

УДК 546:548.736.3

## УТОЧНЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ СПОЛУКИ ReSi

**В. Федина, Р. Гладішевський**

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

За допомогою рентгенівської порошкової дифрактометрії та структурного аналізу уточнено кристалічну структуру бінарної сполуки ReSi (структурний тип FeSi, символ Пірсона  $cP8$ , просторова група  $P2_13$ , параметр елементарної комірки  $a = 4,77440(8)$  Å, фактори достовірності  $R_B = 0,0539$ ,  $R_F = 0,0585$ ,  $\chi^2 = 1,30$ ). Координаційний многогранник для атомів обох сортів – псевдо-Франк-Касперівський поліедр (13-вершинник). Структурний тип FeSi є деформованою похідною структурного типу NaCl і його можна представити як укладку порожніх октаєдрів, що сполучені вершинами. Реалізація структурного типу FeSi у системах  $d$ - і  $p$ -елементів залежить від співвідношення їхніх атомних радіусів, яке є в межах 0,86–1,17.

*Ключові слова:* реній, силіцій, рентгенівська порошкова дифрактометрія, кристалічна структура.

Ця праця присвячена синтезу та визначенню кристалографічних параметрів моносиліциду ренію, структура якого належить до типу FeSi. Структурний тип FeSi має значну кількість представників у подвійних системах за участю  $d$ - і  $p$ -елементів: {Pd, Pt}–{Al, Ga}, {Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Tc, Ru, Rh, Re, Os}–Si, {Mn, Fe, Co, Ru, Rh}–Ge, {Rh, Hf}–Sn, {Zr, Hf}–Sb; представники цього структурного типу є і серед бінарних сполук за участю  $s$ - і  $d$ -елементів: BeAu і MgPt, та двох  $p$ -елементів:  $C_{0,75}Si_{1,25}$  [1].

Сполуку ReSi синтезували в два етапи. Суміш високочистих порошоків ренію та силіцію у співвідношенні 1:1, попередньо зважених на вазі RADWAG (WPS 60/C/2), спресували у таблетку масою 1 г, запаяли у вакуумовану кварцову ампулу і спікали за температури 1 000 °C упродовж 24 год. Після спікання таблетку розтерли та спресували повторно. Другий етап синтезу провели методом електродугового плавлення за допомогою вольфрамового електрода на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону (як гетер використали пористий титан). Зразок переплавили тричі для досягнення максимальної взаємодії компонентів. Втрати під час синтезу становили ~0,5 % від загальної маси шихти.

Масив експериментальних інтенсивностей та кутів відбить від полікристалічного зразка отримали за допомогою рентгенівського дифрактометра HZG-4a (Cu  $K\alpha$ -випромінювання, нікелевий  $\beta$ -фільтр, скінтіляційний детектор, кроковий метод реєстрації (крок  $0,02^\circ 2\theta$ , час витримки в точці 20 с), інтервал кутів  $20 \leq 2\theta \leq 127^\circ$ , метод знімання  $\theta/2\theta$ ) (рис. 1).

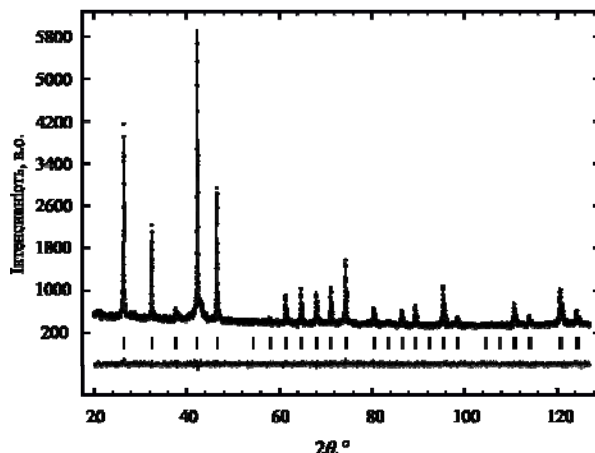


Рис. 1. Експериментальна (крапки), розрахована (лінія) та різницєва (лінія внизу рисунка) дифрактограми зразка складу  $\text{Re}_{50}\text{Si}_{50}$  ( $\text{Cu } K\alpha$ -випромінювання). Вертикальні риси позначають положення відбить  $hkl$  фази  $\text{ReSi}$

Кристалічну структуру сполуки  $\text{ReSi}$  уточнили методом Рітвельда (функція профілю псевдо-Войта) за допомогою пакета програм FullProf Suite [2]. Умови та результати уточнення кристалічної структури сполуки  $\text{ReSi}$  наведено в табл. 1, 2.

Таблиця 1

Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення структури сполуки  $\text{ReSi}$

Формула сполуки (структурний тип)	ReSi (FeSi)	
Символ Пірсона, просторова група	$cP8, P2_13$	
Параметр елементарної комірки $a$ , Å	4,77440(8)	
Об'єм елементарної комірки $V$ , Å <sup>3</sup>	108,832(3)	
Розрахована густина $D_x$ , г·см <sup>-3</sup>	13,079	
Параметр текстури $G$ , [напрямок]	0,755(8), [111]	
Інтервал $2\theta$ , ° / крок, ° / час витримки в точці, с	20-127 / 0,02 / 20	
Профільні параметри:	$\eta$	0,994(16)
	$U$	0,015(1)
	$V$	-0,009(2)
	$W$	0,0110(7)
Параметри асиметрії піків:	$A_1$	0,065(6)
	$A_2$	0,021(2)
Фактори достовірності:	$R_B$	0,0539
	$R_F$	0,0585
	$R_p$	0,0423
	$R_{wp}$	0,0536
	$R_{exp}$	0,0470
	$\chi^2$	1,30
Кількість уточнених параметрів	13	

Структура сполуки ReSi належить до типу FeSi [3, 4] (символ Пірсона  $cP8$ , просторова група  $P2_13$ ) з параметром елементарної комірки  $a = 4,77440(8)$  Å. У ній кожен атом оточений сімома найближчими сусідами (гетероатомні контакти) і шістьма дальніми (гомоатомні контакти). Отже, координаційним многогранником для обох сортів атомів є псевдо-Франк-Касперівський поліедр (13-вершинник) (рис. 2).

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки ReSi (структурний тип FeSi,  $cP8$ ,  $P2_13$ )

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$
Re	$4a$	0,3846(4)	0,3846(4)	0,3846(4)	0,22(3)
Si	$4a$	0,0875(13)	0,0875(13)	0,0875(13)	0,62(3)

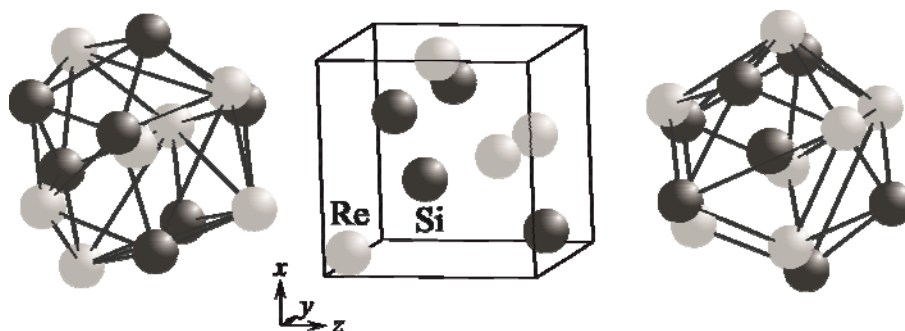


Рис. 2. Елементарна комірка сполуки ReSi та координаційні многогранники атомів

З табл. 2 бачимо, що координати атомів зміщені від безпараметричних положень (структурний тип NaCl, символ Пірсона  $cF8$ , просторова група  $Fm-3m$ ), а саме: положення Re від координат  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ , а положення Si від координат  $0 \ 0 \ 0$ . На нашу думку, таке зміщення атомів зумовлене, насамперед, розмірним фактором компонентів ( $r_{\text{Re}} = 1,37$  Å,  $r_{\text{Si}} = 1,17$  Å,  $r_{\text{Re}}/r_{\text{Si}} = 1,171$  [5]).

З аналізу літературних відомостей [1] випливає, що реалізація структури типу FeSi має таку тенденцію до співвідношення радіусів  $d$ - та  $p$ -елементів ( $r_d/r_p$ ):

- для алюмінідів  $d$ -елементів  $0,957 \leq r_d/r_p \leq 0,964$  (2 представники),
- для галідів  $d$ -елементів  $1,127 \leq r_d/r_p \leq 1,130$  (2 представники),
- для силіцидів  $d$ -елементів  $1,060 \leq r_d/r_p \leq 1,171$  (10 представників),
- для германідів  $d$ -елементів  $1,012 \leq r_d/r_p \leq 1,098$  (5 представників),
- для станідів  $d$ -елементів  $0,954 \leq r_d/r_p \leq 1,113$  (2 представники),
- для антимонідів  $d$ -елементів  $0,859 \leq r_d/r_p \leq 0,879$  (2 представники).

Отже, можна стверджувати, що структура типу FeSi формується в разі співвідношення радіусів атомів, близького до одиниці, а саме: 0,86–1,17.

Як бачимо з рис. 3, структура типу FeSi виводиться деформацією структури типу NaCl, а саме – зміщенням атомів з положень з координатами  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$  та  $0 \ 0 \ 0$  і зниженням симетрії, з реалізацією структури в просторовій групі  $P2_13$  [6–8].

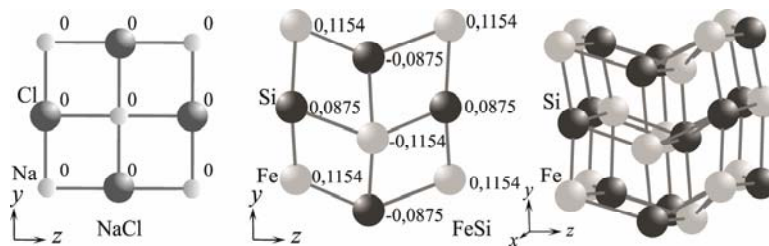


Рис. 3. Розташування атомів у структурах сполук NaCl і FeSi

Відбувається трансформація октаєдрів навколо атомів Na (структура типу NaCl) у семивершинники навколо атомів Fe (структура типу FeSi). Це перетворення можна зобразити, розглядаючи октаєдр з двома прилеглими тетраедрами та семивершинник з одним прилеглим до нього тетраедром, відповідно (рис. 4).

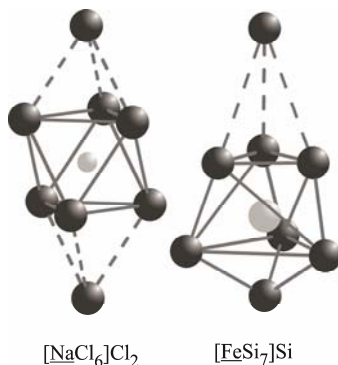


Рис. 4. Октаєдр і два прилегли тетраедри в структурі типу NaCl та семивершинник і прилеглий тетраєдр у структурі типу FeSi

За класифікацією П. Крип'якевича структура типу FeSi належить до класу 4 за координацією атомів малого розміру (координаційний многогранник – тринадцятивершинник, КЧ = 7+6). Структуру сполуки ReSi також можна представити як укладку порожніх октаєдрів (по три атоми Re і Si), які сполучені вершинами. Між ними є порожні тетраедри (рис. 5).

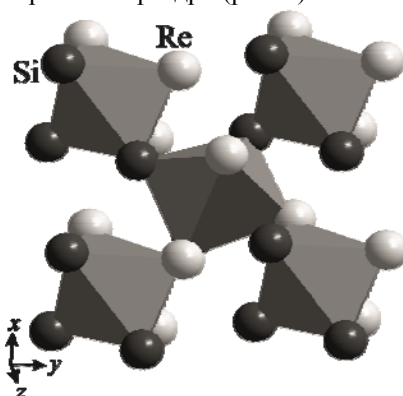


Рис. 5. Укладання порожніх октаєдрів у структурі сполуки ReSi

Аналіз міжатомних віддалей засвідчив (табл. 3), що суттєвого їхнього скорочення стосовно суми атомних радіусів елементів немає, що вказує на відсутність сильної взаємодії між атомами ренію і силіцію та свідчить про важливість співвідношення розмірів атомів для формування цієї структури. Можна зробити висновок, що зміщення атомів з безпараметричних положень  $0\ 0\ 0$  та  $1/2\ 1/2\ 1/2$  спричинене передусім розмірним чинником.

Таблиця 3

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі  
сполуки ReSi (структурний тип FeSi,  $cP8$ ,  $P2_13$ )

Атоми		$\delta$ , Å	КЧ
Re	– 4 Si	2,457(6)	13
	– 3 Si	2,703(6)	
	– 6 Re	2,927(3)	
Si	– 4 Re	2,457(6)	13
	– 3 Re	2,703(6)	
	– 6 Si	2,967(9)	

1. *Villars P., Cenzual K.* Pearson's crystal data: crystal structure database for inorganic compounds. Release 2013/14. Materials Park, Ohio, USA: ASM International, 2013.
2. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent developments of the program FullProf // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
3. *Knapton A. G.* The system rhenium–silicon // Coll. Abs. Pap. Plansee Semin. De Re Met. 1958–1959. P. 412.
4. *Pauling L., Soldate. A. M.* The nature of the bonds in the iron silicide FeSi and related crystals // Acta Crystallogr. 1948. Vol. 1. P. 212–216.
5. *Эмсли Дж.* Элементы. М.: Мир, 1993.
6. *Кривякевич П. И.* Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977.
7. *Белов Н. В.* Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во. АН СССР, 1947.
8. *Parthé E., Gelato L., Chabot B. et al.* TYPIC. Standardized data and crystal chemical characterization of inorganic structure types, Springer-Verlag, Heidelberg, 1993. Vol. 1–4. 1596 p.

**REFINEMENT OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPOUND ReSi****V. Fedyna, R. Gladyshevskii**

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

The crystal structure of the binary compound ReSi (structure type FeSi, Pearson symbol *cP8*, space group  $P2_13$ ,  $a = 4.77440(8)$  Å, reliability factors  $R_B = 0.0539$ ,  $R_F = 0.0585$ ,  $\chi^2 = 1.30$ ) was refined using X-ray powder diffraction (diffractometer HZG-4a, Cu  $K\alpha$ -radiation). The coordination polyhedron of both kinds of atom is a 13-vertex pseudo Frank-Kasper polyhedron. Each atom is surrounded by seven nearest neighbors (heteroatomic contacts) and six atoms at slightly longer distances (homoatomic contacts). The structure type FeSi is a deformation derivative of the structure type NaCl. The atoms are displaced from the positions with fixed coordinates 0 0 0 and 1/2 1/2 1/2 in NaCl. The displacements can be explained by the size factor ( $r_{\text{Re}} = 1.37$  Å,  $r_{\text{Si}} = 1.17$  Å,  $r_{\text{Re}}/r_{\text{Si}} = 1.171$ ). The formation of the structure type FeSi in systems with *d*- and *p*-elements was found to depend on the ratio of the atomic radii, which ranges from 0.86 to 1.17 for known compounds. The structure can also be represented as a packing of empty octahedra, connected by common vertexes.

An analysis of the interatomic distances revealed no significant bond reduction. This indicates absence of strong interactions between the atoms and confirms the importance of the ratio of the atomic radii for the formation of the structure.

*Key words:* rhenium, silicon, X-ray powder diffraction, crystal structure.

**УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЯ ReSi****В. Федина, Р. Гладышевский**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,  
e-mail: vitalia.fedyna@gmail.com*

При помощи рентгеновской порошковой дифрактометрии и рентгеноструктурного анализа уточнено кристаллическую структуру двойного соединения ReSi (структурный тип FeSi, символ Пирсона *cP8*, пространственная группа  $P2_13$ , параметр элементарной ячейки  $a = 4.77440(8)$  Å, факторы достоверности  $R_B = 0,0539$ ,  $R_F = 0,0585$ ,  $\chi^2 = 1,30$ ). Координационный многогранник для обеих сортов атомов – псевдо-Франк-Касперовский полиэдр (13-вершинник). Структурный тип FeSi является деформированной производной структурного типа NaCl и его можно представить как укладку пустых октаэдров, соединенных вершинами. Реализация структурного типа FeSi в системах *d*- и *p*-элементов зависит от соотношения их атомных радиусов, которое находится в пределах 0,86–1,17.

*Ключові слова:* рений, силіцій, рентгеновська порошкова дифрактометрія, кристаллическая структура.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013