

УДК 548.736.4

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ УЗДОВЖ КВАЗІБІНАРНОГО ПЕРЕРІЗУ $\text{LaCu}_2\text{--LaSi}_2$

М. Федина¹, А. Федорчук², Л. Федина³

¹ Національний лісотехнічний університет України,
вул. Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна

² Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
імені С.З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна

³ Львівський інститут економіки і туризму,
вул. Менцинського, 8, 79007 Львів, Україна
e-mail: fmf@ua.fm

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу (дифрактометри ДРОН-2, Huber G 670 Imaging Plate Guinier camera, Fe $K\alpha$ -, Cu $K\alpha_1$ -випромінювання) вивчено взаємодію компонентів у системі La–Cu–Si з вмістом La 33,3 ат. %. Знайдено нову тернарну фазу $\text{LaCu}_{0,24-0,08}\text{Si}_{1,76-1,92}$ (СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$, ПГ $I4_1/amd$), підтверджено існування сполуки LaCuSi (СТ ZrBeSi , ПГ $P6_3/mmc$), для силіциду $\text{LaCu}_{0,67}\text{Si}_{1,33}$ (СТ AlB_2 , ПГ $P6/mmm$) виявлено значну область гомогенності $\text{LaCu}_{0,82-0,42}\text{Si}_{1,18-1,58}$. Розчинність третього компонента в бінарних сполуках LaCu_2 (СТ AlB_2) і LaSi_2 (СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$, ПГ $I4_1/amd$) не перевищує 5 та 1 ат. %, відповідно. Методом порошку вивчено структурні параметри для шести складів з дослідженого перерізу. Проаналізовано еволюцію найближчого координаційного оточення для атомів Лантану в структурах сполук зі збільшенням вмісту Силіцію.

Ключові слова: Лантан, Купрум, Силіцій, рентгенівська порошкова дифракція, тернарна сполука, кристалічна структура.

Системи рідкісноземельних металів з Купрумом та Силіцієм доволі часто привертала увагу дослідників, які шукали нові сполуки, що вирізнялися б унікальними фізичними властивостями [1–10].

У ході систематичного вивчення системи La–Cu–Si найцікавішим виявився розріз на ізоконцентраті 33,3 ат. % Лантану, обмежений бінарними сполуками LaCu_2 (структурний тип (СТ) AlB_2 , просторова група (ПГ) $P6/mmm$, $a = 0,4342$, $c = 0,3817$ нм) [11] та LaSi_2 (СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$, ПГ $I4_1/amd$, $a = 0,4326(1)$, $c = 1,384(1)$ нм) [12–14]. Особливістю цієї частини системи є утворення низки сполук зі спорідненими структурами – AlB_2 , його похідними та СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$.

П'ятнадцять сплавів масою 1 г виготовлено в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону з металів високої чистоти: лантану ЛаМ-1 (99,85 мас. % La), міді МОК (99,99 мас. % Cu) та полікристалічного кремнію (99,99 мас. % Si). Як гетер використовували губчастий титан. Зразки гомогенізували при 870 К протягом 900 год у вакуумованих кварцових ампулах з подальшим гартуванням у холодній воді.

Рентгенівський фазовий аналіз виконано за масивами дифракційних даних, отриманими на дифрактометрі ДРОН-2 (Fe K α -випромінювання, $\Theta/2\Theta$ метод зйомки, $20^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$, крок сканування – $0,02^\circ$, час сканування в точці – 20 с). Кристалічну структуру синтезованих сполук досліджено рентгенівським методом полікристала за масивами дифракційних даних зразків, одержаних на дифрактометрі Guinier Huber G 670 за методом Гінье на проходження (випромінювання Cu K α_1 , інтервал $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$, крок сканування – $0,015^\circ$). Профільні та структурні параметри уточнено методом Рітвельда – порівнянням теоретично розрахованих профілів дифрактограм з експериментальними. Усі розрахунки виконано з використанням комплексу програм WinCSD [15].

Склади зразків та їхній фазовий вміст показано на рис. 1 та наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Кристалохімічні характеристики тернарних силіцидів Лантану та Купруму уздовж квазібінарного перерізу LaCu₂–LaSi₂

Вміст Si, ат. %	33	39	48	53	61	65
Склад зразка	La ₃₃ Cu ₃₃ Si _{33,4}	La ₃₃ Cu ₂₈ Si ₃₉	La ₃₃ Cu ₁₉ Si ₄₈	La ₃₃ Cu ₁₄ Si ₅₃	La ₃₃ Cu ₆ Si ₆₁	La ₃₃ Cu ₂ Si ₆₅
Склад сполуки	LaCuSi	LaCu _{0,84} Si _{1,16}	LaCu _{0,57} Si _{1,43}	LaCu _{0,42} Si _{1,58}	LaCu _{0,14} Si _{1,86}	LaCu _{0,08} Si _{1,92}
СТ	ZrBeSi		AlB ₂		α -ThSi ₂	
СП	<i>hP6</i>		<i>hP3</i>		<i>tI12</i>	
ПГ	<i>P6₃/mmc</i>		<i>P6/mmm</i>		<i>I4₁/amd</i>	
<i>a</i> , нм	0,426468(4)	0,413174(6)	0,410272(4)	0,408283(3)	0,428848(3)	0,430825(3)
<i>c</i> , нм	0,81584(1)	0,432270(8)	0,436965(6)	0,439693(4)	1,39247(1)	1,38734(1)
<i>V</i> , нм ³	0,128501(4)	0,063907(3)	0,063697(2)	0,063475(2)	0,256090(6)	0,257505(6)
ρ , г/см ³	5,9577(2)	5,4642(3)	5,4425(2)	5,4236(2)	5,1883(1)	5,1049(1)
<i>R_I</i>	0,0627	0,0544	0,0539	0,0596	0,0631	0,0573
<i>R_W</i>	0,1035	0,1392	0,1029	0,0923	0,1297	0,0986

Найближче координаційне оточення (НКО) найменш електронегативних атомів Лантану змінюється з гексагональної призми для СТ AlB₂ та ZrBeSi на пентагональну з двома додатковими атомами навпроти бічної грані в структурі типу α -ThSi₂. Якщо в гексагональній призмі параметри *a* та *c* наближаються до однакового значення, то внаслідок повороту однієї з граней гексагональної призми на 90° утворюється поліедр, характерний для СТ α -ThSi₂ (див. рис. 1).

І, отже, відбувається трансформація гексагональної структури в тетрагональну. Площинні графітові сітки з атомів Купруму та Силіцію чи їхніх статистичних сумішей перетворюються в об'ємні каркаси СТ α -ThSi₂ (рис. 3).

Таблиця 2

Структурні параметри, міжатомні віддалі (δ) та параметри теплових коливань (B_{130}) атомів у структурі сполук уздовж квазібінарного перерізу $\text{LaCu}_2\text{-LaSi}_2$

Вміст Si, ат.%	33	39	48	53	61	65
Склад сполуки	LaCuSi	$\text{LaCu}_{0,84}\text{Si}_{1,16}$	$\text{LaCu}_{0,57}\text{Si}_{1,43}$	$\text{LaCu}_{0,42}\text{Si}_{1,58}$	$\text{LaCu}_{0,14}\text{Si}_{1,86}$	$\text{LaCu}_{0,08}\text{Si}_{1,92}$
Склад M	–	0,582(1)Si + 0,418(1)Cu	0,716(2)Si + 0,284(2)Cu	0,791(3)Si + 0,209(1)Cu	0,930(3) Si + 0,070(4) Cu	0,960(3) Si + 0,040(4)Cu
$B_{130}(\text{La}) \cdot 10^2$, нм ²	0,18(2)	0,83(2)	0,88(2)	0,88(2)	0,797(8)	1,058(8)
$B_{130}(M) \cdot 10^2$, нм ²	0,63(5)Cu 1,66(10)Si	0,85(5)	1,00(5)	0,99(5)	1,36(2)	1,43(2)
z	–	–	–	–	0,41551(6)	0,41604(6)
δ , нм La-	-6Cu 0,31973(1) -6Si 0,31973(1) -2La 0,40792(1) -6La 0,42647(1)	-12M 0,32190(1) -6La 0,41317(1) -2La 0,43227(1)	-12M 0,32225(1) -6La 0,41027(1) -2La 0,43696(1)	-12M 0,32233(1) -6La 0,40828(1) -2La 0,43969(1)	-4M 0,31479(6) -8M 0,32527(3) -4La 0,40886(1) -4La 0,42885(1)	-4 M 0,31537(6) -8 M 0,32615(3) -4La 0,40829(1) -4La 0,43083(1)
δ , нм Cu (Si)-	-3Si (Cu) 0,24622(1) -6La 0,31973(1)	-3 M 0,23855(1) -6La 0,32190(1)	-3 M 0,23687(1) -6La 0,32225(1)	-3 M 0,23572(1) -6La 0,32233(1)	-1 M 0,2353(1) -2 M 0,24229(6) -2La 0,31479(6) -4La 0,32527(3)	-1 M 0,2330(1) -2 M 0,24365(6) -2La 0,31537(6) -4La 0,32615(3)

* Примітки: для СТ ZrBeSi La в 2(a): 0 0 0, Cu в 2(d): 1/3 2/3 3/4, Si в 2(e): 1/3 2/3 1/4;
 для СТ AlB_2 La в 1(a): 0 0 0, M в 2(d): 1/3 2/3 1/2;
 для СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$ La в 4(a): 0 3/4 1/8, M в 8(e): 0 1/4 z.

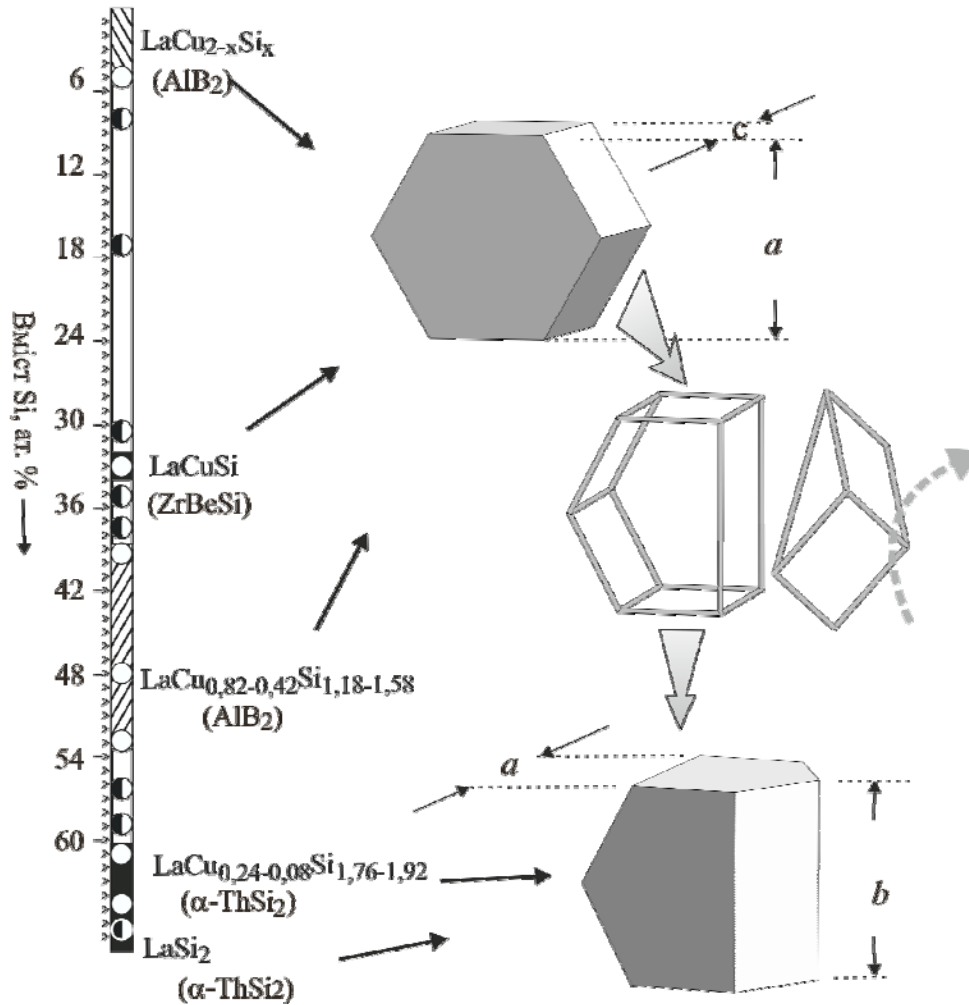


Рис. 1. Склади фаз та НКО атомів Лантану в структурі сполук на розрізі $\text{LaCu}_2\text{-LaSi}_2$

У системі Gd-Cu-Si між фазами $\text{GdCu}_{0,75-0,60}\text{Si}_{1,25-1,40}$ та $\text{GdCu}_{0,56-0,08}\text{Si}_{1,44-1,92}$ двофазова область не перевищує 2 ат. %, тобто можна стверджувати про плавний перехід між структурними типами A1B_2 та $\alpha\text{-ThSi}_2$. Параметри елементарної комірки в гексагональній структурі в межах області гомогенності хоча й незначно зростають зі збільшенням вмісту Силіцію, проте різниця між ними є мінімальною ($a = 0,4035(2)\text{-}0,4016(1)$, $c = 0,4039(2)\text{-}0,4089(5)$ нм для $\text{GdCu}_{0,75-0,60}\text{Si}_{1,25-1,40}$; $a = 0,4039(1)$, $c = 1,3889(2)$ нм для $\text{GdCu}_{0,56}\text{Si}_{1,44}$) [5]. На відміну від системи Gd-Cu-Si , у дослідженій нами системі простежується значно більша різниця між параметрами елементарної комірки фази $\text{LaCu}_{0,82-0,42}\text{Si}_{1,18-1,58}$ зі структурою типу A1B_2 , яка ще й збільшується в межах області гомогенності (табл. 3), тому й ширина двофазової ділянки між обома фазами зростає. Для цієї фази зафіксовано менше

значення параметра a та дещо більше значення параметра c . Таку закономірність, яка зберігається в межах області гомогенності, можна пояснити збільшенням частки ковалентного зв'язку між атомами X -компонента в разі заміщення атомів Купруму на атоми Силіцію, що приводить до стиснення тригональних призм $[\text{La}_6]$ у площині $[100]$ (параметр a) і одночасного їхнього видовження уздовж напрямку $[001]$ (параметр c). Завдяки меншому розміру атома Силіцію порівняно з атомом Купруму ($r_{\text{Cu}} = 0,128$ нм та $r_{\text{Si}} = 0,117$ нм [16]) міжатомні віддалі в гексагональних сітках скорочуються (див. табл. 2). Закономірне зменшення об'ємів елементарних комірок у межах області гомогенності цієї фази в разі заміни Cu на Si можна пояснити розмірним фактором: зростає частка атомів Si з меншим атомним радіусом.

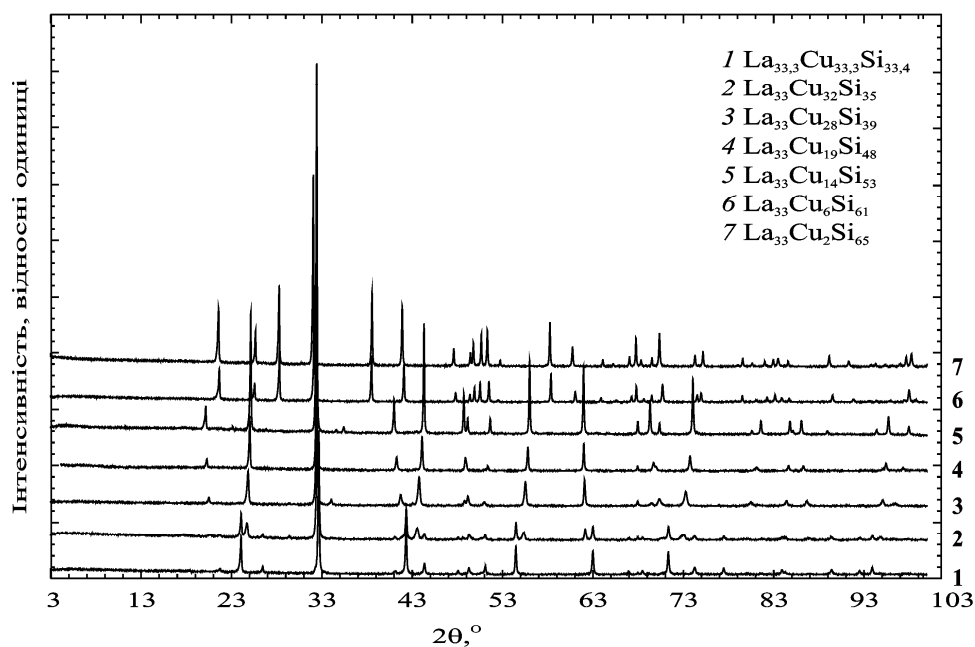


Рис. 2. Дифрактограми зразків $\text{La}_{33,3}\text{Cu}_{33,3}\text{Si}_{33,4}$ (1), $\text{La}_{33}\text{Cu}_{32}\text{Si}_{35}$ (2), $\text{La}_{33}\text{Cu}_{28}\text{Si}_{39}$ (3), $\text{La}_{33}\text{Cu}_{19}\text{Si}_{48}$ (4), $\text{La}_{33}\text{Cu}_{14}\text{Si}_{53}$ (5), $\text{La}_{33}\text{Cu}_6\text{Si}_{61}$ (6), $\text{La}_{33}\text{Cu}_2\text{Si}_{65}$ (7) (Huber G 670 Imaging Plate Guinier camera, Cu $K\alpha_1$ -випромінювання)

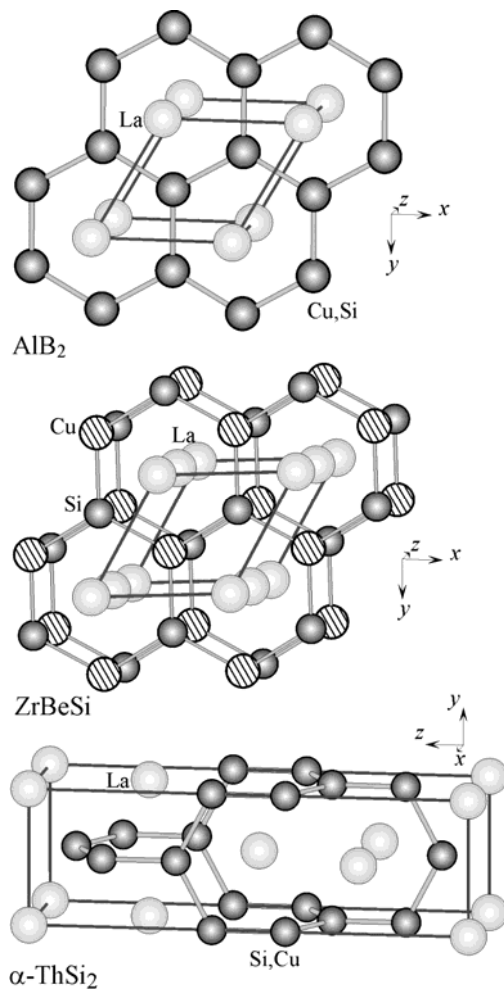


Рис. 3. Трансформування площинних графітових сіток з атомів Купруму та Силіцію СТ AlB_2 і $ZrBeSi$ в об'ємні угруповання у структурі типу $\alpha-ThSi_2$

Автори висловлюють подяку дирекції Інституту Макса Планка хімічної фізики твердих тіл (Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids) (м. Дрезден, Німеччина) за допомогу в проведенні частини експериментальних досліджень.

1. Бодак О., Чорнобривець Л., Березюк Д., Герман Н. Діаграма фазових рівноваг системи Y–Cu–Si при 870 К // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2002. Вип. 41. С. 55–62.
2. Бодак О.И., Калычак Я.М., Гладышевский Е.И. Система Ce–Cu–Si // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1974. Т. 10. № 3. С. 450–455.

3. Zaplatynsky O.V., Salamakha P.S. X-ray investigation of the ternary Nd–Cu–Si and Nd–Cu–Pb systems // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 260. P. 127–130.
4. Belan B., Manyako M., Gladyshevskii R. The ternary Eu–Cu–Si system at 400 °C // *Chem. Met. Alloys.* 2008. Vol. 1. P. 343–47.
5. Чорнобривець Л., Бодак О., Березюк Д. Система Gd–Cu–Si // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2001. Вип. 40. С. 44–47.
6. Shcherba I.D., Antonov V.M., Kotur B.Y. X-ray emission spectra and electron structure of RM_2Si_2 ($R = Sc, Y; M = Fe, Co, Ni, Cu$) compounds // *J. Alloys Compd.* 1996. Vol. 242. P. 58–65.
7. Mugnoli A., Albinati A., Hewat A.W. A neutron powder diffraction study of the crystal structure of LaCuSi // *J. Less-Comm. Met.* 1984. Vol. 97. P. L1–L3.
8. Jih Shang Hwang, Lin K.J., Cheng Tien. Antiferromagnetism and mass-enhanced behavior in Ce_2CuSi_3 // *Solid State Commun.* 1996. Vol. 100. P. 169–172.
9. Oesterreicher H. Magnetic studies on compounds $RCuSi$, $R_6Cu_8Si_8$ and RCu_2Si_2 ($R = Pr, Gd, Tb$) // *Phys. Status Solidi.* 1976. Vol. 34. N 2. P. 723–728.
10. Schobinger-Papamantellos P., Ritter C., Buschow K.H.J., Duong N.P. Crossover from antiferromagnetic to ferromagnetic ordering in TmCuSi by neutron diffraction // *J. Magn. Magn. Mater.* 2002. Vol. 247. P. 207–214.
11. Meyer Liautaud F., Allibert C.H., Moreau J.M. New phases in the system La – Cu // *J. Less-Comm. Met.* 1985. Vol. 110. P. 81–90.
12. Nakano H., Yamanaka S. Structural study of the solid solutions in a $CaSi_2$ – $LaSi_2$ system // *J. Solid State Chem.* 1994. Vol. 108. P. 260–266.
13. Bulanova M.V., Zheltov P.N., Meleshevich K.A., Saltykov P.A., Effenberg G., Tedenak J.C. Lanthanum – silicon system // *J. Alloys. Compd.* 2001. Vol. 329. P. 214–223.
14. Гладушевський С.І., Кулікова А.А. Неперервний перехід між структурними типами α - $ThSi_2$ і α - $GdSi_2$ в області гомогенності дисиліциду лантану // Доп. АН УРСР. 1965. № 11. С. 1472–1474.
15. Akselrud L.G., Grin Yu.M., Pecharsky V.K., Zavalij P.Yu., Fundamensky V.S. CSD – universal program package for single crystal or powder structure data treatment // Coll. Abstr. 12th Europ. Crystallogr. Meeting. Moskow. August 20–29, 1989. 1989. Vol. 3. P. 155.
16. Эмсли Дж. Элементы. М. : Мир, 1993.

INVESTIGATION OF INTERACTION BETWEEN THE COMPONENTS ALONG LaCu₂–LaSi₂ QUASIBINARY SECTION

М. Fedyna¹, А. Fedorchuk², L. Fedyna³

¹ National University of Forest and Wood Technology of Ukraine,
Chuprynkyy Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine

² S.Z. Gzhytskyj Lviv National University of Veterinary Medicine
and Biotechnologies, Pekarska Str., 50, 79010 Lviv, Ukraine

³ Lviv Institute of Economics and Tourism,
Mentsynskoho Str., 8, 79007 Lviv, Ukraine
e-mail: fmf@ua.fm

Interaction between the components in the La–Cu–Si ternary system La 33.3 at. % isoconcentrate section was studied by X-ray phase and structural analyses (diffractometer DRON-2, Huber G 670 Imaging Plate Guinier camera, Fe $K\alpha$ -, Cu $K\alpha_1$ -radiation). New $\text{LaCu}_{0.24-0.08}\text{Si}_{1.76-1.92}$ ternary phase was found. The existence of LaCuSi compound (structure type ZrBeSi, space group $P6_3/mmc$) was confirmed. The significant homogeneity range $\text{LaCu}_{0.82-0.42}\text{Si}_{1.18-1.58}$ for the $\text{LaCu}_{0.67}\text{Si}_{1.33}$ silicide (ST AlB_2 , SG $P6/mmm$) was established. Solubility of the third component in the binary compounds LaCu_2 (ST AlB_2) and $\text{LaSi}_{2.00-1.95}$ (ST $\alpha\text{-ThSi}_2$, SG $I4_1/amd$) does not exceed 5 and 1 at. %, respectively. The structure parameters for six compositions of investigated section were studied using the X-ray powder method. The evolution of nearest coordination environment for lanthanum atoms in structure of the compounds with increase of the silicon content was analyzed.

Key words: lanthanum, copper, silicon, X-ray powder diffraction, ternary compound, crystal structure.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ ВДОЛЬ КВАЗИБИНАРНОГО РАЗРЕЗА LaCu_2 – LaSi_2

М. Федина¹, А. Федорчук², Л. Федина³

¹ *Национальный лесотехнический университет Украины,
ул. Чупрынки, 103, 79057 Львов, Украина*

² *Львовский национальный университет ветеринарной медицины и биотехнологий
имени С.З. Гжицкого, ул. Пекарская, 50, 79010 Львов, Украина*

³ *Львовский институт экономики и туризма,
ул. Менцинского, 8, 79007 Львов, Украина
e-mail: fmf@ua.fm*

Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (диффрактометры ДРОН-2, Huber G 670 Imaging Plate Guinier camera, Fe $K\alpha$ -, Cu $K\alpha_1$ -излучение) изучено взаимодействие компонентов в системе La–Cu–Si вдоль изоконцентраты La 33,3 ат. %. Найдено новую тернарную фазу $\text{LaCu}_{0.24-0.08}\text{Si}_{1.76-1.92}$, подтверждено существование соединения LaCuSi (СТ ZrBeSi, ПГ $P6_3/mmc$), для силицида $\text{LaCu}_{0.67}\text{Si}_{1.33}$ (СТ AlB_2 , ПГ $P6/mmm$) обнаружено значительную область гомогенности $\text{LaCu}_{0.82-0.42}\text{Si}_{1.18-1.58}$. Растворимость третьего компонента в бинарных соединениях LaCu_2 (СТ AlB_2) и $\text{LaSi}_{2.00-1.95}$ (СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$, ПГ $I4_1/amd$) не превышает 5 и 1 ат. %, соответственно. Методом порошка изучено структурные параметры для шести составов из исследованного разреза. Проанализировано эволюцию ближайшего координационного окружения атомов лантана в структурах фаз при увеличении содержания кремния.

Ключевые слова: лантан, медь, кремний, рентгеновская порошковая дифракция, тройное соединение, кристаллическая структура.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2012
Стаття прийнята до друку 26.12.2012