

УДК 548.736.4+546.669:546.747:546.28

ВИЗНАЧЕННЯ СТРУКТУРИ ФАЗИ $\text{Lu}_5\text{Ni}_{0,09}\text{Si}_3$ МЕТОДОМ МОНОКРИСТАЛА

А. Гагор¹, Б. Белан², М. Маняко^{2*}, Р. Гладшевський²

¹ Інститут низьких температур та структурних досліджень ім. В. Тшебятковскі,
Польська Академія Наук,
Р. О. Вох, 1410, 50-950 Wrocław, Poland;

² Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: mykolamanyako40@gmail.com

Рентгенівським дифракційним методом монокристалу проведено дослідження структури фази $\text{Lu}_5\text{Ni}_{0,09}\text{Si}_3$. Масив експериментальних даних отримано на дифрактометрі KM4 CCD. Кристалічну структуру уточнено за допомогою програми SHELXL-97. Наявність нікелю в монокристалі підтверджено EDX аналізом. Структура фази $\text{Lu}_5\text{Ni}_{0,09}\text{Si}_3$ належить до типу Hf_5CuSn_3 (структура включення до типу Mn_5Si_3): просторова група $P6_3/mcm$; $a = 8,1823(5) \text{ \AA}$; $c = 6,1151(7) \text{ \AA}$; $V = 354,56(5) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; $R = 0,0232$; $wR = 0,0360$ для 163 незалежних рефлексів з $I > 2\sigma(I)$. З'ясовано, що в системі Lu–Ni–Si при 600°C , ймовірно, існує твердий розчин включення $\text{Lu}_5\text{Ni}_x\text{Si}_3$ незначної протяжності.

Ключові слова: кристалічна структура, Лютецій, Нікель, Силіцій.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.103>

1. Вступ

Подані результати є частиною систематичних досліджень взаємодії компонентів у системах R – T – Si (де R – рідкісноземельний метал; T – перехідний елемент). Систему Lu–Ni–Si не досліджено в повному концентраційному інтервалі; в літературі [1, 2] є інформація про існування дев'яти тернарних силіцидів, кристалічну структуру трьох з них визначено нами раніше [3]. Кристалографічні характеристики відомих тернарних сполук системи Lu–Ni–Si наведено в табл. 1.

У цій праці подано результати повного структурного дослідження монокристалу, попередньо наведені в [4].

2. Матеріали та методика експерименту

Придатний для дослідження монокристал був відібраний зі сплаву складу $\text{Lu}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{40}$. Сплав масою 1 г отримано шляхом сплавлення шихти з компактних металів чистотою $>99,9$ мас. % основного компонента в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Втрати після сплавлення зразка були відсутні. Гомогенізуючий відпал проводили впродовж одного місяця при 600°C . Хімічний склад вибраного кристала перевірено за допомогою скануючого електронного мікроскопа (FEINovaNanoSEM 230), оснащеного аналізатором EDS (EDAX GenesisXM4).

Перший етап монокристалного дослідження проведено з використанням методу Лауе (камера РКВ-86, проміння Мо К). Масив експериментальних дифракційних даних для подальшого дослідження отримано на дифрактометрі КМ4 CCD (проміння Мо К α). Структуру фази уточнено з використанням комплексу програм SHELXL-97 [11]. Рисунок проєкції елементарної комірки та координаційні многогранники атомів виконано за допомогою програми ATOMS [12], міжатомні віддалі розраховані за допомогою програми DIAMOND [13].

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики тернарних сполук у системі Lu–Ni–Si

Table 1

Crystallographic data of the ternary compounds in the system Lu–Ni–Si

Сполука	Стр. тип	СП	Пр. група	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	Літ.
LuNi ₁₀ Si ₂	Nd(Mn _{0,5} Fe _{0,5}) ₄ Fe ₈	<i>tI</i> 26	<i>I4/mmm</i>	8,164	–	4,650	[5]
LuNi ₅ Si ₃	YNi ₅ Si ₃	<i>oP</i> 36	<i>Pnma</i>	18,49	3,739	6,710	[6]
LuNi ₂ Si ₂	CeAl ₂ Ga ₂	<i>tI</i> 10	<i>I4/mmm</i>	3,905	–	9,495	[7]
LuNiSi ₃	SmNiGe ₃	<i>oS</i> 20	<i>Cmmm</i>	3,88279	20,8179	3,89111	[3]
Lu ₃ Ni ₆ Si ₂	Ce ₃ Ni ₆ Si ₂	<i>cI</i> 44	<i>Im-3m</i>	8,659	–	–	[8]
Lu ₂ Ni ₃ Si ₅	Lu ₂ Co ₃ Si ₅	<i>mS</i> 40	<i>C2/c</i>	11,032	11,942 $\beta=120,18^\circ$	5,919	[9]
LuNiSi ₂	CeNiSi ₂	<i>oS</i> 16	<i>Cmcm</i>	3,851	15,810	3,851	[10]
LuNiSi	TiNiSi	<i>oP</i> 12	<i>Pnma</i>	6,67857	4,09340	7,11618	[3]
LuNi _{0,61} Si _{1,39}	AlB ₂	<i>hP</i> 3	<i>P6/mmm</i>	3,94594	–	3,87276	[3]

3. Результати досліджень та їхнє обговорення

Кристалографічні характеристики фази Lu₅Ni_{0,09}Si₃ та деталі експерименту подано в табл. 2, координати, ізотропні та анізотропні параметри зміщення атомів – у табл. 3 та 4. Наявність нікелю у дослідженому монокристалі підтверджено за допомогою EDX аналізу (рис. 1). Структура фази Lu₅Ni_{0,09}Si₃ належить до структурного типу Hf₅CuSn₃, який є похідною включення до структурного типу Mn₅Si₃.

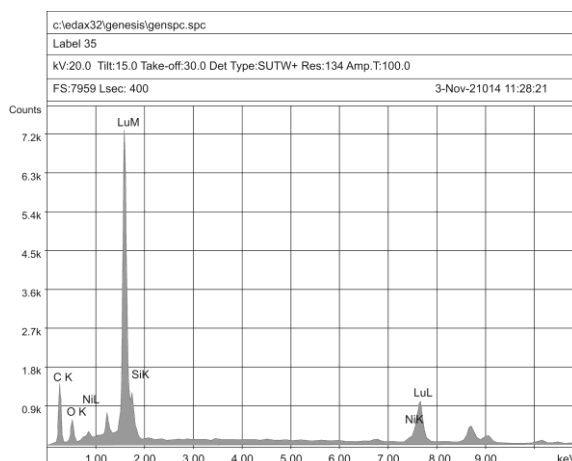


Рис. 1. Результати EDX-аналізу монокристала Lu₅Ni_{0,09}Si₃
Fig. 1. Results of EDX-analysis of the single crystal Lu₅Ni_{0,09}Si₃

Таблиця 2

Деталі експерименту та кристалографічні параметри фази Lu₅Ni_{0,09}Si₃

Table 2

Experimental details and crystallographic data for the Lu₅Ni_{0,09}Si₃ phase

Кристалографічні дані	Деталі експерименту	Уточнення
Пр. група <i>P6₃/mcm</i>	<i>T</i> = 293(2) К	15 параметрів
<i>a</i> = 8,1823(5), <i>c</i> = 6,1151(7) Å	3 603 помірні рефлекси	163 рефлекси з <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)
<i>V</i> = 354,56(5) Å ³	182 незалежні рефлекси	<i>R</i> = 0,0296 (0,0232)
<i>Z</i> = 2	<i>R</i> _{int} = 0,0632	<i>wR</i> = 0,0371 (0,0360)
<i>D</i> _x = 9,033 мг·м ⁻³	<i>θ</i> _{max} = 28,23°	<i>S</i> = 1,213
<i>μ</i> = 69,575 мм ⁻¹	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -8 ≤ <i>l</i> ≤ 7	Аналітична корекція абсорбції

Таблиця 3

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі фази Lu₅Ni_{0,09}Si₃

Table 3

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters for the Lu₅Ni_{0,09}Si₃ phase

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>G</i>	<i>U</i> _{екв} , Å ²
Lu1	6g	0,23765(7)	0	1/4	1	0,0085(2)
Lu2	4d	1/3	2/3	0	1	0,0083(2)
Ni1	2b	0	0	0	0,090(19)	0,04(2)
Si1	6g	0,6023(5)	0	1/4	1	0,0081(9)

Таблиця 4

Анізотропні параметри зміщення атомів у структурі фази Lu₅Ni_{0,09}Si₃

Table 4

Anisotropic displacement parameters for Lu₅Ni_{0,09}Si₃ phase

Атом	<i>U</i> ₁₁ , Å ²	<i>U</i> ₂₂ , Å ²	<i>U</i> ₃₃ , Å ²	<i>U</i> ₂₃ , Å ²	<i>U</i> ₁₃ , Å ²	<i>U</i> ₁₂ , Å ²
Lu1	0,0072(3)	0,0059(3)	0,0119(4)	0	0	0,00293(17)
Lu2	0,0105(3)	0,0105(3)	0,0040(4)	0	0	0,00526(14)
Ni1	0,02(2)	0,02(2)	0,07(5)	0	0	0,012(11)
Si1	0,0052(14)	0,0069(19)	0,013(2)	0	0	0,0035(10)

Проекцію структури елементарної комірки фази Lu₅Ni_{0,09}Si₃ вздовж напрямку [001] зображено на рис. 2. У табл. 5 наведено міжатомні віддалі, координаційні числа та координаційні многогранники атомів у структурі дослідженої фази.

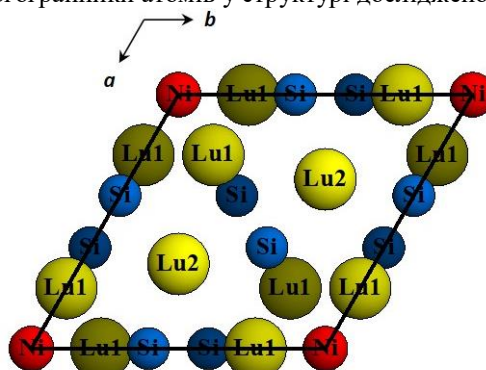


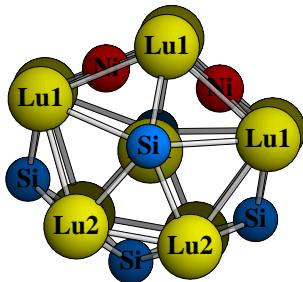
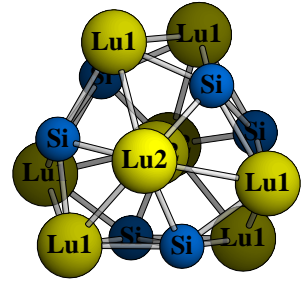
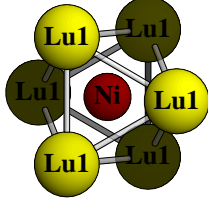
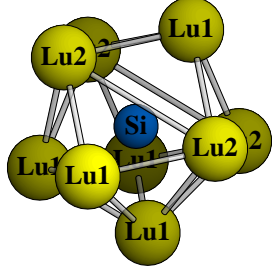
Рис. 2. Проекція елементарної комірки структури фази Lu₅Ni_{0,09}Si₃ вздовж [001]
Fig. 2. Projection of the unit cell of the structure of the Lu₅Ni_{0,09}Si₃ phase along [001]

Таблиця 5

Міжатомні віддалі, координаційні многогранники та координаційні числа атомів
у структурі фази $\text{Lu}_5\text{Ni}_{0.09}\text{Si}_3$

Table 5

Interatomic distances, coordination polyhedra and coordination numbers of the atoms
in the structure $\text{Lu}_5\text{Ni}_{0.09}\text{Si}_3$ phase

Атоми	δ , Å	КМ (КЧ)
Lu1	– 2 Ni1 – 2 Si1 – 1 Si1 – 2 Si1 – 2 Lu1 – 4 Lu2 – 4 Lu1	 [Ni ₁₂ Si ₁₅ Lu ₁₂ Lu ₂₄ Lu ₁₄] (17)
Lu2	– 6 Si1 – 2 Lu2 – 6 Lu1	 [Si ₁₆ Lu ₂ Lu ₁₆] (14)
Ni1	– 6 Lu1	 [Lu ₆] (6)
Si1	– 2 Lu1 – 4 Lu2 – 1 Lu1 – 2 Lu1	 [Lu ₁₂ Lu ₂₄ Lu ₁₃] (9)

Бінарна сполука Lu_5Si_3 , яка існує в системі Lu–Si [2], кристалізується в структурному типі Mn_5Si_3 [14]. Згідно з систематикою П. Крип'якевича [15], цей структурний тип належить до класу інтерметалічних сполук, які характеризуються октаедричними пустотами, що утворені атомами мангану, центри яких описано координатами 0 0 0 правильної системи точок $2b$ просторової групи $P6_3/mcm$. При додаванні нікелю до сполуки Lu_5Si_3 його атоми займають ці пустоти, внаслідок чого відбувається перехід від структурного типу Mn_5Si_3 до типу Hf_5CuSn_3 (просторова група $P6_3/mcm$) [16]. Параметри елементарної комірки фази $\text{Lu}_5\text{Ni}_{0,09}\text{Si}_3$ є дещо менші від параметрів для бінарної сполуки Lu_5Si_3 ($a = 8,200$, $c = 6,142$ Å). Результати уточнення кристалічної структури фази $\text{Lu}_5\text{Ni}_{0,09}\text{Si}_3$ добре узгоджуються з [17], де підтверджено, що октаедричні пустоти у структурі типу Mn_5Si_3 можуть заповнюватись не тільки атомами p -елемента, але й атомами Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru та Ag. Отже, на основі рентгеноструктурного дослідження монокристала фази $\text{Lu}_5\text{Ni}_{0,09}\text{Si}_3$, встановлено, що, ймовірно, в системі Lu–Ni–Si при 600°C існує твердий розчин включення $\text{Lu}_5\text{Ni}_x\text{Si}_3$ незначної протяжності.

Із систем R–Ni–Si, де R – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи, в повному концентраційному інтервалі досліджено системи лише з Y при 600°C [18], Gd при 600°C [18] та Dy при 800°C [19]. Автори цих праць також з'ясували, що на основі бінарних сполук зі структурою типу Mn_5Si_3 існують тверді розчини включення нікелю до 5 та 8 ат. % для ітрію та гадолінію, а сполука Dy_5Si_3 не утворює подібного твердого розчину.

1. Villars P., Cenzual K. (Eds.), Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2013/14, ASM International, Materials Park (OH), 2013.
2. Villars P., Cenzual K., Gladyshevskii R. (Eds.), Handbook of Inorganic Substances 2014, De Gruyter. Berlin, 2017. 1955 p.
3. Belan B., Tokaychuk Ya., Manyako M., Gladyshevskii R. New ternary phases in the Lu–Ni–Si system // Chem. Met. Alloys. 2013. Vol. 6. No. 3/4. P. 209–213.
4. Gagor A., Belan B., Manyako M., Gladyshevskii R. Single-crystal investigation of the $\text{Lu}_5\text{Ni}_x\text{Si}_3$ phase // Coll. Abstr. XIII Int. Conf. on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. Lviv, 25–29 September 2016. P. 103.
5. Yarovets V. I. Crystal structure and magnetical properties of the $\text{RNi}_{10}\text{Si}_2$ ternary compounds // Coll. Abstr. III All-Union Conf. on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. Lviv, 4–6 Oktober 1978. P. 124 (in Russian).
6. Bodak O. I., Gorelenko Yu. K., Yarovets V. I. Crystal structure and some physical properties of the RNi_5Si_3 (R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) compounds and solid solution $\text{Y}(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_5\text{Si}_3$ // Fiz. Khim. Tverd. Tila. 2003. Vol. 4. No. 1. P. 141–145 (in Ukrainian).
7. Bodak O. I., Gladyshevskii E. I., Krypyakevych P. I. Crystal structure of the CeNi_2Si_2 compound and isostructural compounds in the related systems // Inorg. Mater. 1966. Vol. 2, No. 12. P. 2151–2155 (in Russian).
8. Gladyshevskii E. I., Krypyakevych P. I., Bodak O. I. Die Kristallstruktur von $\text{Ce}_3\text{Ni}_6\text{Si}_2$ und verwandten Verbindungen // Z. Anorg. Allg. Chem. 1966. Bd. 344. Heft 1–2. S. 95–101.

9. *Mazumdar C., Ghosh K., Ramakrishnan S., Nagarajan R., Gupta L. C., Chandra G., Padalia B. D., Vijayaraghavan P. R.* Superconductivity in the ternary nickel silicide $\text{Lu}_2\text{Ni}_3\text{Si}_5$ // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50, Iss. 18. P. 13879(R)–13882(R).
10. *Bodak O. I., Gladyshevskii E. I.* Crystal structure of the CeNiSi_2 compound and related compounds // *Sov. Phys. Crystallogr.* 1970. Vol. 14, No. 6. P. 859–862 (in Russian).
11. *Sheldrick G. M.* Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. C.* 2015. Vol. 71. P. 3–8. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
12. *Dowty E.* ATOMS – A Computer Program for Displaying Atomic Structures, Kingsport, TN, USA, 1999.
13. *Pennington W.T.* DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System // *J. Appl. Cryst.* 1999. Vol. 32, Pt. 5. P. 1028–1029.
14. *Aronson B.* A note on the compositions and crystal structures of MnB_2 , Mn_3Si , Mn_5Si_3 and FeSi_2 // *Acta Chem. Scand.* 1960. Vol. 14. P. 1414–1418.
15. *Krypyakevich P. I.* Structure types of the intermetallic compounds: [monograph]. Moscow: Nauka, 1977. 288 p. (in Russian).
16. *Parthé E. Gelato L., Chabot B., Penzo M., Cenzual K., Gladyshevskii R.* TYPPIX. Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types // Heidelberg: Springer-Verlag, 1993. Vol. 1–4. 1596 p.
17. *Guloy A. M., Corbett J. D.* Exploration of the interstitial derivatives of La_5Pb_3 (Mn_3Si_3 -type) // *J. Solid State Chem.* 1994. Vol. 109. P. 352–358.
18. *Bodak O. I., Gladyshevskii E. I.* Rare-Earth-Containing Ternary Systems, Lvov: Vyshcha Shkola, 1985, 328 p. (in Russian).
19. *Yuan F., Mozharivskij Y., Morozkin A. V., Knotko A. V., Yapaskurt V. O., Pani M., Provino A., Manfrinetti P.* The Dy–Ni–Si system as a representative of the rare earth–Ni–Si family: Its isothermal section and new rare-earth nickel silicides // *J. Solid State Chem.* 2014. 219. P. 247–258. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2014.07.030>

SINGLE-CRYSTAL INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF $\text{Lu}_5\text{Ni}_{0.09}\text{Si}_3$

A. Gagor¹, B. Belan², M. Manyako^{2*}, and R. Gladyshevskii²

¹ *Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
P. O. Box, 1410, 50-950 Wrocław, Poland;*

² *Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: mykolamanyako40@gmail.coms*

During an investigation of the Lu–Ni–Si system, a single crystal could be isolated from an alloy of composition $\text{Lu}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Si}_4$. The alloy had been synthesized by arc melting under an argon atmosphere and then annealed at 600°C (1 month). X-ray diffraction data were collected on a diffractometer KM4-CCD operating in kappa geometry, using Mo $K\alpha$ radiation. The structure was refined by the full-matrix least-squares method on F^2 using SHELXL.

The crystallographic data (space group $P6_3/mcm$, $a = 8.1823(5)$, $c = 6.1151(7)$ Å, $V = 354.56(5)$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 9.033$ Mg·m⁻³, $\mu = 69.575$ mm⁻¹) indicate that the structure is a filled-up derivative of the Mn₅Si₃ structure type (Hf₅CuSn₃ type) (parameters for the data collection: $T = 293(2)$ K, 3603 measured reflections, 182 independent reflections, $R_{\text{int}} = 0.0632$, $-10 \leq h \leq 10$, $-10 \leq k \leq 8$, $-8 \leq l \leq 7$, and refinement: 15 parameters, 163 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $R = 0.0232$, $wR = 0.0360$, $S = 1.213$, analytical absorption correction). The refined positional coordinates and displacement parameters are the following: Lu1 in $6g$ 0.23765(7) 0 1/4, $U_{\text{eq}} = 0.0085(2)$ Å²; Lu2 in $4d$ 1/3 2/3 0, $U_{\text{eq}} = 0.0083(2)$ Å²; Ni in $2b$ 0 0 0, $U_{\text{eq}} = 0.04(2)$ Å², occ. 0.090(19); Si in $6g$ 0.6023(5) 0 1/4, $U_{\text{eq}} = 0.0081(9)$ Å². The nickel content was confirmed by EDX analysis.

Among the systems R -Ni-Si, where R is a rare-earth metal of the yttrium subgroup, only the systems with Y (isothermal section at 600°C), Gd (600°C), and Dy (800°C) have been investigated in the whole concentration range. Interstitial solid solutions with up to 5 and 8 at. % Ni, based on the binary compounds with Mn₅Si₃-type structure, have been reported for yttrium and gadolinium, whereas the compound with dysprosium does not dissolve significant amounts of nickel.

Keywords: crystal structure, lutetium, nickel, silicium.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2018

Прийнята до друку 23.01.2019