

УДК 546:548.736.4

## НОВІ ТЕРНАРНІ СИЛІЦИДИ ГАДОЛІНІЮ ТА ОСМІЮ/ПЛАТИНИ

В. Михалічко, П. Демченко, 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 монокристалічної та порошкової дифрактометрії і структурного аналізу визначено кристалічну структуру тернарних сполук  $Gd_2Os_3Si_5$  та  $Gd_2Pt_3Si_5$  (структурний тип  $U_2Co_3Si_5$ , символ Пірсона  $oI40$ , просторова група  $Ibam$ , параметри елементарної комірки:  $a = 9,6724(9)$ ,  $b = 12,0458(8)$ ,  $c = 5,6838(5)$  Å для  $Gd_2Os_{2,86(2)}Si_{5,14(2)}$ ;  $a = 9,9224(2)$ ,  $b = 11,3997(2)$ ,  $c = 5,99300(9)$  Å для  $Gd_2Pt_3Si_5$ ). Координаційним многогранником атомів Gd є гексагональна призма з п'ятьма додатковими атомами, атомів Os чи Pt – тетрагональна піраміда і кубооктаедр, тоді як атомів Si – кубооктаедри та тригональна призма з трьома додатковими атомами. Кристалічну структуру сполук  $Gd_2Os_3Si_5$  та  $Gd_2Pt_3Si_5$  можна уявити як укладку шарів з многогранників атомів Gd, які сполучені гранями. Іншою особливістю структурного типу  $U_2Co_3Si_5$  є формування вздовж кристалографічного напрямку [001] нескінченних колон з многогранників атомів  $d$ -елемента у вигляді тетрагональних пірамід, утворених атомами Si. Аналіз значень функції локалізації електрона (ELF) для  $Gd_2Os_3Si_5$  засвідчив зміщення електронної густини до більш електронегативних атомів (Os та Si).

*Ключові слова:* гадоліній, осмій, платина, силіцій, рентгенівська монокристалічна та порошкова дифрактометрія, кристалічна й електронна структура.

У системах  $R-T-Si$  ( $R$  – рідкісноземельний метал,  $T$  –  $d$ -елемент) за складу  $R_2T_3Si_5$  утворюються сполуки зі структурою, що належить до одного з чотирьох структурних типів:  $U_2Co_3Si_5$  (символ Пірсона  $oI40$ , просторова група  $Ibam$ ) [1],  $U_2Mn_3Si_5$  ( $tP40$ ,  $P4/mnc$ ) [2],  $Nd_2Os_3Si_5$  ( $tP48$ ,  $P4/mnc$ ) [3] та  $Lu_2Co_3Si_5$  ( $mS40$ ,  $C2/c$ ) [4]. Структурний тип  $U_2Co_3Si_5$  реалізується в системах  $R-Ru-Si$  ( $R = Tb, Er$ ),  $R-Co-Si$  ( $R = Sc, Y, Ce, Gd-Er$ ),  $R-Rh-Si$  ( $R = Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd-Er$ ),  $R-Ir-Si$  ( $R = Y, Ce, Tb, Lu$ ),  $R-Ni-Si$  ( $R = Y, Ce, Nd, Sm, Gd-Tm$ ),  $R-Pd-Si$  ( $R = Ce, Sm$ ),  $R-Pt-Si$  ( $R = Ce, Sm$ ) [5]. Ця праця присвячена синтезу та визначенню кристалічної структури нових тернарних сполук  $Gd_2Os_3Si_5$  і  $Gd_2Pt_3Si_5$ .

Зразки складу  $Gd_{20}T_{30}Si_{50}$  (ат. %) синтезували з компонентів високої чистоти методом електродугової плавки на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону, використовуючи титан як гетер. Втрати під час приготування зразків не перевищували 1 % від загальної маси сплаву 1 г. Зразок  $Gd_{20}Pt_{30}Si_{50}$  відпалили при 800 °C протягом 1 000 год.

Зі сплаву  $Gd_{20}Os_{30}Si_{50}$  виділили монокристал, з якого надалі отримали масив дифракційних даних на монокристалічному дифрактометрі Oxford Diffraction Super Nova (Мо  $K_\alpha$ -випромінювання). Кристалічну структуру сполуки  $Gd_2Os_3Si_5$  визначили прямими методами за допомогою пакета програм WinCSD [6]. Умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення кристалічної структури сполуки  $Gd_2Os_3Si_5$  (уточнений склад  $Gd_2Os_{2,86(2)}Si_{5,14(2)}$ ) наведено в табл. 1, координати та ізотропні параметри зміщення атомів – у табл. 2.

Таблиця 1

Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення кристалічної структури сполуки  $Gd_2Os_3Si_5$

Формула сполуки (структурний тип)	$Gd_2Os_{2,86(2)}Si_{5,14(2)} (U_2Co_3Si_5)$	
Молекулярна маса, $M_r$	1003,14	
Символ Пірсона, просторова група	$oI40, Ibam$	
Параметри елементарної комірки:	$a, \text{Å}$	9,6724(9)
	$b, \text{Å}$	12,0458(8)
	$c, \text{Å}$	5,6838(5)
Об'єм елементарної комірки $V, \text{Å}^3$	662,2(2)	
$F(000)$	1670	
Розрахована густина $D_x, \text{г·см}^{-3}$	10,0603	
$\mu$ (Mo $K\alpha$ ), $\text{мм}^{-1}$	79,1	
$2\theta_{\text{max}}$ , град.	80	
Кількість рефлексів:	вимірних	4437
	незалежних	495
	з $F > 4\sigma(F)$	468
Інтервал значень $h, k, l$	$-16 \leq h \leq 16, -12 \leq k \leq 13,$ $-7 \leq l \leq 7$	
Кількість уточнених параметрів	33	
Вагова схема ( $w$ )	$1/\ln(F_{\text{exp}})^4$	
Фактори достовірності:	$R_F$	0,0761
	$R_w$	0,0773
	$S$	1,01
Залишкова електронна густина:	$\Delta\rho_{\text{max}}, \text{e Å}^{-3}$	2,05
	$\Delta\rho_{\text{min}}, \text{e Å}^{-3}$	-1,89

Таблиця 2

Координати та еквівалентні параметри зміщення атомів у структурі сполуки  $Gd_2Os_{2,86(2)}Si_{5,14(2)} (U_2Co_3Si_5, oI40, Ibam)$

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{eq}}, \text{Å}^2$
Gd	$8j$	0,2660(1)	0,36533(9)	0	0,41(3)
$M$	$8j$	0,0948(1)	0,14612(7)	0	0,56(2)
Os2	$4b$	1/2	0	1/4	0,48(3)
Si1	$8j$	0,33750(5)	0,09470(6)	0	0,41(9)
Si2	$8g$	0	0,2905(5)	1/4	0,50(9)
Si3	$4a$	0	0	1/4	0,80(14)

$M = 0,931(7) \text{ Os} + 0,069(7) \text{ Si}$ .

Масив рентгенівських дифракційних даних для зразка  $Gd_{20}Pt_{30}Si_{50}$  отримали на порошковому дифрактометрі STOE STADI P (Cu  $K_{\alpha 1}$ -випромінювання). Кристалічну структуру уточнено методом Рітвельда за допомогою пакета програм WinCSD [6] у припущенні структурного типу  $U_2Co_3Si_5$ . У табл. 3 наведено умови одержання масиву дифракційних даних і результати уточнення структури сполуки  $Gd_2Pt_3Si_5$ . Координати та ізотропні параметри зміщення атомів наведено в табл. 4. Графічний результат уточнення структури показано на рис. 1.

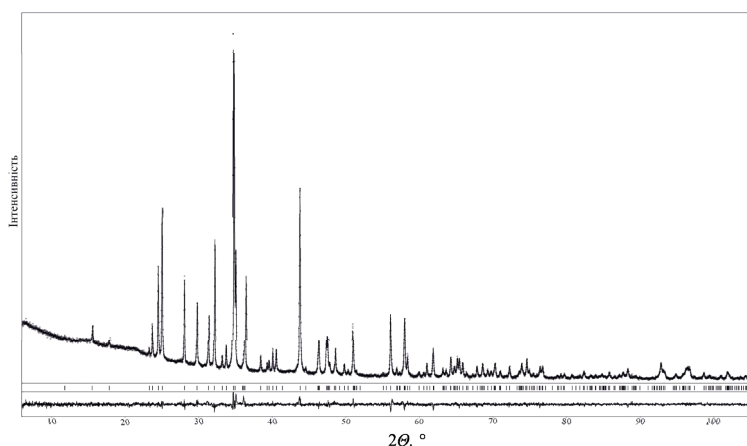


Рис. 1. Експериментальна (крапки), розрахована (лінія) та різницєва (лінія внизу рисунка) дифрактограми зразка складу  $Gd_{20}Pt_{30}Si_{50}$  (Cu  $K\alpha_1$ -випромінювання). Вертикальні риски вказують на положення відбить  $hkl$  фази  $Gd_2Pt_3Si_5$ .

Таблиця 3

Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення кристалічної структури сполуки  $Gd_2Pt_3Si_5$

Формула сполуки (структурний тип)	$Gd_2Pt_3Si_5$ ( $U_2Co_3Si_5$ )	
Молекулярна маса, $M_r$	1040,24	
Символ Пірсона, просторова група	$oI40$ , $Ibam$	
Параметри елементарної комірки:	$a$ , Å	9,9224(2)
	$b$ , Å	11,3997(2)
	$c$ , Å	5,99300(9)
Об'єм елементарної комірки $V$ , Å <sup>3</sup>	677,88(3)	
Розрахована густина $D_x$ , г·см <sup>-3</sup>	10,1915	
Інтервал $2\theta$ , град / крок, град / час витримки в точці, с	6-105 / 0,015 / 720	
Параметри профілю:	$U$	0,037(5)
	$V$	0,055(5)
	$W$	0,002(1)
Фактори достовірності:	$R_I$	0,0444
	$R_p$	0,1301
	$R_{wp}$	0,1097
	$R_{exp}$	0,0297
Кількість уточнених параметрів	22	

На рис. 2 зображено проекцію елементарної комірки та координаційні многогранники атомів структури сполуки  $Gd_2Pt_3Si_5$ . Координаційним многогранником атомів Gd є гексагональна призма з п'ятьма додатковими атомами, атомів Pt – тетрагональна піраміда і кубооктаедр, тоді як атомів Si – кубооктаедри та тригональна призма з трьома додатковими атомами. Аналогічні координаційні многогранники атомів простежуються для структури сполуки  $Gd_2Os_3Si_5$ .

Таблиця 4

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі  
сполуки  $Gd_2Pt_3Si_5$  ( $U_2Co_3Si_5$ ,  $oI40$ ,  $Ibam$ )

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	$B_{iso}, \text{\AA}^2$
Gd	$8j$	0,2671(2)	0,3717(3)	0	1,07(5)
Pt1	$8j$	0,1122(2)	0,1374(2)	0	1,19(4)
Pt2	$4b$	1/2	0	1/4	1,46(6)
Si1	$8j$	0,356(1)	0,116(1)	0	1,3(3)
Si2	$8g$	0	0,2710(9)	1/4	1,0(2)
Si3	$4a$	0	0	1/4	1,0(3)

Суттєвого скорочення міжатомних віддалей у структурах цих сполук не виявлено (найкоротші відстані у досліджуваних структурах:  $\delta$  Pt1-Si2 = 2,409(7) та  $\delta$  Os1-Si2 = 2,408(5)  $\text{\AA}$ ). У ході порівняння фаз з Pt та Os зазначимо, що у структурі сполуки  $Gd_2Os_3Si_5$  одне з положень атомів  $d$ -елемента зайняте атомами статистичної суміші  $M$  (0,931(7) Os + 0,069(7) Si). Проте це не виняток, адже є відомості про існування сполук, що кристалізуються в цьому типі та є нестехіометричними:  $Sm_2Ni_{3,47}Si_{4,53}$  [7],  $Sm_2Pt_{3,5}Ge_{4,5}$  [8] і  $Ce_2Pt_{3,38}Si_{4,62}$  [9]. Можлива причина нестехіометричності складу сполуки з Os – відсутність гомогенізуючого відпалу.

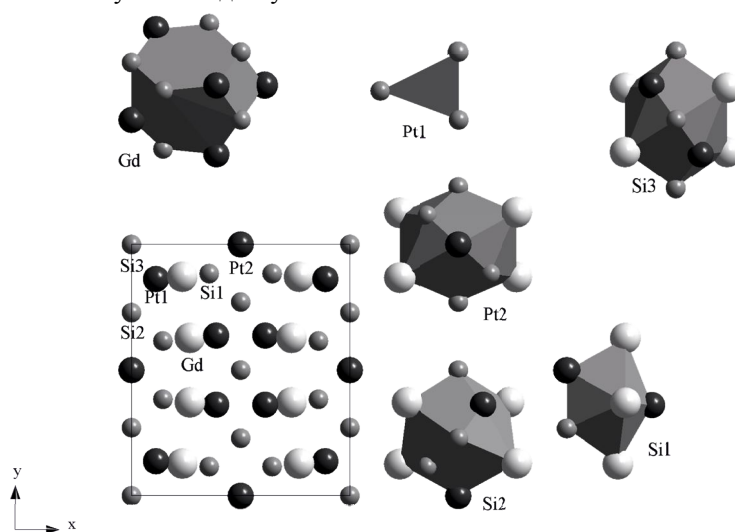


Рис. 2. Проекція елементарної комірки на площину  $xy$  та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки  $Gd_2Pt_3Si_5$ .

Кристалічну структуру сполук  $Gd_2Os_3Si_5$  та  $Gd_2Pt_3Si_5$  можна зобразити як укладку шарів з многогранників атомів Gd у вигляді гексагональної призми (склад  $Pt_5Si_7$ ) з п'ятьма додатковими атомами ( $Pt_2Si_3$ ), які сполучені гранями. Шари існують при  $z = 0$  та  $1/2$  (рис. 3).

Іншою особливістю структурного типу  $U_2Co_3Si_5$  є формування вздовж кристалографічного напрямку  $[001]$  нескінченних колон з многогранників атомів

*d*-елемента у вигляді тетрагональних пірамід, утворених атомами Si (рис. 4). Ці колони формуються так, що орієнтація пірамід чергується (одна напрямлена вершиною вгору, інша – донизу), з’єднані вони ребрами основи, а в пустотах навпроти основ пірамід є атоми *R*. Між колонами прямими ланцюжками розташовані атоми *d*-елемента з віддаллю між ними 2,8419(2) Å для Gd<sub>2</sub>Os<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> та 2,9965(1) Å для Gd<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>. Зменшення цієї віддалі для сполуки Gd<sub>2</sub>Os<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> пояснюємо розмірним фактором ( $r_{Os} = 1,35$  Å,  $r_{Pt} = 1,38$  Å [10]).

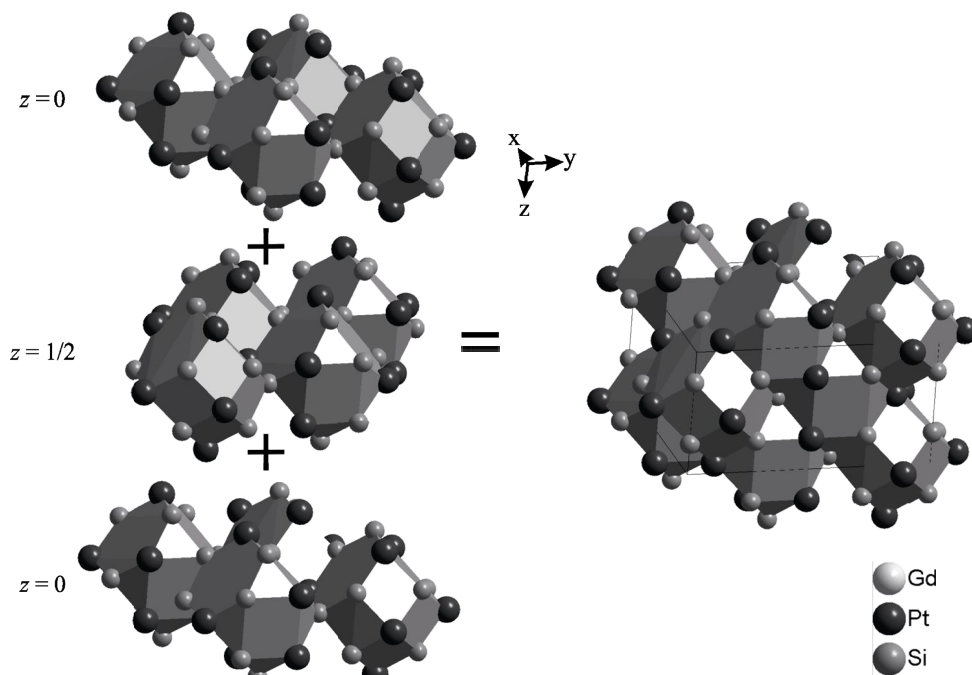


Рис. 3. Укладка шарів з многогранників атомів Gd.

Структурний тип U<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> є спорідненим до типу U<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>, який також часто трапляється в системах *R-T-Si* (*R* – рідкісноземельний метал, *T* – *d*-елемент): *R-Mn-Si* (*R* = Y, Gd-Lu), *R-Re-Si* (*R* = Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm), *R-Fe-Si* (*R* = Sc, Y, Sm, Gd-Lu), *R-Ru-Si* (*R* = Sm, Er, Lu) [5]. У їхніх структурах можна виділити колони, паралельні до напрямку [001]; подібні до них також знайдені в структурі типу CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> [11–13].

Також ми розрахували електронну структуру в рамках теорії функціонала густини (DFT) в наближенні повнопотенціального методу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (FP-LAPW) з узагальненою градієнтною апроксимацією (GGA) електронної густини обмінно-кореляційного функціонала PBEsol [14], з використанням програмного коду Exciting Wron [15]. Інтегрування зони Бріллюена в асиметричній частині виконали сіткою 6×6×6 (64 *k*-точки), обмеження енергії для плоских хвиль становило 166,7 еВ, критерій збіжності для загальної енергії – 0,003 еВ. Візуалізацію значень функції локалізації електрона (ELF) провели за допомогою програми VESTA [16].

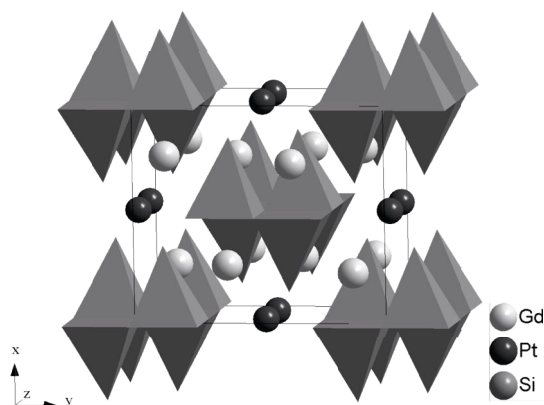
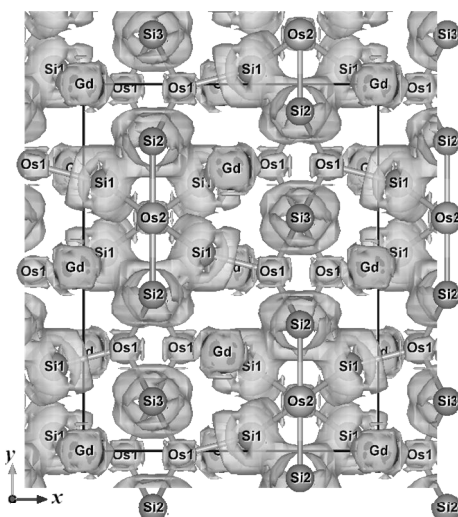


Рис. 4. Колони з тетрагональних пірамід навколо атомів Pt (положення Pt1).

Рис. 5. Розподіл електронної густини у сполуці  $Gd_2Os_3Si_5$ . Показано елементарну комірку вздовж напрямку [001] та ізоповерхню ELF рівня 0,54 ( $0,08a_0^{-3}$ ,  $a_0$  – радіус Бора), разом з виділеним каркасом  $\{Os_3Si_5\}_n$ .

У разі обмеження міжатомними віддалями  $2,53 \text{ \AA}$  (сума атомних радіусів силіцію та осмію), структуру сполуки  $Gd_2Os_3Si_5$  можна описати як каркас  $\{Os_3Si_5\}_n$ , у каналах якого містяться ізольовані атоми Gd. Аналіз значень функції локалізації електрона (ELF) засвідчив зміщення електронної густини до більш електронегативних атомів каркасу (Os та Si) (рис. 5). Детальніше це показано на рис. 6, де також, з огляду на розподіл ELF, можна зауважити часткову іонізацію атомів Gd. Результати розрахунку розподілу густини електронних станів (DOS) свідчать про металічний характер провідності. Переважний внесок у загальну DOS в околі рівня Фермі роблять внутрішні локалізовані 4f-стани атомів Gd.

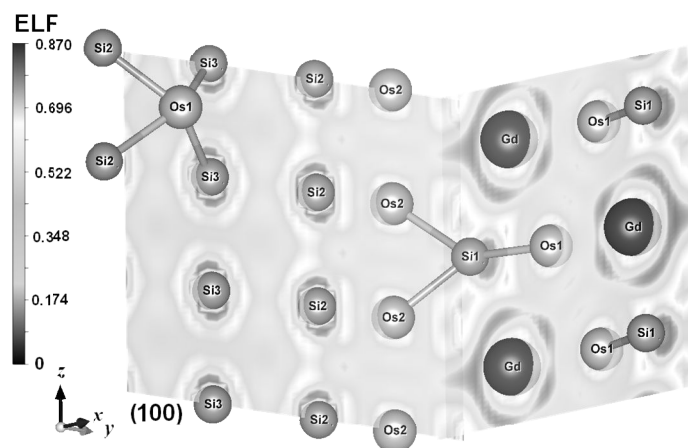


Рис. 6. Розподіл електронної густини в структурі сполуки  $Gd_2Os_3Si_5$ . Показано два перерізи функції локалізації електрона (ELF) площиною (100) (сітка атомів у положеннях Os2, Si2 та Si3) та площиною при  $y \sim 0,775$  (гофрована сітка атомів у положеннях Gd, Os1 та Si1).

Розрахунки електронної структури виконано на кластері паралельних і розподілених обчислень міжфакультетської лабораторії комп'ютерних інформаційних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка.

1. Akselrud L. G., Yarmolyuk Ya. P., Gladyshevskii E. I. Crystal structure of the compound  $U_2Co_3Si_5$  // Sov. Phys. Crystallogr. 1977. Vol. 22. P. 492–493.
2. Yarmolyuk Ya. P., Akselrud L. G., Gladyshevskii E. I. Crystal structure of the compound  $U_2Mn_3Si_5$  // Sov. Phys. Crystallogr. 1977. Vol. 22. P. 358–359.
3. Rizzoli C., Salamakha P. S., Sologub O. L. et al. X-Ray single-crystal investigation of rare earth osmium silicides // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 363. P. 217–222.
4. Chabot B., Parthé E.  $Dy_2Co_3Si_5$ ,  $Lu_2Co_3Si_5$ ,  $Y_2Co_3Si_5$  and  $Sc_2Co_3Si_5$  with a monoclinic structural deformation variant of the orthorhombic  $U_2Co_3Si_5$  structure type // J. Less-Common Met. 1985. Vol. 106. P. 53–59.
5. Villars P., Cenzual K. Pearson's crystal data: crystal structure database for inorganic compounds, Release 2013/14, ASM International, Materials Park, Ohio, USA.
6. Akselrud L. G., Zavalii P. Yu., Grin Yu. N. et al. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // Mater. Sci. Forum. 1993. Vol. 133–136. P. 335–340.
7. Zhuravleva M. A., Kanatzidis M. G. Molten gallium as a non-reactive solvent: synthesis of the silicides  $RE_2Ni_{3+x}Si_{5-x}$  ( $RE = Sm, Gd$  and  $Tb$ ) // Z. Naturforsch. B. 2003. Vol. 58. P. 649–657.
8. Kurenbaeva J. M., Seropegin Y. D., Gribanov A. V. et al. Crystal structure of compounds with 20 at.% Sm in the Sm-(Pd,Pt)-(Si,Ge) systems at 870 K // J. Alloys Compd. 1999. Vol. 285. P. 137–142.

9. *Gribanov A., Grytsiv A., Royanian E.* et al. On the system cerium – platinum – silicon // *J. Solid State Chem.* 2008. Vol. 181. P. 2964–2975.
10. *Эмсли Дж.* Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.
11. *Mykhalichko V., Kozak R., Demchenko P., Gladyshevskii R.* Crystal structures of ternary gadolinium silicides // *Coll. Abs. Europ. Conf. Phys. Magn.* 2014. P. 236.
12. *Braun H. F.* Superconductivity in ternary rare-earth–transition metal silicides: a critical review // *J. Less-Common Met.* 1984. Vol. 100. P. 105–124.
13. *Fedyna V., Kozak R., Gladyshevskii R.* Crystal structures of the ternary silicide  $Gd_2Re_3Si_5$  // *Acta Crystallogr. E.* 2014. Vol. 70. P. 469–470.
14. *Perdew J. P., Ruzsinszky A., Csonka G. I.* et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 100. P. 136406-1–4.
15. *Gulans A., Kontur S., Meisenbichler C.* et al. Exciting: a full-potential all-electron package implementing density-functional theory and many-body perturbation theory // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2014. Vol. 26. P. 363202-1–24.
16. *Momma K., Izumi F.* VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis // *J. Appl. Crystallogr.* 2008. Vol. 41. P. 653–658.

## NEW TERNARY SILICIDES OF GADOLINIUM AND OSMIUM/PLATINUM

V. Mykhalichko, P. Demchenko, R. Gladyshevskii

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

The crystal structures of the ternary compounds  $Gd_2Os_3Si_5$  and  $Gd_2Pt_3Si_5$  (structure type  $U_2Co_3Si_5$ , Pearson symbol  $oI40$ , space group  $Ibam$ , unit-cell parameters:  $a = 9.6724(9)$ ,  $b = 12.0458(8)$ ,  $c = 5.6838(5)$  Å for  $Gd_2Os_{2.86(2)}Si_{5.14(2)}$ ;  $a = 9.9224(2)$ ,  $b = 11.3997(2)$ ,  $c = 5.99300(9)$  Å for  $Gd_2Pt_3Si_5$ ) were determined using X-ray single crystal and powder diffraction. The coordination polyhedra of the Gd atoms are hexagonal prisms with five additional atoms, those of the Os or Pt atoms are tetragonal pyramids and cubooctahedra, whereas the Si atoms center cubooctahedra and trigonal prisms with three additional atoms. The crystal structure of the compounds  $Gd_2Os_3Si_5$  and  $Gd_2Pt_3Si_5$  can be represented as a stacking of layers of Gd-centered polyhedra, which share faces.

Another peculiarity of the structure type  $U_2Co_3Si_5$  is the existence of infinite columns of polyhedra centered by  $d$ -element atoms (tetragonal pyramids formed by Si atoms) running along the crystallographic direction [001]. These “double zigzag” columns are formed so that the pyramids are alternatively turned up and down. The pyramids are connected by basal edges and  $R$  atoms are located in voids above the bases. Additional  $d$ -element atoms are situated between the columns, forming chains with distances Os–Os 2.8419(2) Å and Pt–Pt 2.9965(1) Å. The shorter distance observed for the compound  $Gd_2Os_3Si_5$  can be explained by the size factor ( $r_{Os} = 1.35$  Å,  $r_{Pt} = 1.38$  Å).



The structure type  $U_2Co_3Si_5$  is closely related to the tetragonal  $U_2Mn_3Si_5$  type, which is also commonly observed in  $R-T-Si$  systems ( $R-Mn-Si$ ,  $R = Y, Gd-Lu$ ;  $R-Re-Si$ ,  $R = Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm$ ;  $R-Fe-Si$ ,  $R = Sc, Y, Sm, Gd-Lu$ ;  $R-Ru-Si$ ,  $R = Sm, Er, Lu$ ). Structural columns formed by Si-centered tetragonal antiprisms and parallel to the crystallographic direction [001] can be identified in this structure type. Similar columns are present in the structure type  $CaBe_2Ge_2$ .

The values of the electron localization function (ELF) for  $Gd_2Os_3Si_5$  indicate displacement of electron density to the more electronegative atoms (Os and Si).

*Key words:* gadolinium, osmium, platinum, silicon, X-ray diffraction, crystal structure, electron structure.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2014

Прийнята до друку 30.12.2014