

УДК 669.851.86'24:537.312:537.611

О. Бодак<sup>1</sup>, Ю. Гореленко<sup>1</sup>, В. Яровець<sup>2</sup>

## Кристалічна структура і деякі фізичні властивості сполук $RNi_5Si_3$ ( $R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) та твердого розчину $Y(Fe_xNi_{1-x})_5Si_3$

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

<sup>2</sup>Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

Встановлено структуру сполук  $DyNi_5Si_3$ ,  $LuNi_5Si_3$  і уточнено параметри атомів в  $DyNi_5Si_3$  за масивом дифрактометричних даних: просторова група  $Pnma$ ,  $a = 1,867(8)$ ,  $b = 0,3790(1)$ ,  $c = 0,6634(3)$  нм, позиції всіх атомів  $4(c): x \frac{1}{4} z$ : Dy – ( $x = 0,142(1)$ ,  $z = 0,882(4)$ ,  $B_{iso} = 1,00$ ); Ni(1) – (0,292(3), 0,673(7), 1,04); Ni(2) – (0,497(5), 0,359(7), 2,52); Ni(3) – (0,008(4), 0,633(6), –0,14); Ni(4) – (–0,112(3), 0,364(7), 2,63); Ni(5) – (0,298(3), 0,070(6), –0,09); Si(1) – (0,419(7), 0,099(6), 0,30); Si(2) – (0,236(6), 0,383(8), 1,54); Si(3) – (0,413(6), 0,635(9), 0,88), відповідно,  $R$ -фактор дорівнює 0,089. Періоди ґратки Браве для сполуки  $LuNi_5Si_3$ :  $a = 1,849(2)$ ,  $b = 0,3739(3)$ ,  $c = 0,6710(2)$  нм.

Залежності магнітної сприйнятливості від температури задовольняють закону Кюри-Вейса за винятком сполук  $YNi_5Si_3$  та  $LuNi_5Si_3$ . Ці обидві сполуки відносять до парамагнетиків Паулі. Ефективні магнітні моменти на формульну одиницю добре узгоджуються з теоретичними для йонів  $R^{3+}$  відповідного рідкісноземельного компоненту сполук. Результати досліджень  $\chi(H, T)$  вказують на відсутність магнітних моментів на атомах Ni. Негативні значення параметрів  $\theta_p$  вказують на можливість антиферомагнітного впорядкування в сполуках при низьких температурах. Характер залежності питомого електроопору сполук з Y, Gd, Tb від температури вказує на розсіяння зарядів внаслідок sf-взаємодії.

**Ключові слова:** кристалічна структура, магнітна сприйнятливість, питомий електроопір.

Структура сполук складу  $RNi_5Si_3$ , де  $R = Y, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb$ , вперше досліджена в роботах [1,2], окрім  $DyNi_5Si_3$  та  $LuNi_5Si_3$ . Всі вони належать до структурного типу  $YNi_5Si_3$  (просторова група  $Pnma$ ,  $Z = 4$ ). В системі Y-Fe-Si [2] не знайдено сполуки аналогічного складу  $YFe_5Si_3$ . Тому в цій роботі також досліджена можливість утворення твердого розчину Fe на основі сполуки  $YNi_5Si_3$ .

### I. Методика експерименту

Зразки виготовлялися з рідкісноземельних металів (вміст основного компонента 99,9%), карбонільного Fe (вміст Fe 99,99%), Ni електролітичного марки "H0" (вміст Ni 99,99%), Si марки "КДБ-3" (вміст Si 99,999%) плавкою в електродуговій печі з водяним охолодженням в захисній атмосфері високочистого аргону невитратним вольфрамовим електродом. Загальні втрати маси шихти при плавленні зразків не перевищували 0,5%. Сплави відпалювали в евакуйованих (0,1 Па) ампулах з кварцового скла при температурі 1070 К на протязі 800 годин. Мікроструктуру зразків вивчали на шліфах з допомогою металографічного мікроскопа

(збільшення  $\times 200 \div 300$ ). Дифрактограми усіх сполук знімали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2,0 (випромінювання  $FeK\alpha$ ,  $(\theta / 2\theta)$  – сканування,  $30^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$ ) з використанням кремнію в якості внутрішнього еталону. Магнітна сприйнятливості ( $\chi$ ) досліджена методом Фарадея в магнітних полях до 0,8 МА/м в області температур 83-1150 К. Залежність питомого електроопору ( $\rho$ ) від температури поміряна двохзондовим методом на зразках прямокутної форми при 77-400 К.

### II. Обговорення результатів

Параметри атомів кристалічної структури сполуки  $DyNi_5Si_3$  уточнено по 60-и спостережених і 30-и "нульових" (тобто таких, інтенсивності яких незначні) рефлексах дифрактограми з використанням пакету програм CSD [3]. Всі атоми займають позиції  $4(c): x \frac{1}{4} z$ : Dy – ( $x = 0,142(1)$ ,  $z = 0,882(4)$ ,  $B_{iso} = 1,00$ ); Ni(1) – (0,292(3), 0,673(7), 1,04); Ni(2) – (0,497(5), 0,359(7), 2,52); Ni(3) – (0,008(4), 0,633(6), –0,14); Ni(4) – (–0,112(3), 0,364(7), 2,63); Ni(5) – (0,298(3), 0,070(6), –0,09); Si(1) – (0,419(7), 0,099(6), 0,30); Si(2) – (0,236(6), 0,383(8), 1,54); Si(3) –

**Таблиця 1**

Міжатомні відстані ( $\delta$ ) і координаційні числа ( $KЧ$ ) атомів в структурі  $DyNi_5Si_3$

Центральний атом	Атоми координац. сфери	$\delta$ , нм	$KЧ$	Центральний атом	Атоми координац. сфери	$\delta$ , нм	$KЧ$	
1	2	3	4	5	6	7	8	
Dy	2Si(3)	0.273	18	Ni(1)	Si(2)	0.219	12	
	2Si(1)	0.291			Si(3)	0.227		
	2Si(2)	0.296			2Si(2)	0.241		
	2Ni(1)	0.297			3Ni(5)	0.263		
	Ni(3)	0.301			2Ni(4)	0.290		
	2Ni(5)	0.303			2Dy	0.297		
	Ni(1)	0.313			Dy	0.313		
	Ni(5)	0.316			Ni(2)	Si(1)		0.225
	3Ni(2)	0.322				Si(3)		0.241
2Dy	0.379	Ni(3)	2Ni(3)	0.242	12			
Ni(3)	Si(1)		0.226	2Si(3)		0.254		
	2Si(1)		0.234	Ni(4)		0.261		
	Si(3)		0.236	2Ni(2)		0.267		
	2Ni(2)		0.242	3Dy		0.322		
	2Ni(3)	0.260	Ni(4)	Si(2)	0.232			
Ni(4)	0.264	2Si(3)		0.247				
Dy	0.301	2Si(1)		0.253				
Ni(5)	Si(1)	0.227	12	Ni(2)	0.261	11		
	2Si(2)	0.235		Ni(3)	0.264			
	Si(2)	0.238		2Ni(5)	0.288			
	3Ni(1)	0.263		Dy	0.324			
	2Ni(4)	0.288		Dy	0.349			
	2Dy	0.302		Si(2)	Ni(1)		0.219	
Dy	0.316	Ni(4)	0.232					
Si(1)	Ni(2)	0.225	9	2Ni(5)	0.235	9		
	Ni(3)	0.226		Ni(5)	0.238			
	Ni(5)	0.227		2Ni(1)	0.241			
	2Ni(3)	0.234		2Dy	0.296			
	2Ni(4)	0.253		Si(3)	Ni(1)		0.227	
2Dy	0.291	Ni(3)	0.236					
			Ni(2)		0.242	9		
			2Ni(4)		0.247			
			2Ni(2)	0.254				
			2Dy	0.273				

(0,413(6), 0,635(9), 0,88), відповідно. R-фактор дорівнює 0,089. Міжатомні відстані наведено в табл. 1

Як показано в [1], кристалічна структура сполуки  $YNi_5Si_3$  може бути віднесена за систематикою П.І. Крип'якевича до класу із тригонально-призматичною координацією атомів меншого розміру. Координаційні многогранники (KM) атомів Ni – переважно деформовані кубооктаедри. В структурі  $DyNi_5Si_3$  координаційні числа ( $KЧ$ ) для атомів Ni(3) та Ni(4) потребують корекції в бік їх зменшення з 12 і 15-и (порівняно із тим, як це наведено в [1]) до 10 та 11-и, відповідно. Це впливає з того, що деякі міжатомні відстані  $\delta Ni-Ni$  більші ніж на 10% за теоретичні ( $2r_{Ni-Ni} = 0,2492$  нм) (див. Табл. 1). Визначення KM і  $KЧ$  за методикою, описаною в [4], також підтверджує такий висновок.

Середнє значення міжатомних відстаней  $\delta Ni-Si = 0,238$  нм, що на 1,6 % менше за теоретичне значення  $r_{Ni} + r_{Si}$  (де розмір атома Si,  $r_{Si} = 0,1173$  нм [6]). Середні значення міжатомних відстаней  $\delta Ni-Ni$  у KM атомів Ni збільшені порівняно із  $2r_{Ni}$  в межах 2,8 ÷ 10%. Безпосередні контакти атомів Si-Si в структурі  $DyNi_5Si_3$  відсутні. Порівняння середніх значень міжатомних відстаней  $\delta Ni-Si$  і  $\delta Ni-Ni$  в структурах складу  $YNi_2Si_2$ ,  $Y_2Ni_3Si_5$  та  $YNiSi_3$  [5] (які мають більший вміст Si) з одного боку, та  $DyNi_5Si_3$ , з іншого, показує, що в структурі  $DyNi_5Si_3$  скорочення відстаней  $\delta Ni-Si$  менше, ніж в інших означених сполуках. Середні значення  $\delta Ni-Ni$  в усіх згаданих сполуках а також в  $DyNi_5Si_3$  дещо збільшені і змінюються в межах від 2,8 до 10%.

Таким чином, можна зробити висновок про зменшення ковалентної складової у зв'язках між

Таблиця 2.

Періоди ґратки та магнітні характеристики сполук  $RNi_5Si_3$  і деяких сплавів твердого розчину  $Y(Fe_xNi_{1-x})_5Si_3$ .

Склад	$a(\Delta a)$ , пм	$b(\Delta b)$ , пм	$c(\Delta c)$ , пм	$\mu_{\text{эф}}$ , $\mu_B$	$\Theta_p$ , К
$YNi_5Si_3$	1862(2)	377.9(5)	670.6(2)		
$GdNi_5Si_3$	1872(2)	380.8(3)	663.4(8)	7.99(4)	-22(2)
$TbNi_5Si_3$	1863(3)	378.9(3)	663.9(9)	9.73(5)	-8(2)
$DyNi_5Si_3$	1867(8)	379.0(1)	663.4(3)	10.69(5)	-27(5)
$HoNi_5Si_3$	1861(1)	378.4(4)	662.6(6)	10.63(5)	-2(5)
$ErNi_5Si_3$	1859(1)	376.4(3)	662.0(6)	9.56(7)	-24(1)
$TmNi_5Si_3$	1852(4)	375.3(1)	674.4(8)	7.61(5)	-13(8)
$YbNi_5Si_3$	1853(1)	374.4(3)	661.0(6)	4.55(4)	-38(1)
$LuNi_5Si_3$	1849(2)	373.9(3)	671.0(2)	-	-
$Y(Fe_{0.09}Ni_{0.91})_5Si_3$	1866(1)	377.4(2)	666.8(4)		
$Y(Fe_{0.18}Ni_{0.82})_5Si_3$	1857(6)	377.2(1)	669.1(2)		
$Y(Fe_{0.27}Ni_{0.73})_5Si_3$	1873(2)	377.1(5)	663.2(8)		

атомами Ni-Si у структурі  $DyNi_5Si_3$  порівняно із вказаними сполуками, які мають більший вміст Si. Водночас взаємодія між атомами Ni-Ni в усіх структурах подібна, а збільшення відстаней  $\delta Ni-Ni$  в них вказує на можливість зменшення обмінної взаємодії між атомами Ni.

Періоди ґраток всіх ізоструктурних сполук уточнялися за методом найменших квадратів (МНК) і наведені в табл. 2. Зміна періодів ґратки твердого розчину  $Y(Fe_xNi_{1-x})_5Si_3$  доволі незначна і не дозволяє використати їх для визначення межі області існування твердого розчину. Тому протяжність області гомогенності цього твердого розчину встановлено за допомогою аналізу дифрактограм та мікроструктур зразків. Визначено, що максимальний вміст Fe в твердому розчині  $Y(Fe_xNi_{1-x})_5Si_3$  становить  $\cong 16-17$  ат.% Fe, що відповідає складу

$Y(Fe_{1.35}Ni_{3.65})_5Si_3$ .

Залежності магнітної сприйнятливості від температури задовольняють закону Кюри-Вейса  $\chi(T) = C/(T-\theta_p)$  в усій дослідженій області температур за винятком сполук  $YNi_5Si_3$  та  $LuNi_5Si_3$ , питома сприйнятливості котрих становить  $0,51(1) \cdot 10^{-6}$  та  $0,41(1) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$  при 295 К, відповідно, не залежить від магнітного поля і мало залежить від температури. Ці обидві сполуки відносять до парамагнетиків Паулі. Ефективні магнітні моменти на формульну одиницю решти сполук розраховані МНК з  $\chi^{-1}(T)$  залежності і наведені в табл. 2. Їх значення добре узгоджуються з теоретичними для йонів  $R^{3+}$  відповідного рідкісноземельного компоненту сполук. Результати досліджень  $\chi(H, T)$  вказують на відсутність магнітних моментів на атомах Ni.

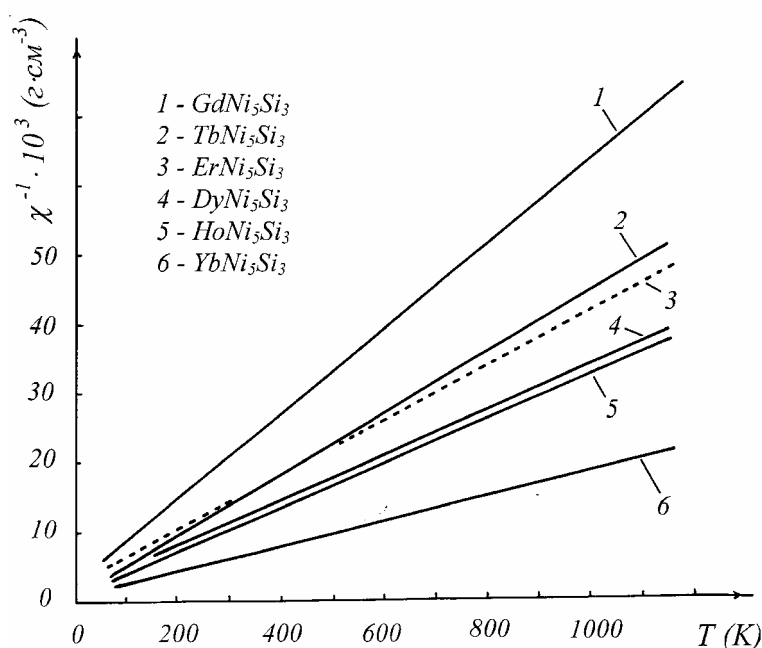
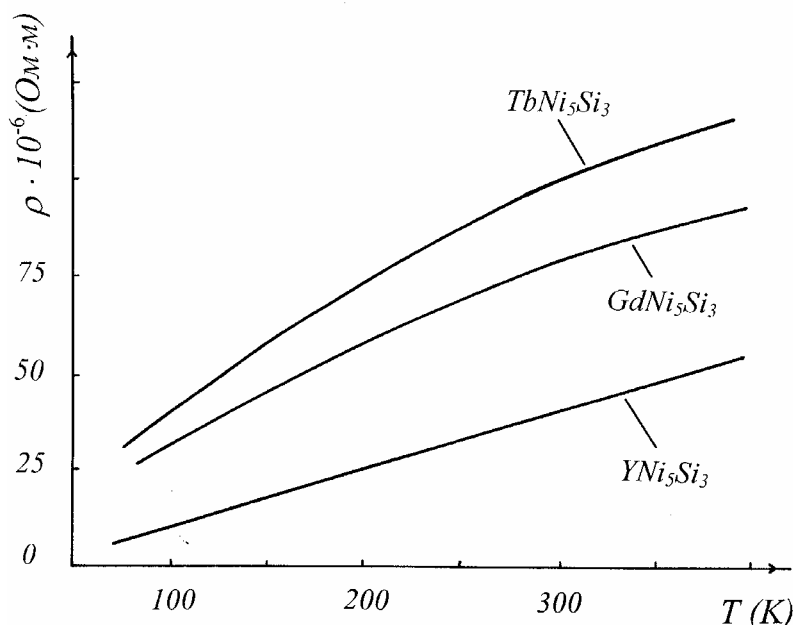


Рис. 1. Залежність оберненої питомої магнітної сприйнятливості від температури сполук  $RNi_5Si_3$ .



**Рис. 2.** Залежність питомого електроопору від температури сполук  $RNi_5Si_3$  де  $R = Y, Gd, Tb$ .

Негативні значення параметрів  $\theta\rho$  вказують на можливість антиферомагнітного впорядкування в сполуках при низьких температурах.

Питомий електроопір сполук з Y, Gd, Tb закономірно зростає зі збільшенням номера рідкісноземельного металу, що пояснюється появою додаткового механізму розсіяння носіїв заряду

внаслідок sf-взаємодії. На відміну від лінійної залежності  $\rho(T)$  для  $YNi_5Si_3$ , обумовленої суто фононними механізмами розсіяння, в сполуках з Gd та Tb спостерігається кривизна в залежності  $\rho(T)$ , ( $d^2\rho/dT^2 < 0$ ).

- [1] Аксельруд Л.Г., Яровець В.И., Бодак О.И., Ярмолюк Я.П., Гладышевский Е.И. Кристаллическая структура соединений  $YNi_5Si_3$  и  $UNi_5Si_3$ . // *Кристаллография*, **21**(2), сс. 383-386 (1976).
- [2] Яровець В.И. Исследование тройных систем иттрий - {железо, кобальт, никель} - кремний и родственных им, кристаллических структур и некоторых физических свойств тернарных соединений. Автореферат дисс. канд. хим. наук. Львов, 24с., (1978).
- [3] Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu., Fundamensky V.S., Pecharsky V.K. Universal Program Package for single Crystal and/or Powder Structure Data Treatment // *Collected abstracts of XII European Crystallographic Meeting*. Moscow, V.3, pp. 155, (1989).
- [4] Bruzzone G., Fornazini M.L., Merlo R. Rare-Earth intermediate phases with zinc // *J. Less-Common Metals.*, V.22, No3, P. 253-264, (1970).
- [5] О.И. Бодак, Ю.К. Гореленко, В.И. Яровець, Д.И. Щерба, Г.А. Мельник, Л.О. Добрянская, Р.В. Сколоздр. Кристаллическая структура и рентгеновские спектры соединений  $RM_2Si_2$ ,  $R_2M_3Si_5$  и  $RMSi_3$  (R- Sc, Y, Lu; M - переходный металл). // *Неорганические материалы.*, 35(4), сс. 448-455 (1999).
- [6] Е.И. Гладышевский, Ю.К. Гореленко, И.Д. Щерба, В.И. Яровець. Анализ межатомных расстояний переходный металл-кремний и типов химической связи в бинарных силицидах переходных металлов. // *Неорганические материалы.*, 31(1), сс. 63-66 (1995).

O. Bodak, Yu. Gorelenko, V. Yarovets

## Crystal Structure and Physical Properties of RNi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Compounds (R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) and Y(FexNi<sub>1-x</sub>)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Solid Solution

The crystal structure of DyNi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and LuNi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> was determined. The structural characteristics of DyNi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> compound are following: space group Pnma, lattice parameters  $a = 1,867(8)\text{nm}$ ,  $b = 3,790(1)\text{nm}$ ,  $c = 0,6634(3)\text{nm}$ ; all atoms distribute in 4 (c) ( $x \frac{1}{4} z$ ) positions: Dy – ( $x = 0,142(1)$ ,  $z = 0,882(4)$ , Biso = 1,00); Ni(1) - (0,292(3), 0,673(7), 1,04); Ni(2) – (0,497(5), 0,359(7), 2,52); Ni(3) – (0,008(4), 0,633(6), -0,14); Ni(4) – (0,112(3), 0,364(7), 2,63); Ni(5) – (0,298(3), 0,070(6), -0,09); Si(1) – (0,419(7), 0,099(6), 0,30); Si(2) – (0,236(6), 0,383(8), 1,54); Si(3) – (0,413(6), 0,635(9), 0,88), respectively. The reliability R-factor value of 0.089 was obtained. Bravais' space lattice parameters of LuNi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> compounds are  $a = 1,849(2)\text{nm}$ ,  $b = 0,3739(3)\text{nm}$ , and  $c = 0,6710(2)\text{nm}$ . The temperature dependencies of the magnetic susceptibility fit the Curie –Weiss law in 83 – 1150K temperature range except the YNi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and LuNi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> compounds which are related with Pauli paramagnets. The values of effective magnetic moments per formula unit are in good agreement with the calculated ones for the respective R<sup>+3</sup> ions. The magnetic measurements show the absence of any magnetic moments on Ni atoms. Negative value of the Weiss parameters suggests the antiferromagnetic ordering in the normal paramagnetic compounds at low temperatures. *sf* scattering mechanism is preferable in the resistivity vs temperature behavior of the compounds with Y, Gd and Tb.