

УДК 546.28.64.72.668:548.3

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2024.75.040>

**Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ<sup>1</sup>, Оксана МЯКУШ<sup>2</sup>, Анатолій ЗЕЛІНСЬКИЙ<sup>1</sup>**

## **КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $Y_{1-x}Yb_xFe_2Si_2$ $x = 0,24$ : МОНОКРИСТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ**

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: volodymyr.babizhetskyy@lnu.edu.ua

<sup>2</sup>Національний лісотехнічний університет України,  
вул. Чупринки 105, 7900 Львів, Україна

Силіцид  $Y_{0,76}Yb_{0,24}Fe_2Si_2$  синтезовано електродуговою плавкою чистих компонентів в атмосфері очищеного аргону з наступним відпалюванням за 870 К протягом 1400 годин. Кристалічну структуру сполуки вивчено X-променевими методами монокристала, порошку та енергодисперсійною ретнгенівською спектроскопією.  $Y_{0,76}Yb_{0,24}Fe_2Si_2$  кристалізується у структурному типі  $CeGa_2Al_2$ , просторова група  $I4/mmm$ ,  $a = 3,911(1)$ ,  $c = 9,929(4)$  Å,  $Z = 2$ ,  $R_1 = 0,015$ ,  $wR_2 = 0,036$  для 107 рефлексів з  $I_o > 2\sigma(I_o)$  та 10 уточнених параметрів. Його склад підтверджено результатами енергодисперсійної X-променевої спектроскопії. Координаційні числа атомів R, Fe та Si становлять 22, 12 і 10. Координаційний многогранник найменших атомів Si у структурі сполуки – тетрагональна антипризма з додатковими атомами Si напроти чотирикутної грані, утвореної чотирма атомами R, та з додатковим атомом R напроти чотирикутної грані, утвореної чотирма атомами Fe  $[SiR_4Fe_4SiR]$ . У структурі сполуки скорочені віддалі Fe–Si (на  $\sim 4\%$ ), а інші віддалі – рівні або більші за суму атомних радіусів відповідних атомів.

**Ключові слова:** силіциди рідкісноземельних металів, монокристал, кристалічна структура.

### **Вступ**

Сполуки  $RFe_2Si_2$  ( $R$  = рідкісноземельний метал) кристалізуються в об'ємно-центрованої тетрагональній кристалічній структурі (просторова група  $I4/mmm$ ) [1]. Ця структура належить до структурного типу  $CeGa_2Al_2$ , який у 1964 році відкрили учені з Львівського університету [2]. Незалежно від них, ідентичний структурний тип (СТ) також опублікували дослідники Загребського університету на прикладі силіциду  $ThCr_2Si_2$  [3]. Тому в науковій літературі цей СТ позначають  $CeGa_2Al_2$  або  $ThCr_2Si_2$  (зазвичай у закордонних виданнях). Структура тернарної сполуки  $CeGa_2Al_2$  є надструктурою до бінарного структурного типу  $VaAl_4$ , просторова група  $I4/mmm$  [4]. Вона утворюється за упорядкованого заміщення у структурі  $VaAl_4$  правильних систем точок  $4d$  і  $4e$  атомів Al, відповідно атомами Ga і Al. Атоми Ce займають положення Va в позиції  $2a$ .

Кристалічну структуру сполук  $RFe_2Si_2$  ( $R$  = рідкісноземельний метал) досліджували автори [5–12]. Всі сполуки  $RFe_2Si_2$  мають постійний склад 1:2:2, лише Gd і Y

є рідкісноземельними елементами, для яких силіциди, що містять Fe, мають дещо нестехіометричну структуру [11, 12]. Аналіз літературних даних підтверджує те, що для сполук  $RFe_2Si_2$  ( $R = Y, Yb$ ) відомі, у більшості досліджень, лише параметри елементарних комірок. Ці дані подано у табл. 1. Розбіжності між параметрами елементарних комірок свідчать про те, що сполуки  $RFe_2Si_2$  ( $R = Y, Yb$ ) можуть мати незначні області гомогенності, які також залежать від температури відпалювання.

Таблиця 1

Літературні дані параметрів кристалічної ґратки за результатами X-променевої дифракції порошку для  $RFe_2Si_2$  ( $R=Y, Yb$ )

Table 1

Literature data for lattice parameters for  $RFe_2Si_2$  ( $R=Y, Yb$ ) (polycrystal powder XRD data)

$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Процедура виготовлення	Література
$YFe_2Si_2$				
3,920	9,931	152,61	1273 К, 2 тижні	[13]
3,923	9,951	153,15	Дугова плавка	[14]
3,920	9,936	152,61	Нижче $T_{\text{пв}}$ , 1 год	[15]
3,920	9,920	152,43	773 К, 1 тиждень	[5]
3,910	9,890	151,20	1073 К, 720 год	[6]
$YbFe_2Si_2$				
3,805	9,842	142,49	1073 К, 1 тиждень	[10]
3,890	9,910	149,96	1173 К, 8 днів	[8]
3,878	9,881	148,60	773 К, 1 тиждень	[5]

Потрійні сполуки  $RFe_2Si_2$  ( $R =$  рідкісноземельний метал) викликають тривалий інтерес дослідників завдяки своїм унікальним фізичним властивостям: магнітні перетворення [5, 16], месбаурівський ефект [8], надпровідність [11, 17]. Дослідження фізичних властивостей  $RFe_2Si_2$ , а особливо надпровідності спричинено відкриттям надпровідності за відносно високих температур у допованих арсенідах  $MFe_2As_2$  ( $M = Ba, Sr$ ), що кристалізуються у тому самому структурному типі, що й  $RFe_2Si_2$ . У дослідженні тернарних силіцидів, для монокристала складу  $YFe_{1,8}Si_2$ , вирошеного методом Чохральського, виявлено перехід у надпровідний стан нижче 3К [11]. Щоб поліпшити властивості силіцидів  $RFe_2Si_2$ , автори [14, 18] проводили легування сплавів четвертим компонентом і дослідили структуру, магнітні та електричні властивості сплавів  $R(Fe_{1-x}M_x)_2Si_2$  ( $R=La, Y$  і  $Lu$ ) [14],  $Y_{1-y}Ho_yFe_2Si_2$  та  $YFe_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$  [18].

У цій праці ми провели легування силіциду  $YFe_2Si_2$  рідкісноземельним металом із змінною валентністю – Ітербієм і дослідили кристалічну структуру сполуки  $Y_{0,76}Yb_{0,24}Fe_2Si_2$  методом монокристала.

### Матеріали та методика експерименту

Зразки готували сплавленням шихти з вихідних компонентів високої чистоти ( $\geq 99,9$  мас.% основного компонента) в електродуговій печі на мідному охолоджуваному водою поді з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Втрати під час сплавлення не перевищували 2 % від маси вихідної шихти. Для гомогенізації сплавів їх відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах за темпе-

ратури 870 К протягом 1400 годин з подальшим гартуванням ампул у холодній воді.

X-променевий фазовий аналіз порошків сплавів виконували за дифрактограмами одержаними за допомогою порошкового дифрактометра ДРОН-2,0М (FeK $\alpha$ -випромінювання). Параметри кристалічної ґратки сполук уточнювали методом порошку з використанням пакета програм WinCSD [19].

Для підтвердження атомного співвідношення елементів у кожній фазі використовували метод енергодисперсійної X-променевої спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом Tescan Vega 3 LMU, обладнаним детектором Oxford Si-detector X-Max<sup>N</sup>20. Точність вимірювань ЕДРС аналізу становить 1 ат. % визначуваного елемента.

Кристал неправильної форми відібрали з подрібненого зразка складу Y<sub>8,5</sub>Yb<sub>6,5</sub>Fe<sub>56,5</sub>Si<sub>28,5</sub>. Масив експериментальних даних отримано на автоматичному монокристалльному дифрактометрі Bruker D8 Venture. Кристалохімічні характеристики сполуку та деталі знімання подано в табл. 2.

Таблиця 2

**Кристалохімічні характеристики, деталі знімання й уточнення кристалічної структури сполуку Y<sub>0,76</sub>Yb<sub>0,24</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>**

Table 2

**Single crystal and structure refinement data for Y<sub>0,76</sub>Yb<sub>0,24</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>**

Формула	Y <sub>0,76</sub> Yb <sub>0,24</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Сингонія	тетрагональна
Просторова група	<i>I4/mmm</i> (№ 139)
Символ Пірсона, <i>Z</i>	<i>I</i> 10, 2
Параметри комірки	
<i>a</i> , Å	3,911(1)
<i>c</i> , Å	9,929(4)
Об'єм елементарної комірки, Å <sup>3</sup>	151,9(1)
Розрахована густина, g/cm <sup>3</sup>	6,534
Коефіцієнт адсорбції, 1/мм	34,628
Розмір кристала, мм <sup>3</sup>	0,09×0,03×0,06
Випромінювання і довжина хвилі, Å	MoK $\alpha$ , 0,71073
Дифрактометр	Bruker D8 Venture
Кількість уточнюваних параметрів	10
Уточнення	<i>F</i> <sup>2</sup>
2 $\theta_{\max}$ та (sin $\theta$ / $\lambda$ ) <sub>max</sub>	66,71, 0,774
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-5 < <i>h</i> < 6 -4 < <i>k</i> < 6 -14 < <i>l</i> < 14
Загальна кількість відбиттів	558
Кількість незалежних відбиттів	111 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,016)
Кількість відбиттів з <i>I</i> <sub>o</sub> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> <sub>o</sub> )	107 ( <i>R</i> <sub>o</sub> = 0,009)
Фактор розбіжності <i>R</i> 1 ( <i>R</i> 1 всі відбиття) <sup>a)</sup>	0,015 (0,016) <sup>a)</sup>
<i>wR</i> 2 ( <i>wR</i> 2 всі відбиття) <sup>b)</sup>	0,036 (0,042) <sup>b)</sup>
<i>S</i> по <i>F</i> <sup>2</sup> :	1,36
Коефіцієнт екстинкції:	0,017(2)
$\Delta\rho_{\max}$ та $\Delta\rho_{\min}$ , e Å <sup>-3</sup>	0,68/-0,64

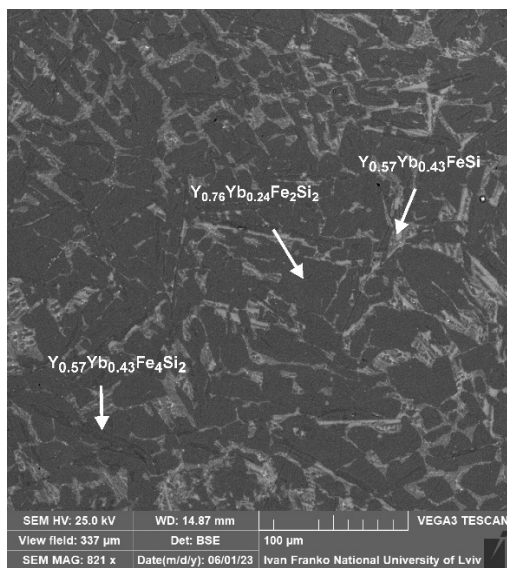
a)  $R_1(F) = [\sum(|F_o| - |F_c|)] / \sum|F_o|$

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

Модель кристалічної структури сполуки визначено прямими методами з використанням програми SIR97 [20] та уточнено в анізотропному наближенні теплових коливань для атомів РЗМ за допомогою програми SHELX-97 [21] у комплексі програми WinGX [22].

### Результати дослідження та обговорення

Для визначення фазових рівноваг сполуки  $Y_{0,76}Yb_{0,24}Fe_2Si_2$  і меж деяких твердих розчинів зразки досліджено методами X-променевої дифракції та ЕДРС. За результатами X-променевого та ЕДРС аналізів (рис. 1) у досліджуваному сплаві складу  $Y_9Yb_7Fe_{56}Si_{28}$  виявлено сполуку  $Y_{0,76}Yb_{0,24}Fe_2Si_2$ , що перебуває у фазовій рівновазі з  $(Y_{0,57}Yb_{0,43})Fe_4Si_2$  та  $(Y_{0,57}Yb_{0,43})FeSi$ . За результатами X-променевого фазового аналізу розраховано параметри кристалічних ґраток твердих розчинів:  $Y_{0,76}Yb_{0,24}Fe_2Si_2$  (СТ  $CeGa_2Al_2$ )  $a = 3,921(1)$ ,  $c = 9,939(2)$  Å;  $(Y_{0,57}Yb_{0,43})Fe_4Si_2$  (СТ  $ZrFe_4Si_2$ )  $a = 7,209(5)$ ,  $c = 3,818(3)$  Å;  $(Y_{0,57}Yb_{0,43})FeSi$  (СТ  $MnAlGe$ )  $a = 3,998(1)$ ,  $c = 6,859(2)$  Å.



**Рис. 1.** Фотографія мікрощліфа зразка  $Y_9Yb_7Fe_{56}Si_{28}$  у зворотньоорозсіяних електронах: темна фаза –  $(Y_{0,57}Yb_{0,43})Fe_4Si_2$ ; сіра фаза –  $Y_{0,76}Yb_{0,24}Fe_2Si_2$ ; світла фаза –  $(Y_{0,57}Yb_{0,43})FeSi$ .

**Fig. 1.** Backscattered electron image of the annealed bulk sample  $Y_9Yb_7Fe_{56}Si_{28}$ : dark phase –  $(Y_{0,57}Yb_{0,43})Fe_4Si_2$ ; gray phase –  $Y_{0,76}Yb_{0,24}Fe_2Si_2$ ; light phase –  $(Y_{0,57}Yb_{0,43})FeSi$ .

Отримані результати X-променевого дослідження монокристала підтвердили для сполуки  $Y_{0,76}Yb_{0,24}Fe_2Si_2$  структуру типу  $CeGa_2Al_2$  з розташуванням атомів Y та Yb у положенні  $2a$ , Fe та Si у положеннях  $4d$  та  $4e$ , відповідно. Фінальний розрахунок різницевої електронної густини у структурі виявив незначні максимуми (мінімуми) зі значеннями  $0,68$  ( $-0,64$ )  $e\text{Å}^{-3}$ . Кінцеві значення координат і параметрів теплового зміщення атомів подано у табл. 3, а міжатомні віддалі у кристалічній структурі сполуки – у табл. 4.

Таблиця 3

Координати та теплові параметри зміщення атомів ( $\text{\AA}^2$ )<sup>a)</sup> у кристалічній структурі сполуки  $\text{Y}_{0,76}\text{Yb}_{0,24}\text{Fe}_2\text{Si}_2$

Table 3

Atomic coordinates and displacement parameters<sup>a)</sup> ( $\text{\AA}^2$ )<sup>a)</sup> for  $\text{Y}_{0,76}\text{Yb}_{0,24}\text{Fe}_2\text{Si}_2$

АТОМ	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$
$R^b$	$2a$	0	0	0	0,0054(2)	0,0052(3)	0,0052(3)	0,0060(3)
Fe	$4d$	0	1/2	1/4	0,0051(3)	0,0057(3)	0,0057(3)	0,0040(4)
Si	$4e$	0	0	0,3760(1)	0,0056(3)	0,0049(4)	0,0049(4)	0,0069(6)

<sup>a)</sup> $U_{23} = U_{13} = U_{12} = 0$ .

<sup>b)</sup> $R = 0,767(5)\text{Y} + 0,233(5)\text{Yb}$ .

Таблиця 4

Міжатомні віддалі ( $\delta$ ,  $\text{\AA}$ ) у кристалічній структурі сполуки  $\text{Y}_{0,76}\text{Yb}_{0,24}\text{Fe}_2\text{Si}_2$

Table 4

Interatomic distances ( $\text{\AA}$ ) for  $\text{Y}_{0,76}\text{Yb}_{0,24}\text{Fe}_2\text{Si}_2$

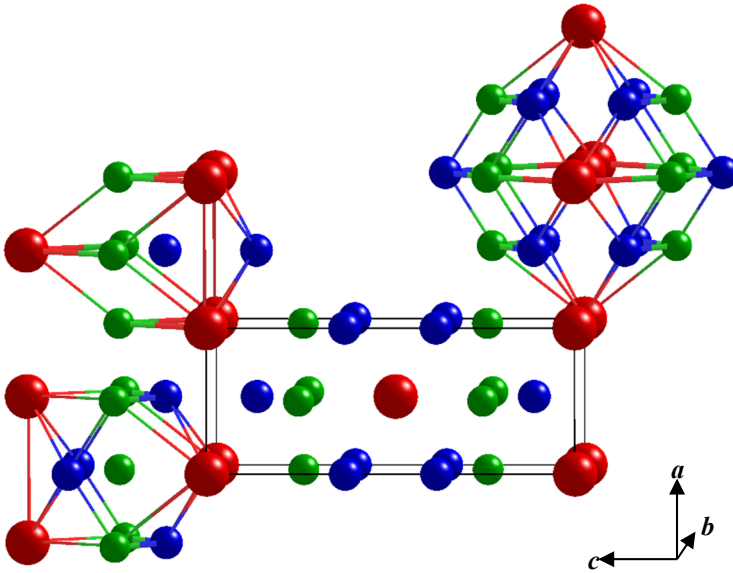
	АТОМИ	$\delta$
$R -$	8 Si	3,027(1)
	8 Fe	3,160(1)
	2 Si	3,733(2)
	4 $R$	3,911(1)
$Fe -$	4 Si	2,322(1)
	4 Fe	2,766(1)
	4 $R$	3,160(1)
$Si -$	4 Fe	2,322(1)
	Si	2,462(3)
	4 $R$	3,027(1)
	$R$	3,733(2)

$R = 0,767(5)\text{Y} + 0,233(5)\text{Yb}$

Кристалічна структура та координаційні поліедри атомів у структурі сполуки  $\text{Y}_{0,76}\text{Yb}_{0,24}\text{Fe}_2\text{Si}_2$  зображено на рис. 2. Різні за розмірами атоми у структурі характеризуються різними значеннями координаційних чисел – 22 (атоми  $R$ ), 12 (Fe), 10 (Si). Координаційний многогранник (KM) найбільших атомів  $R$  є 22-вершинник  $[\text{RR}4\text{Fe}8\text{Si}10]$  з 12 чотирикутними та 24 трикутними гранями. KM атомів Fe – деформований кубооктаедр  $[\text{Fe}R4\text{Fe}4\text{Si}4]$ .

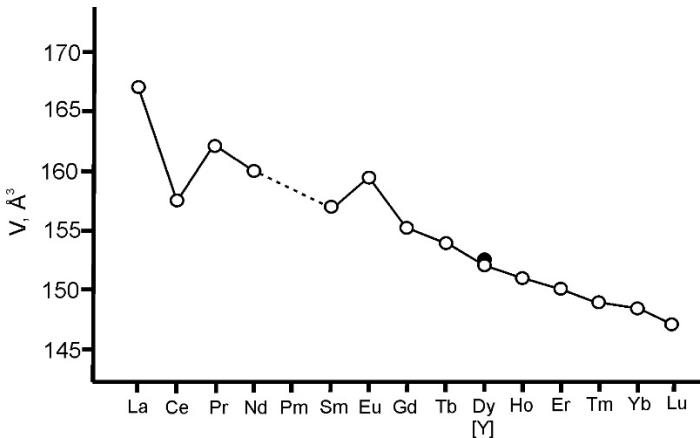
Найближчі сусіди атомів Si – 4 $R$  та 4Fe – утворюють тетрагональну антипризму, квадратна грань якої утворена чотирма атомами  $R$ , центрована атомом Si. Інша грань утворена чотирма атомами Fe, яка також центрована атомом  $R$ . Разом вони формують десятивершинник складу  $[\text{Si}R4\text{Fe}4\text{Si}R]$ .

Міжатомні віддалі у структурі  $\text{Y}_{0,76}\text{Yb}_{0,24}\text{Fe}_2\text{Si}_2$ , за винятком Fe–Si, є більшими від суми металічних радіусів відповідних атомів ( $r\text{Y} = 1,7 \text{\AA}$ ,  $r\text{Yb} = 1,76 \text{\AA}$ ,  $r\text{Fe} = 1,26 \text{\AA}$ ,  $r\text{Si} = 1,17 \text{\AA}$ ). Відстані Fe–Si становлять 2,322(1)  $\text{\AA}$  і зменшуються (приблизно на 4%) порівняно з сумою атомних радіусів Fe та Si ( $1,26 + 1,17 = 2,43 \text{\AA}$ ), що свідчить про суттєву взаємодію між Fe і Si у структурі.



**Рис. 2.** Кристалічна структура та координаційні поліедри атомів у кристалічній структурі сполуки  $Y_{0,76}Yb_{0,24}Fe_2Si_2$ . Атоми відповідно виділені:  $R$  – червоним;  $Fe$  – зеленим;  $Si$  – голубим кольорами.

**Fig. 2.** The crystal structure of the  $Y_{0,76}Yb_{0,24}Fe_2Si_2$  and the coordination polyhedra of the atoms.  $R$  – red spheres;  $Fe$  – green spheres;  $Si$  – blue spheres.



**Рис. 3.** Зміна об'єму елементарної комірки залежно від  $R$  для ізоструктурних сполук ряду  $RFe_2Si_2$  наведена за даними [5, 8, 10, 23, 24]. Об'єм елементарної комірки для  $YFe_2Si_2$  [5] на графіку позначено затемненим колом.

**Fig. 3.** Unit cell volume change for  $RFe_2Si_2$  for  $R = Y, La-Lu$  [5, 8, 10, 23, 24]. Unit cell volume for  $YFe_2Si_2$  [5] is highlighted with a gray circle.

Як видно з рис. 3, для ряду  $RFe_2Si_2$  об'єм елементарних комірок майже не відхиляється від лінійної залежності об'єму елементарної комірки від типу РЗМ, що свідчить про їхній подібний ступінь окиснення.

Заміщення близько 1/4 атомів Y на атоми Yb незначно вплинуло на зміну об'єму елементарної комірки  $YFe_2Si_2$ , що свідчить про переважаючий ступінь окиснення атомів  $Yb^{3+}$ , радіус якого  $r_{Yb^{3+}}=1,01 \text{ \AA}$  близький до величини радіусу йона  $Y^{3+}$  ( $r_{Y^{3+}}=1,04 \text{ \AA}$ ) [25]. Негативні відхилення від лінійної залежності для  $CeFe_2Si_2$  і позитивні для  $EuFe_2Si_2$  свідчать про можливий ступінь окиснення атомів церію 4+ та атомів європію 2+ у цих сполуках.

### Висновки

Уперше проведено повне структурне дослідження монокристала сполуки  $Y_{0,76}Yb_{0,24}Fe_2Si_2$ , що належить до структурного типу  $CeGa_2Al_2$ , символ Пірсона  $tI10$ , просторова група  $I4/mmm$ , періоди елементарної комірки  $a = 3,911(1)$ ,  $c = 9,929(4) \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ ,  $R1 = 0,015$ ,  $wR2 = 0,036$  для 107 рефлексів з  $I_o > 2\sigma(I_o)$  та 10 уточнюваних параметрів. Координати атомів:  $2R$  у  $2a$  0 0 0;  $4Fe$  у  $4d$  0 1/2 1/4;  $4Si$  у  $4e$  0 0  $z$ ,  $z=0,3760(1)$ . Склад сполуки підтверджено результатами енергодисперсійної X-променевої спектроскопії.

Проведено кристалохімічний аналіз сполук РЗМ стехіометричного складу  $RFe_2Si_2$ . Заміщення близько 1/4 атомів Y на атоми Yb незначно вплинуло на зміну об'єму елементарної комірки внаслідок близькості радіусів йонів  $Y^{3+}$  та  $Yb^{3+}$ .

### Подяка

Робота виконана за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України та Simons Foundation (Award Number: 1290588).

Автори висловлюють подяку доктору В. Сметані (Університет Оргуса, Данія) за збір масиву інтенсивностей X-променевої дифракції монокристала.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Rieger W., Parthé E. Ternäre Erdalkali- und Seltene Erdmetall-Silicide und -Germanide mit  $ThCr_2Si_2$ -Struktur. *Monatsh. Chem.* 1969. Vol. 100. P. 444–454. <https://doi.org/10.1007/BF00904086>.
2. Zarechnyuk O.S., Kripyakevich P.I., Gladyshevsky E.I. Ternary intermetallic compounds with the superstructure to the  $BaAl_4$  type. *Kristallografiya.* 1964. Vol. 9. P. 835–838 (in Russian).
3. Ban Z., Sikirica M. The crystal structure of ternary silicides  $ThM_2Si_2$  ( $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$  and  $Cu$ ). *Acta Crystallogr.* 1965. Vol. 18. P. 594–599. <https://doi.org/10.1107/S0365110X6500141X>.
4. Andress K.R., Alberti E. X-ray investigation of Aluminum–Barium alloys. *Z. Metallkd.* 1935. Vol. 27. P. 126–128. <https://doi.org/10.1515/ijmr-1935-271-1243>.
5. Rossi D., Marazza R., Ferro R. Lattice parameters of some  $ThCu_2Si_2$ -type phases in ternary alloys of rare earths with cobalt (or iron) and silicon (or germanium). *J. Less-Common Met.* 1978. Vol. 58. P. 203–207. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90201-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90201-1).
6. Bodak O.I., Gladyshevskii E.I., Yarovets V.I., Davydov V.M., Il'chuk T.V. The systems (Y, Gd)–Fe–Si. *Izv. AN USSR. Inorg. Mater.* 1978. Vol. 14. P. 366–369 (in Russian).

7. *Umarji A.M., Noakes D.R., Viccaro P.J., Shenoy G.K., Aldred A.T., Niarchos D.* Magnetic properties of  $REFe_2Si_2$  compounds. *J. Magn. Magn. Mat.* 1983. Vol. 36. P. 61–65. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(83\)91044-2](https://doi.org/10.1016/0304-8853(83)91044-2).
8. *Noakes D.R., Umarji A.M., Shenoy G.K.* Mössbauer studies of  $REFe_2Si_2$  (RE = Gd–Lu) compounds. *J. Magn. Magn. Mater.* 1983. Vol. 39. P. 309–316. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(83\)90091-4](https://doi.org/10.1016/0304-8853(83)90091-4).
9. *Pearson W. B., Villars P.* Analysis of the unit cell dimensions of phases with the  $BaAl_4$  ( $ThCr_2Si_2$ ) structure I: Rare earth phases of manganese, iron, cobalt, nickel or copper with silicon or germanium. *J. Less Comm. Met.* 1984. Vol. 97. P. 119–132. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90015-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90015-8).
10. *Bara J.J., Hrynkiewicz H.U., Miloš A., Szytula A.* Investigation of the crystal properties of  $RFe_2Si_2$  and  $RFe_2Ge_2$  by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *J. Less-Common Met.* 1990. Vol. 161. P. 185–192. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90026-G](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90026-G).
11. *Goto R., Noguchi S., Ishida T.* Superconductivity in ternary iron silicide  $YFe_{2-x}Si_2$  single crystal. *Physica C.* 2010. Vol. 470. P. S404–S405. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2010.01.025>.
12. *Babizhetskyy V., Kotur B.* Non-stoichiometry of  $GdFe_2Si_2$ : a single crystal study. *Proc. Shevchenko Sci. Soc.* 2021. Vol. LXVI. P. 107–116. <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2021.66.107>.
13. *Pikul A. P., Samsel-Czeka M., Chajewski G., Romanova T., Hackemer A., Gorzelniak R., Wisniewski P., Kaczorowski D.* Search for unconventional superconductors among the  $YTE_2Si_2$  compounds (TE = Cr, Co, Ni, Rh, Pd, Pt). *J. Phys.: Condens. Matter.* 2017. Vol. 29. 195602 (11 pp). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa6832>.
14. *Felner I., Bing Lv., Chu C. W.* Magnetic and structural relationship of  $RFe_2Si_2$  and  $R(Fe_{1-x}M_x)_2Si_2$  ( $x=0-1$ ) system (R=La, Y and Lu, M=Ni, Mn and Cu). *J. Phys.: Condens. Matter.* 2014. Vol. 26. 476002 (11 pp). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/47/476002>.
15. *Ijjaali I., Venturini G., Malaman B.* Evidence of a magnetic moment on the transition metal sublattice in  $RFe_{2-x}Cr_xSi_2$  compounds (R = Y, La, Nd, Tb;  $0.25 \leq x \leq 1.75$ ) *J. Alloys Compd.* 1998. Vol. 279. P. 102–109. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00659-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00659-8).
16. *Felner I., Mayer I., Grill A., Schieber M.* Magnetic ordering in rare earth iron silicides and germanides of the  $RFe_2X_2$  type. *Solid State Commun.* 1975. Vol. 16. P. 1005–1009. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(75\)90640-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(75)90640-7).
17. *Braun H. F.* Superconductivity in ternary rare earth-transition metal silicides: A critical review. *J. Less Common Met.* 1984. Vol. 100. P. 105–124. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90057-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90057-2).
18. *Felner I., Bing Lv., Zhao K., Chu C. W.* High-pressure resistivity of  $YFe_2Si_2$  and magnetic studies of  $Y_{1-y}Ho_yFe_2Si_2$  and  $YFe_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$  systems. *J. Supercond. Nov. Magn.* 2015. Vol. 28. P. 1207–1216. <https://doi.org/10.1007/S10948-015-3011-Z>.
19. *Akselrud L., Grin Y.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Crystallogr.* 2014. Vol. 47. P. 803–805. <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>.
20. *Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Casciarano 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. (<https://doi.org/10.1107/S0021889898007717>).
21. *Sheldrick G.M.* SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. A.* 2015. Vol. 71. P. 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
22. *Farrugia L. J.* WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography (WinGX, Version 1.64.05), *J. Appl. Crystallogr.* 1999. Vol. 32. 837–838. <https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>.



23. Mayer I., Felner I. Europium silicides and germanides of the  $\text{EuM}_2\text{X}_2$  type. Crystal structure and the valence states of europium. *J. Phys. Chem. Solids*. 1977. Vol. 38. P. 1031–1034. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(77\)90206-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(77)90206-2)
24. Bardin O.I., Dashkevych M., Belan B.D., Manyako M.B., Koval L.B., Gladyshevskii R.E. Interaction of components in the Tm–Fe–Si system at 800 °C. *Ukr. Chem. J.* 2011. Vol. 77(7). P. 7–15.
25. Holleman A.F. in: E. Wiberg, N. Wiberg (Eds.), *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin-New York, 1995. P. 1838–1840.

## SUMMARY

*Volodymyr BABIZHETSKYY<sup>1</sup>, Oksana MYAKUSH<sup>2</sup>, Anatoliy ZELINSKIY<sup>1</sup>*

### CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPOUND $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Fe}_2\text{Si}_2$ $x=0.24$ : SINGLE CRYSTAL INVESTIGATION

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: volodymyr.babizhetskyy@lnu.edu.ua*

<sup>2</sup>*National University of Forest and Wood Technology of Ukraine,  
Chuprynyky Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine*

For the first time, the complete single-crystal structure study of the compound  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Fe}_2\text{Si}_2$   $x=0.24$  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  $a = 3.911(1)$ ,  $c = 9.929(4)$  Å,  $Z = 2$ . The compound was prepared by arc-melting of the initial elements with a purity of not less than 99.9 % under argon followed by annealing in silica tubes at 870 K for 1400 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 was obtained at a temperature of 300(2) K using a 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),  $R1 = 0.015$ ,  $wR2 = 0.036$  for 107 unique reflections with  $I_o > 2\sigma(I_o)$  and 10 refined parameters. Coordinates of atoms are the following: 2R at  $2a\ 0\ 0\ 0$ ; 4Fe at  $4d\ 0\ 1/2\ 1/4$ ; 4Si at  $4e\ 0\ 0\ z$ ,  $z=0.3760(1)$ ,  $R = 0.767(5)\text{Y} + 0.233(5)\text{Yb}$ . The coordination numbers of R, Fe, and Si atoms are 20, 12, and 10, respectively. The interatomic distances, except Fe–Si, are longer than the sum of the metallic radii of the corresponding atoms. Fe–Si distances (2.322(1) Å) are smaller than the sum of the radii of these atoms (2.43 Å) and indicate a significant interaction between Fe and Si in the structure. Currently known  $\text{RFe}_2\text{Si}_2$  ( $R=\text{Y}$ ,  $\text{Yb}$ ) are members of complete series of compounds  $\text{RFe}_2\text{Si}_2$  ( $R=\text{rare earths}$ ) isotypic with  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$ . A partial substitution Y by Yb does not change the crystal structure as well a cell volume of  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Fe}_2\text{Si}_2$   $x=0.24$ .

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

Стаття надійшла: 22.07.2024.  
Після доопрацювання: 25.08.2024.  
Прийнята до друку: 04.10.2024.