a_{\text{гекс}}$ ,  $c_{\text{ромб}} \sim c_{\text{гекс}}$ ) через трансляційно-еквівалентний перехід група-підгрупа ( $P6/mmm \xrightarrow{I^3} Cmmm$ ; ПСТ  $1a \rightarrow 2c$ ,  $2c \rightarrow 4e$ ,  $3g \rightarrow 4j+2a$ ) та впорядкованим заміщенням атомів Ni2 у ПСТ  $2a$  атомами Si (рис. 3).

Структурний тип  $CaCu_5$  [13] є одним із найпоширеніших типів інтерметалічних сполук [14]. Він належить до групи структурних типів, які можна розглядати як упаковку атомних сіток  $3^6$ ,  $6^3$  та  $3636$  [15, 16] Згідно з класифікацією П. Крип'якевича [12], за координаційними багатогранниками атомів найменшого розміру структурний тип  $CaCu_5$  належить до класу № 5 (ікосаедр, КЧ = 12). Відомі також його гексагональні впорядковані тернарні варіанти  $CeCo_3B_2$  [17] та  $PrNi_2Al_3$  [18]. Окрему групу похідних  $CaCu_5$  утворюють структурні типи, які виводяться кратним заміщенням:  $Ce_3Zn_{22}$ ,  $Th_2Ni_{17}$ ,  $Th_2Zn_{17}$ ,  $ThMn_{12}$ ,  $TbCu_7$ ,  $Zr_4Al_3$  [19], окремі фази системи Yb-Zn-Al [20] тощо.

Рис. 3. Спорідненість структур  $YNi_5$  (a) структурного типу  $CaCu_5$  та  $YNi_4Si$  (б)

Відомі також два структурні типи, які є ромбічно деформованими похідними від  $CaCu_5$  із подібною метрикою та заповненням елементарної комірки атомами в правильних системах точок просторової групи  $Cmmm-jcsa$ . Першим із них є  $U(Ni_{0,52}Ga_{0,48})_5$  [21] (сполука ідентифікована у сплавах системи  $U-Ni-Ga$ , відпалених при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 120 год), для якого характерне заповнення ПСТ  $4j$  та  $4e$  статистичними сумішами атомів  $Ni$  та  $Ga$  з різними співвідношеннями. Другим є  $TbCo_3B_2$  [22] (низькотемпературна модифікація сполуки, стабільна нижче  $30\text{ K}$ ), для якого характерне повне впорядкування атомів у правильних системах точок, однак атоми найменшого розміру (B) заповнюють лише ПСТ  $4j$ . З огляду на це структуру  $YNi_4Si$  можна вивести зі структурного типу  $U(Ni_{0,52}Ga_{0,48})_5$  повним упорядкуванням атомів або зі структурного типу  $TbCo_3B_2$  перерозподілом атомів різних компонентів.

1. Бодак О. И., Муратова Л. А., Мокра И. П. и др. Тройные системы  $Y-\{Ni, Co, Mo, Ce\}-Si$  и  $Y-Ge-Si$  // Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем. М.: Наука, 1974. С. 182–186.
2. Бодак О. И., Гладышевский Е. И. Система  $Y-Ni-Si$  // Тройные системы, содержащие редкоземельные металлы. Львов: Вища школа, 1985. С. 191–193.
3. STOE WinXPOW, version 3.03. Darmstadt: Stoe & Cie GmbH, 2010.
4. Altomare A., Campi G., Cuocci C. et al. Advances in powder diffraction pattern indexing: N-TREOR09 // J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42. P. 768–775.
5. Altomare A., Camalli M., Cuocci C. et al. EXPO2009: structure solution by powder data in direct and reciprocal space // J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42. P. 1197–1202.
6. Young R.A. (Ed.) The Rietveld Method // IUCr Monographs of Crystallography. N 5. International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993. 298 p.
7. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
8. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // Mater. Sci. Forum. 2001. Vol. 378–381. P. 118–123.
9. Gelato L. M., Parthé E. STRUCTURE TIDY – a computer program to standardize crystal structure data // J. Appl. Crystallogr. 1987. Vol. 20. P. 139–143.

10. *Brandenburg K.* DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g // Bonn: Crystal Impact, 2011.
11. *Гладишевський П. С.* Інтерметаліди та оксиди: від ідеальної до реальної кристалічної структури: дис. ... д-ра хім. наук. Львів, 2000.
12. *Крипякевич П. И.* Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977. 290 с.
13. *Nowotny H.* Die Kristallstrukturen von Ni<sub>5</sub>Ce, Ni<sub>5</sub>La, Ni<sub>5</sub>Ca, Cu<sub>5</sub>La, Cu<sub>5</sub>Ca, Zn<sub>5</sub>La, Zn<sub>5</sub>Ca, Ni<sub>2</sub>Ce, MgCe, MgLa und MgSr // Z. Metallkd. 1942. Vol. 34. P. 247–253.
14. *Villars P., Cenzual K.* Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds // Materials Park (OH): ASM International, 2012.
15. *Пирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. Т. 1. 419 с.
16. *Ferro R., Saccone A.* Intermetallic Chemistry // Pergamon Materials Series. Elsevier Ltd. 2008. Vol. 13. 786 p.
17. *Кузьма Ю. Б., Крип'якевич П. І., Білоніжко Н. С.* Кристалічна структура сполуки CeCo<sub>3</sub>B<sub>2</sub> та її аналогів // Доп. АН УРСР. Сер. А. 1969. № 10. С. 939–941.
18. *Рихаль Р. М., Заречнюк О. С., Кутень Я. Й.* Ізотермічний переріз потрійної системи празеодим–нікель–алюміній при 800 °С в області 0–33,3 ат.% празеодиму // Доп. АН УРСР. Сер. А. 1978. № 12. С. 1136–1138.
19. *Гладышевский Е. И., Бодак О. И.* Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. Львов: Вища школа, 1982. 255 с.
20. *Fornasini M. L., Manfrinetti P., Mazzone D.* Yb–Zn–Al ternary system: CaCu<sub>5</sub>-type derived compounds in the zinc-rich corner // J. Solid State Chem. 2006. Vol. 179. P. 2012–2019.
21. *Zelinsky A., Grin Yu. N., Hiebl K. et al.* U(Ni<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>5</sub> novel compounds with CaCu<sub>5</sub>-type: crystal structure and magnetism // J. Magn. Magn. Mater. 1995. Vol. 139. P. 23–32.
22. *Dubman M., Caspi E. N., Etedgui H. et al.* Magnetic ordering and spin-reorientation transitions in TbCo<sub>3</sub>B<sub>2</sub> // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2005. Vol. 72. P. 024446-1.

### YNi<sub>4</sub>Si – NEW DERIVATIVE OF CaCu<sub>5</sub> STRUCTURE TYPE

O. Senchuk<sup>1</sup>, G. Demchenko<sup>2</sup>, P. Demchenko<sup>1</sup>, R. Gladyshevskii<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: demchenko@franko.lviv.ua*

<sup>2</sup> *Scientific Consulting Company "Structure–Properties",  
Sakharova St. 33, 79026 Lviv, Ukraine*

Crystal structure of the compound YNi<sub>4</sub>Si was determined by X-ray structural analysis: own structure type, space group *Cmmm*–*jeca*, Pearson symbol *oS12*, *Z* = 2, *a* = 0.504465(15), *b* = 0.82088(2), *c* = 0.395252(12) nm, reliability factors *R*<sub>*I*</sub> = 0.0561, *R*<sub>*p*</sub> = 0.0758. The structure of the compound is a new representative of derivatives of CaCu<sub>5</sub> structure type and can be derived from U(Ni<sub>0.52</sub>Ga<sub>0.48</sub>)<sub>5</sub> and TbCo<sub>3</sub>B<sub>2</sub> structure types by complete ordering or redistribution of atoms, respectively.

*Key words:* yttrium, nickel, silicon, X-ray structural analysis, crystal structure, structure type.

## $\text{YNi}_4\text{Si}$ – НОВАЯ ПРОИЗВОДНАЯ СТРУКТУРНОГО ТИПА $\text{CaCu}_5$

О. Сенчук<sup>1</sup>, Г. Демченко<sup>2</sup>, П. Демченко<sup>1</sup>, Р. Гладышевский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина  
e-mail: demchenko@franko.lviv.ua

<sup>2</sup> Научная консультационная компания “Структура–Свойства”,  
ул. Сахарова, 33, 79026 Львов, Украина

Методом рентгеноструктурного анализа определено кристаллическую структуру соединения  $\text{YNi}_4\text{Si}$ : собственный структурный тип, пространственная группа  $\text{Cmmm} - jcsa$ , символ Пирсона  $oS12$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 0,504465(15)$ ,  $b = 0,82088(2)$ ,  $c = 0,395252(12)$  нм, факторы достоверности  $R_f = 0,0561$ ,  $R_p = 0,0758$ . Структура соединения является новым представителем производных структурного типа  $\text{CaCu}_5$  и выводится из структурных типов  $\text{U}(\text{Ni}_{0,52}\text{Ga}_{0,48})_5$  и  $\text{TbCo}_3\text{V}_2$  путем полного упорядочения или перераспределения атомов, соответственно.

*Ключевые слова:* иттрий, никель, кремний, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура, структурный тип.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012