

УДК 546.3-866.711.682

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$ : МОНОКРИСТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ

Б. Котур\*, В. Бабіжецький

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: bohdan.kotur@lnu.edu.ua*

Уперше проведено повне структурне дослідження монокристала сполуки  $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$ , що належить до структурного типу  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$ , символ Пірсона  $tI10$ , просторова група  $I4/mmm$  (№ 139), періоди елементарної комірки  $a=3,7775(3)$   $c=9,6208(11)$  Å. Сплави в околі складу  $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$  виготовляли шляхом електродугової плавки наважок вихідних компонентів в атмосфері аргону з наступною гомогенізацією у запаяних під вакуумом кварцових ампулах при 800 °C упродовж 350 год. X-променеві дифракційні дані одного з нерегулярно огранених монокристалів отримано за температури 300(2) K за допомогою монокристалного дифрактометра Bruker D8 Venture з монохроматизованим  $\text{MoK}\alpha$ -випромінюванням. Структуру уточнено за допомогою програми SHELXL, версія 2018/3 (повноматричний МНК з анізотропними тепловими параметрами атомів),  $R1 = 0,0247$ ,  $wR2 = 0,0614$  для 57 рефлексів з  $I_o > 2\sigma(I_o)$  та восьми уточнюваних параметрів. Координати атомів: 2Sc у  $2a$  0 0 0; 4Co у  $4d$  0 1/2 1/4; 4Si у  $4e$  0 0  $z$ ,  $z=0,3776(2)$ . Координаційні числа атомів Sc, Co та Si, відповідно, дорівнюють 20, 12 та 9. Міжатомні віддалі, за винятком Co–Si, є більшими від суми металічних радіусів відповідних атомів. Віддалі Co–Si (2,2525(9) Å) свідчать про суттєву взаємодію між Co та Si у структурі. Відомі сьогодні три тернарні сполуки скандію  $\text{ScM}_2\text{Si}_2$  (M= Co, Ni, Cu) є членами повних ізоструктурних з  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$  рядів  $\text{RM}_2\text{Si}_2$  (R=PЗЕ) сполук. Проведено кристалохімічний аналіз сполук скандію стехіометричного складу  $\text{ScM}_2\text{X}_2$  (M=d-елемент; X=p-елемент). Скандій посідає особливе місце серед інших PЗЕ та виявляє кристалохімічну спорідненість як з PЗЕ, так і з Zr та Hf.

*Ключові слова:* тернарні силіциди, рідкісноземельні елементи, монокристал, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.088>

### 1. Вступ

У ряду рідкісноземельних елементів (PЗЕ) скандій посідає особливе місце і відрізняється від інших PЗЕ найменшим значенням атомного радіуса (1,64 Å), у той час як інші представники цього ряду мають значення від 1,74 (Lu) до 2,02 Å (Eu) [1]. Цей фактор суттєво впливає на металохімію скандію, його сплавів та інтерметалічних сполук (ІМС). Він посідає проміжне місце між рідкісноземельними і 4А-елементами Zr і Hf, що мають близькі до Sc атомні радіуси ( $r_{\text{Zr}}=1,60$  Å,  $r_{\text{Hf}}=1,59$  Å) [2]. У подвійних системах R–M (R=PЗЕ; M=PЗЕ, 4А-елемент) лише скандій утворює неперервні ряди твердих розчинів як з іншими PЗЕ, так і з 4А-елементами. Це саме стосується бінарних і тернарних ІМС: він утворює сполуки, ізоструктурні до сполук інших PЗЕ, а також до сполук цирконію та гафнію [2].

З понад 10 тис. відомих сьогодні інтерметалічних сполук, що кристалізуються у понад 500 структурних типах, найчастіше трапляються сполуки простих стехіометричних складів: 1:1, 1:2, 2:1, 3:1, 1:1:1, 2:1:1, 1:2:2, 2:1:2 та ін. За даними Pearson's Crystal Data [3], серед інтерметалідів найчастіше зустрічаються сполуки типів  $\text{MgCu}_2$ ,  $cF24,227 - 1\ 167$  систем;  $\text{NaCl}$ ,  $cF8,225 - 1\ 065$ ;  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$  ( $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ ),  $tI10,139 - 981$ ;  $\text{TiNiSi}$ ,  $oP12,62 - 793$ ;  $\text{Cu}$ ,  $cF4,225 - 788$ ;  $\text{ZrNiAl}$ ,  $hP9,189 - 684$ . До наведених структурних типів (СТ) належать також 19 сполук скандію (СТ  $\text{TiNiSi}$ ), 14 (СТ  $\text{ZrNiAl}$ ), 9 (СТ  $\text{MgCu}_2$ ), 3 (СТ  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$ ). Серед ~500 ІМС скандію структурний тип  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$  має лише три представники – сполуки  $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{ScNi}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{ScCu}_2\text{Si}_2$  й посідає 40-ве місце серед структурних типів інтерметалідів скандію [2]. Відомості про синтез сполук  $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$  та  $\text{ScNi}_2\text{Si}_2$  повідомили автори [4], вивчаючи окремі сплави різних РЗЕ на предмет утворення тернарних сполук, ізоструктурних типові  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$ , опублікованому у [5]. СТ  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$  кристалізується у просторовій групі  $I4/mmm$ , 2Ce займають положення  $2a\ 0\ 0\ 0$ ; 4Ga в  $4d\ 0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}$ ; 4Si в  $4e\ 0\ 0\ z$ . Незалежно від групи учених з Львівського університету ідентичний структурний тип також опублікували дослідниками Загребського університету на прикладі силіциду  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  [6]. Тому в науковій літературі цей структурний тип позначають  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$  або  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  (зазвичай у закордонних виданнях). Структура тернарної сполуки  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$  є надструктурою до бінарного структурного типу  $\text{BaAl}_4$ , просторова група  $I4/mmm$  [7]. Вона утворюється за упорядкованого заміщення у структурі  $\text{BaAl}_4$  положень  $2d$  і  $4e$  атомів Al, відповідно, атомами Ga і Al. Атоми Ce займають положення Ba.

Автори [5] повідомили про належність структури двох згаданих вище сполук  $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$  та  $\text{ScNi}_2\text{Si}_2$  до типу  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$  і навели їхні періоди елементарних комірок (див. табл. 1), координати атомів не уточняли. Під час систематичного вивчення фазових рівноваг систем Sc–M–Si (M=Co, Ni) обидві тернарні сполуки  $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$  та  $\text{ScNi}_2\text{Si}_2$  підтверджено [8, 9]. Пізніше [10] уточнено періоди комірок тернарних силіцидів. Ці дані наведено у табл. 1.

Третю відому ізоструктурну сполуку синтезовано в [11], а в праці [12] вивчено фазові рівноваги з її участю у системі Sc–Cu–Si. Для сполуки проведено повне структурне уточнення: періоди комірки (див. табл. 1), координати та теплові параметри атомів у структурі.

Для сполук  $\text{ScM}_2\text{Si}_2$  (M=Co, Ni, Cu) не виявлено помітних областей гомогенності, вони кристалізуються за постійного складу [2, 8, 9, 12]. Для сполук вивчено X-променеві спектри та електронну структуру [10, 13].

Нещодавно ми отримали монокристали нового тернарного силіциду  $\text{Sc}_{12}\text{Co}_{41,8}\text{Si}_{30,2}$  і провели його повне структурне дослідження [14]. Сполука кристалізується у новому структурному типі:  $hP168$ , просторова група  $P6/mmm$ ,  $a=17,291(1)$ ,  $c=8,0293(8)$  Å. Вивчаючи сплави у прилеглих областях навколо цієї фази, ми отримали також монокристал сполуки  $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$  та провели її повне структурне дослідження. Як бачимо у табл. 1 це – перше монокристальне дослідження представників структурного типу  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$  серед відомих інтерметалідів скандію. Ці результати наведено у цій праці.

Таблиця 1

Деякі дані про тернарні сполуки  $\text{ScM}_2\text{Si}_2$  ( $M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) зі структурою типу  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$   
(символ Пірсона  $tI10$ , пр. група  $I4/mmm$  (№ 139))

Table 1

Some data for the ternary  $\text{ScM}_2\text{Si}_2$  ( $M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) compounds with the structure of  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$   
(Pearson's symbol  $tI10$ , space group  $I4/mmm$  (No 139))

Сполука	Періоди комірки, Å			Характеристика умов дослідження	Література
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>		
$\text{ScCo}_2\text{Si}_2$	3,72	9,51	2,56	порошкові дані, фотометод	4
	3,7756(4)	9,598(1)	2,54	порошкові дані,	8, 9
	3,7775(3)	9,6208(11)	2,55	дифрактометр ДРОН-2,0 монокристалні дані, дифрактометр	*
$\text{ScNi}_2\text{Si}_2$	3,72	9,50	2,55	порошкові дані, фотометод	4
	3,8018(4)	9,567(1)	2,51	порошкові дані, дифрактометр ДРОН-2,0	10, 9
$\text{ScCu}_2\text{Si}_2$	3,810(1)	10,091(3)	2,65	порошкові дані, дифрактометр ДРОН-2,0	11, 12

\* Наші дані.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Сплави в околі складу  $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$  виготовляли шляхом електродугової плавки наважок вихідних компонентів на охолоджуваному водою мідному поді в атмосфері аргону. Вихідними компонентами були скандій (чистота 99,9 %), електролітичний кобальт (99,92) і полікристалічний силіцій (99,99). Для кращої гомогенізації сплави переплавляли двічі. Відхилення маси виготовлених зразків не перевищувало 1 % маси вихідних компонентів. Зразки гомогенізували у запаяних під вакуумом кварцових ампулах при 800 °C упродовж 350 год. Після відпалу ампули гартували у холодній воді без їх розбивання.

Монокристали для структурного дослідження відбирали під мікроскопом з розбитих одержаних сплавів. X-променевої дифракційні дані одного з нерегулярно огранених монокристалів отримано за температури 300(2) K за допомогою монокристалного дифрактометра Bruker D8 Venture з монохроматизованим  $\text{MoK}\alpha$ -випромінюванням. Характеристики зйомки подано у табл. 2.

Для підтвердження кількісного елементного складу фаз використовували метод енергодисперсійної X-променевої спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом Tescan Vega 3 LMU, обладнаним детектором Oxford Si-detector X-Max N 60 LTE. Точність вимірювань ЕДРС аналізу становить 1 ат. % визначуваного елемента. Результати ЕДХ аналізу добре узгоджуються із даними X-променевого аналізу та подано на рис. 1.

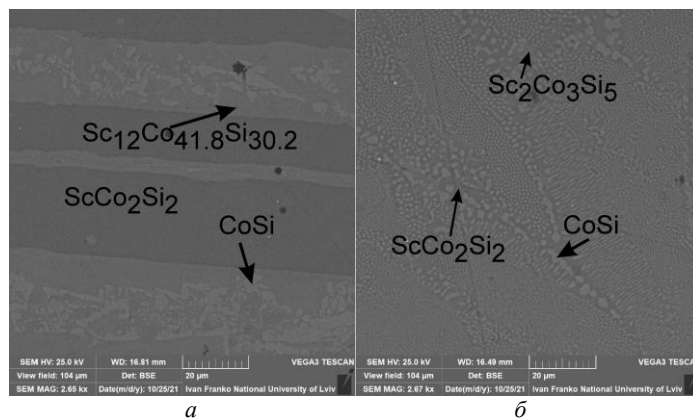


Рис. 1. Фотографії мікрошліфів зразків  $Sc_{15}Co_{45}Si_{40}$  (а) та  $Sc_{14}Co_{38}Si_{48}$  (б).  
 Фазовий склад узгоджено за результатами X-променевого аналізу та ЕДХ  
 Fig. 1. Backscattered electron image of the annealed bulk samples:  $Sc_{15}Co_{45}Si_{40}$  (a)  
 and  $Sc_{14}Co_{38}Si_{48}$  (b). Phase composition is in accordance with the XRD and EDX data

Таблиця 2

Характеристика X-променевої зйомки монокристала  $ScCo_2Si_2$  та уточнення його кристалічної структури

Table 2

Single crystal and X-ray structure refinement data for $ScCo_2Si_2$	
Емпірична формула	$ScCo_2Si_2$
Сингонія	тетрагональна
Просторова група	$I4/mmm$ (No. 139)
Символ Пірсона, Z	$tI10, 2$
Параметри елементарної комірки	
$a, \text{Å}$	3,7775(3)
$c, \text{Å}$	9,6208(11)
Об'єм елементарної комірки, $\text{Å}^3$	137,28(3)
Розрахована густина, $\text{г/см}^3$	5,298
Коефіцієнт абсорбції, $1/\text{см}$	14,860
Розмір кристала, $\text{мм}^3$	$0.11 \times 0.03 \times 0.06$
Випромінювання, довжина хвилі, $\text{Å}$	$MoK\alpha, 0,71073$
Дифрактометр	Bruker D8 Venture
Уточнювані параметри	8
Уточнення	$F^2$
$2\theta_{\text{макс}}$ та $(\sin \theta/\lambda)_{\text{макс}}$	61,05; 0,715
$h, k, l$	$-4 \leq h \leq 5$ $-5 \leq k \leq 5$ $-13 \leq l \leq 12$
Спостережені рефлекси	385
Незалежні рефлекси	63
Рефлекси з $I_0 \geq 2\sigma(I_0)$	57
Кінцевий індекс $R_1$ ( $R_1$ усі рефлекси)	0,0247 (0,0273) <sup>a)</sup>
Зважений індекс $wR_2$ ( $wR_2$ усі рефлекси)	0,0614 (0,0597) <sup>b)</sup>
$S$ за $F^2$	1,164
Найбільший максимум/мінімум різницевої електронної густини, $e \text{Å}^{-3}$	0,52/-0,66

<sup>a)</sup>  $R_1(F) = [\sum(|F_o| - |F_c|)] / \sum |F_o|$

<sup>b)</sup>  $wR_2(F^2) = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum(w(F_o^2)^2)]^{1/2}$ ;  $[w^{-1} = \sigma^2(F_o)^2 + (0,0310P)^2 + 0,5726P]$ , де  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ .

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

Початкові атомні параметри у тетрагональній елементарній комірці отримано за допомогою прямих методів з використанням програми SIR 97 [15]. Структуру уточнено за допомогою програми SHELXL [16], версія 2018/3 (повноматричний МНК з анізотропними тепловими параметрами атомів) (див. табл. 2). Отримані результати підтвердили для  $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$  структуру типу  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$  з упорядкованим розташуванням атомів Sc, Co та Si у положеннях  $2a$ ,  $4d$  та  $4e$ , відповідно. Фінальний розрахунок різницевої електронної густини у структурі виявив дуже незначні максимуми (мінімуми) зі значеннями  $0,52$  ( $-0,66$ )  $e \text{ \AA}^{-3}$ . Кінцеві значення координат та теплових параметрів зміщення атомів подано у табл. 3, а міжатомні віддалі у структурі – у табл. 4.

Таблиця 3

Координати та теплові параметри зміщення<sup>a</sup> ( $\text{\AA}^2$ ) атомів у структурі  $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$

Table 3

Atomic coordinates and displacement parameters<sup>a</sup> ( $\text{\AA}^2$ ) in the structure of  $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$

Atom	Site	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$
Sc	$2a$	0	0	0	0.0076(6)	0.0072(7)	0.0072(7)	0.0083(7)
Co	$4d$	0	1/2	1/4	0.0055(5)	0.0052(5)	0.0052(5)	0.0062(6)
Si	$4e$	0	0	0.3776(2)	0.0061(5)	0.0063(6)	0.0063(6)	0.0057(8)

$$^a U_{23} = U_{13} = U_{12} = 0.$$

Таблиця 4

Міжатомні віддалі ( $\text{\AA}$ ) у структурі  $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$

Table 4

Interatomic distances ( $\text{\AA}$ ) in the structure of  $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$

Sc – 8 Si	2,9193(7)	Si – 4 Co	2,2525(9)
– 8 Co	3,0582(2)	– Si	2,356(3)
– 4 Sc	3,7775(3)	– 4 Sc	2,9193(7)
Co – 4 Si	2,2525(9)		
– 4 Co	2,6711(2)		
– 4 Sc	3,0582(2)		

Різні за розмірами атоми у структурі характеризуються різними значеннями координаційних чисел – 20 (атоми Sc), 12 (Co), 9 (Si). Координаційний многогранник (KM) найбільших атомів Sc – 20-вершинник  $[\text{ScSc}_4\text{Co}_8\text{Si}_8]$  з 16 трикутними та 12 чотирикутними гранями. KM атомів Co – деформований кубоктаедр  $[\text{CoSc}_4\text{Co}_4\text{Si}_4]$ . Найближчі сусіди атомів Si – 4Sc та 4Co – утворюють тетрагональну антипризму, квадратну грань якої, утвореної чотирма атомами Sc, центрує атом Si. Разом вони формують дев'ятивершинник складу  $[\text{SiSc}_4\text{Co}_4\text{Si}]$ . Структуру  $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$  загалом можна описати як побудовану з шарів антипризм  $[\text{SiSc}_4\text{Co}_4]$ , повернутих і зсунутих один відносно іншого і накладених уздовж осі  $z$  так, щоб кожна верхня антипризма дотикалась до чотирьох нижніх. Укладку антипризм  $[\text{SiSc}_4\text{Co}_4]$  ілюструє рис. 2. Варто зазначити, що подібний фрагмент структури  $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$  ( $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$ ) часто трапляється як фрагмент у структурах багатьох складніших гібридних структурних типів інтерметалічних сполук, наприклад,  $\text{Sc}_5\text{Co}_4\text{Si}_{10}$  ( $tP38$ ),  $\text{ScNi}_3\text{Si}_3$  ( $oS20$ ),  $\text{ScNi}_2\text{Si}_3$  ( $tI24$ ) та ін. [2].

Міжатомні віддалі у структурі  $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$ , за винятком  $\text{Co-Si}$ , є більшими від суми металічних радіусів відповідних атомів ( $r_{\text{Sc}} = 1,64 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Co}} = 1,25 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Si}} = 1,17 \text{ \AA}$ ). Віддалі  $\text{Co-Si}$  мають значення  $2,25 \text{ \AA}$  і є меншими від суми радіусів атомів ( $2,42 \text{ \AA}$ ), що свідчить про суттєву взаємодію між  $\text{Co}$  і  $\text{Si}$  у структурі. Такі самі особливості виявлено й для двох інших ізоструктурних силіцидів скандію  $\text{ScCu}_2\text{Si}_2$  [11] та  $\text{ScNi}_2\text{Si}_2$  [13]. Як з'ясовано у [13], основна зв'язуюча смуга  $X$ -променевого спектра силіцидів  $\text{ScM}_2\text{Si}_2$  формується  $p$ -станами  $\text{Si}$  та  $p$ -станами  $3d$ -елементів  $M$  ( $M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ), які й утворюють напрямлені зв'язки  $M\text{-Si}$  ковалентного типу.

Сполуки скандію  $\text{ScM}_2\text{Si}_2$  ( $M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) є членами повних ізоструктурних з  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$  рядів  $\text{RM}_2\text{Si}_2$  ( $R=\text{PЗЕ}$ ) сполук [3]. РЗМ утворюють також багато інших рядів ізоструктурних сполук, які не є повними [3]. Найчастіше відсутні або не ізоструктурні з іншими РЗМ сполуки скандію. Наприклад, у ряді  $\text{RFe}_2\text{Si}_2$ , ізоструктурному з  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$ , сполука  $\text{ScFe}_2\text{Si}_2$  відсутня. Вона кристалізується у структурі типу  $\text{HfFe}_2\text{Si}_2$ ,  $oP20$ , просторова група  $Pbcm$ ,  $a=7,5002$ ;  $b=7,1375$ ;  $c=5,0224 \text{ \AA}$  [17, 18], що має на відміну від типу  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$  лише два відомі представники:  $\text{HfFe}_2\text{Si}_2$  та  $\text{ScFe}_2\text{Si}_2$  і не трапляється серед сполук жодного іншого РЗЕ. Цей приклад ілюструє особливе місце скандію серед інших РЗЕ. У праці [2] проведено кристалохімічний аналіз понад 500 бінарних і тернарних інтерметалідів скандію, що підтверджує кристалохімічну спорідненість скандію як з РЗЕ, так і з  $\text{Zr}$  та  $\text{Hf}$ .

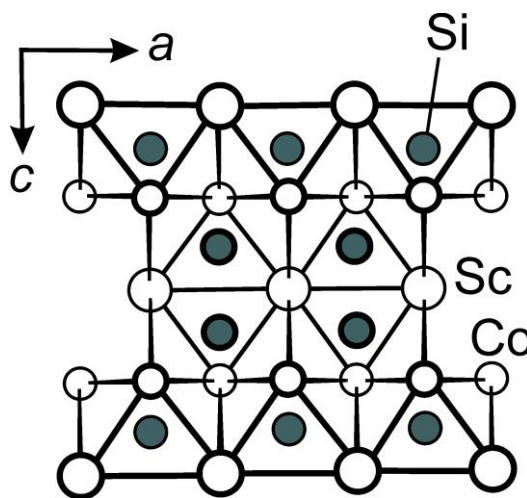


Рис. 2. Укладка шарів тетрагональних антипризм  $[\text{SiSc}_4\text{Co}_4]$  у структурі  $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$  (проекція уздовж 010)

Fig. 2. Stacking of layers of tetragonal antiprisms  $[\text{SiSc}_4\text{Co}_4]$  in the structure of  $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$  in the projection along 010

#### 4. Висновки

Уперше проведено повне структурне дослідження монокристала сполуки  $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$ , що належить до структурного типу  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$ , символ Пірсона  $tI10,139$ , просторова група  $I4/mmm$ , періоди елементарної комірки  $a=3,7775(3)$   $c=9,6208(11) \text{ \AA}$ . Координати атомів:  $2\text{Sc}$  у  $2a$   $0$   $0$   $0$ ;  $4\text{Co}$  у  $4d$   $0$   $1/2$   $1/4$ ;  $4\text{Si}$  у  $4e$   $0$   $0$   $z$ ,  $z=0,3776(2)$ .

Відомі сьогодні три тернарні сполуки скандію  $\text{ScM}_2\text{Si}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) є членами повних ізоструктурних з  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$  рядів  $\text{RM}_2\text{Si}_2$  ( $R = \text{PЗЕ}$ ) сполук. Проведено кристалохімічний аналіз сполук скандію стехіометричного складу  $\text{ScM}_2\text{X}_2$  ( $M = d$ -елемент;  $X = p$ -елемент). Скандій посідає особливе місце серед інших РЗЕ та виявляє кристалохімічну спорідненість як з РЗЕ, так і з Zr та Hf.

1. *Bokii G. B.* Crystal Chemistry. Moscow: Nauka, 1971. 400 p. (in Russian).
2. *Kotur B. Ya., Gratz E.* Scandium alloy systems and intermetallics. In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Eds. K. A. Gschneidner, Jr. and L.-R. Eyring. Vol. 27, Ch. 175. 1999. Amsterdam: Elsevier Science B.V. P. 339–533.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(99\)27006-7](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(99)27006-7)
3. Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Eds. P. Villars, K. Cenzual. ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2018/19. Release.
4. *Voroshilov Yu. V., Markiv V. Ya., Gladyshevsky E. I.* System zirconium–nickel–silicon // *Izvestiya Akad. Nauk SSSR. Neorgan. Mater.* 1967. Vol. 3. P. 1404–1408 (in Russian). *Inorg. Mater.* 1967. Vol. 3. P. 1224–1226.
5. *Zarechnyuk O. S., Kripyakevich P. I., Gladyshevsky E. I.* Ternary intermetallic compounds with the superstructure to the  $\text{BaAl}_4$  type // *Kristallografiya.* 1964. Vol. 9. P. 835–838 (in Russian).
6. *Ban Z., Sikirica M.* The crystal structure of ternary silicides  $\text{ThM}_2\text{Si}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  and  $\text{Cu}$ ) // *Acta Crystallogr.* 1965. Vol. 18. P. 594–599.  
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X6500141X>
7. *Andress K. R., Alberti E.* X-ray investigation of Aluminum-Barium alloys // *Z. Metallkd.* 1935. Vol. 27. P. 126–128.
8. *Kotur B. Ya., Bodak O. I., Gladyshevsky E. I.* The system scandium–cobalt–silicon // *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A.* 1977. No. 7. P. 664–666 (in Ukrainian).
9. *Bodak O. I., Kotur B. Ya., Gladyshevsky E. I.* The system scandium–nickel–silicon // *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A.* 1976. No. 7. P. 656–659 (in Ukrainian).
10. *Kotur B. Ya., Dobrianskaya L. O., Shcherba I. D.* Crystal and electronic structure of ternary silicides of scandium // V-th All-Union Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lvov, 17–19 October, 1989. Abstracts. P. 161 (in Russian).
11. *Kotur B. Ya.* Crystal structure of  $\text{ScCu}_2\text{Si}_2$  // *Vestnik Lvov Uni. Ser. Chem.* 1984. Iss. 25. P. 20–21 (in Russian).
12. *Kotur B. Ya., Litvinko N. Z., Bodak O. I.* System scandium–copper–silicon // *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR. Ser. B.* 1985. No. 1. P. 34–36 (in Ukrainian).
13. *Shcherba I. D., Antonov V. M., Kotur B. Ya.* X-ray emission spectra and electron structure of  $\text{RM}_2\text{Si}_2$  ( $R = \text{Sc}, \text{Y}; M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) compounds // *J. Alloys Compd.* 1996. Vol. 242. P. 58–65. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02335-3](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02335-3)
14. *Kotur B., Babizhetskyy V., Smetana V., Zheng C., Mudring A.-V.* Crystal and electronic structures of the new ternary silicide  $\text{Sc}_{12}\text{Co}_{41.8}\text{Si}_{30.2}$  // *J. Solid State Chem.* 2021. Vol. 302. 122373 (11 p.). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122373>
15. *Altomare A., Burla M. C., Camalli M., Cascarano G. L., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A. G. G., Polidori G., Spagna R.* SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement // *J. Appl. Crystallogr.* 1999. Vol. 32. P. 115–119.  
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889898007717>

16. *Sheldrick G. M.* Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr.* 2015. Vol. C71. P. 3–8. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
17. *Gladyshevsky E. I., Kotur B. Ya., Bodak O. I., Skvorchuk V. P.* System scandium–iron–silicon // *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR. Ser. A.* 1977. No. 8. P. 751–754 (in Ukrainian).
18. *Kotur B. Ya., Cerny R., Pacheko J. V., Yvon K.* Refinement of the crystal structure of scandium diiron disilicide,  $\text{ScFe}_2\text{Si}_2$  // *Z. Kristallogr.* 1997. Vol. 212. P. 289. DOI: <https://doi.org/10.1524/ncrs.1997.212.1.289>

### CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPOUND $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$ : SINGLE CRYSTAL INVESTIGATION

**B. Ya. Kotur<sup>\*</sup>, V. S. Babizhetskyy**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: bohdan.kotur@lnu.edu.ua*

For the first time, the complete single crystal structure study of the compound  $\text{ScCo}_2\text{Si}_2$  was performed. It belongs to the  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$  structure type, Pearson's symbol  $tI10,139$ , space group  $I4/mmm$ , lattice parameters  $a=3.7775(3)$   $c=9.6208(11)$  Å. The compound was prepared by arc-melting of the initial elements with the purity of not less than 99.9 % under argon followed by annealing in silica tubes at 800 °C for 350 h. Single crystals for structural examination were selected under a microscope from the broken alloys obtained. X-ray diffraction data of one of the irregularly faceted single crystals obtained at a temperature of 300(2) K by means of single crystal X-ray diffractometer Bruker D8 Venture with monochromatized  $\text{MoK}\alpha$ -radiation. The structure is refined using the program SHELXL, version 2018/3 (full-matrix least-squares refinement with anisotropic atomic parameters),  $R_1 = 0,0247$ ,  $wR_2 = 0,0614$  for 57 unique reflections with  $I_o > 2\sigma(I_o)$  and 8 refined parameters. Coordinates of atoms are the following: 2Sc at  $2a$  0 0 0; 4Co at  $4d$  0 1/2 1/4; 4Si at  $4e$  0 0  $z$ ,  $z=0.3776(2)$ . Coordination numbers of Sc, Co and Si atoms are 20, 12 and 9, respectively. The interatomic distances, with the exception of Co–Si, are longer than the sum of the metal radii of the corresponding atoms. Co–Si distances (2.2525(9) Å) are smaller than the sum of the radii of these atoms (2.42 Å) and indicate a significant interaction between Co and Si in the structure. Currently known three scandium ternary compounds  $\text{ScM}_2\text{Si}_2$  (M=Co, Ni, Cu) are members of complete series of compounds  $\text{RM}_2\text{Si}_2$  (R=rare earths) isotypic with  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$ . Crystal chemical analysis of scandium intermetallic compounds of stoichiometric composition  $\text{ScM}_2\text{X}_2$  (M=d-element; X=p-element) was performed. Scandium occupies a special place among rare earths and shows crystal chemical affinity both with rare earths and Zr and Hf.

*Keywords:* ternary silicides, rare earth elements, single crystal, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 29.10.2021

Прийнята до друку 10.06.2022