

УДК 548.736

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОННО-ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУКИ DyNi_5Si_3

Б. Белан¹, А. Гагор², М. Маняко¹, Б. Кужель¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: mykola.manyako@gmail.com;

²Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
P. O. Box 1410, 50–950 Wrocław, 2, Poland

Рентгенівським методом монокристалу проведено уточнення кристалографічних параметрів сполуки DyNi_5Si_3 (структурний тип YNi_5Si_3 , просторова група $R\bar{3}m$, символ Пірсона $oP36$, $a = 18,7013(7)$, $b = 3,7909(2)$, $c = 6,6362(2)$ Å, $R_1 = 0,0165$, $wR_2 = 0,0372$ для 545 відбить). Структура сполуки DyNi_5Si_3 належить до тригонально-призматичного класу, КМ атомів Si – тригональні призми $[\text{SiDy}_2\text{Ni}_4]$ з трьома додатковими атомами кремнію навпроти бокових граней. Координаційний многогранник атомів Dy – 20-вершинник складу $[\text{DyDy}_2\text{Ni}_{12}\text{Si}_6]$, КЧ атома Ni4 становить 15 і йому відповідає 15-вершинник складу $[\text{Ni}_4\text{Dy}_2\text{Ni}_8\text{Si}_5]$. Координаційні многогранники решти атомів Ni – деформовані кубооктаедри (КЧ = 12) складу $[\text{Dy}_3\text{Ni}_5\text{Si}_4]$ (атоми Ni1, 2, 5) та $[\text{DyNi}_7\text{Si}_4]$ (атом Ni3).

Досліджено її електричні властивості. Температурна залежність електроопору добре описується формулою Блоха–Грюнаїзена–Мотта з параметрами $\rho_0 \sim 5,6 \cdot 10^{-2}$ мкОм·м; $\Theta_D \sim 234,8$ К; $A \sim 2,2 \cdot 10^{-9}$ мкОм·м/К³.

Ключові слова: кристалічна структура, Диспрозій, Нікель, Силіцій, електричні властивості.

Автори [1], використовуючи рентгенівський метод порошку, визначили належність структури сполуки DyNi_5Si_3 до структурного типу YNi_5Si_3 [2] (просторова група $R\bar{3}m$, $a = 18,67(8)$, $b = 3,790(1)$, $c = 6,634(3)$ Å, $R=0,089$). Мета нашої праці – дослідити кристалічну структуру сполуки DyNi_5Si_3 методом монокристалу.

Монокристал, придатний для рентгенівського дослідження, був екстрагований з невідпаленого сплаву складу $\text{Dy}_{7,1}\text{Ni}_{64,3}\text{Si}_{28,6}$ масою 2 г, отриманого шляхом сплавлення шихти з компактних металів чистотою >99,9 % в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Втрати після сплавлення зразка були відсутні. Гомогенізуючий відпал проводили впродовж двох місяців при 800°C.

Поміри транспортних властивостей були проведені на полікристалічному зразку, атестованому на дифрактометрі ДРОН-2,0М (проміння $\text{FeK}\alpha$). Електричні властивості досліджені стандартним двохзондовим методом в області температур 11–310 К.

Перший етап рентгеноструктурного аналізу монокристалу (камера РКВ-86, проміння Mo K) вказав на належність структури сполуки до ромбічної сингонії з $T_1 \approx 3,80$, $T_2 \approx 6,64$, $T_3 \approx 18,8$ Å. Близькість отриманих періодів ґратки до наведених в літературі для сполуки складу DyNi_5Si_3 дала змогу припустити, що структура монокристалу також належить до структурного типу YNi_5Si_3 . Масив

експериментальних даних для подальшого дослідження отримано на дифрактометрі KM4 CCD. Структуру сполуки визначено за допомогою програми SHELXL-97 [3]. Кристалохімічні характеристики сполуки та деталі експерименту подано в табл. 1, координати, ізотропні та анізотропні параметри зміщення атомів – у табл. 2 та 3. У табл. 4 наведено міжатомні віддалі, розраховані до 4 Å за допомогою програми DIAMOND [4], та координаційні числа (КЧ) і координаційні многогранники (КМ) атомів. Структуру сполуки DyNi₅Si₃ та координаційні многогранники атомів зображено на рис. 1.

Таблиця 1

Структурні параметри тернарного силіциду DyNi₅Si₃

Структурний тип	YNi ₅ Si ₃
Символ Пірсона	<i>oP36</i>
Просторова група	<i>Pnma</i>
Параметри комірки <i>a, b, c, Å</i>	18,7013(7), 3,7909(2), 6,6362(2)
Об'єм комірки <i>V, Å³</i>	470,47(3)
Кількість формульних одиниць <i>Z</i>	4
Розрахована густина <i>D_x, г/см³</i>	7,628
Коефіцієнт адсорбції, см ⁻¹	35,862
Розмір кристала, мм ³	0,25×0,06×0,05
Випромінювання і довжина хвилі	Mo Kα; 0,71073
Кількість уточнюваних параметрів	56
Уточнення	<i>F²</i>
$\theta_{\min} - \theta_{\max}, ^\circ$	3,26–27,10
<i>h, k, l</i>	$-23 \leq h \leq 23; -3 \leq k \leq 3; -8 \leq l \leq 8$
Загальна кількість відбиттів	5281
Кількість незалежних відбиттів	591
Кількість відбиттів з $F_o > 4\text{sig}(F_o)$	545
Фактор достовірності <i>R₁</i> (<i>R₁</i> всі відбиття)	0,0165 (0,0196)
<i>wR₂</i> (<i>wR₂</i> всі відбиття)	0,0372 (0,0383)
<i>S</i> по <i>F²</i>	1,046

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки DyNi₅Si₃

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{екв}, Å²</i>
Dy	4c	0,143663(13)	1/4	0,87689(4)	0,00544(11)
Ni1	4c	0,30027(4)	1/4	0,68653(12)	0,00559(18)
Ni2	4c	0,49521(4)	1/4	0,36644(12)	0,00621(18)
Ni3	4c	0,01446(4)	1/4	0,61590(11)	0,00604(18)
Ni4	4c	0,11484(4)	1/4	0,35791(11)	0,00799(19)
Ni5	4c	0,29324(4)	1/4	0,06975(12)	0,00650(18)
Si1	4c	0,41414(8)	1/4	0,0837(2)	0,0062(3)
Si2	4c	0,23769(8)	1/4	0,3793(2)	0,0057(3)
Si3	4c	0,42521(8)	1/4	0,6541(3)	0,0060(3)

Таблиця 3

Анізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки DyNi₅Si₃

Атом	$U_{11}, \text{Å}^2$	$U_{22}, \text{Å}^2$	$U_{33}, \text{Å}^2$	$U_{23}, \text{Å}^2$	$U_{13}, \text{Å}^2$	$U_{12}, \text{Å}^2$
Dy	0,00483(16)	0,00546(17)	0,00602(17)	0,000	-0,00034(10)	0,000
Ni1	0,0050(4)	0,0064(4)	0,0054(4)	0,000	0,0003(3)	0,000
Ni2	0,0060(3)	0,0062(4)	0,0064(4)	0,000	0,0004(3)	0,000
Ni3	0,0057(3)	0,0065(4)	0,0060(4)	0,000	0,0004(3)	0,000
Ni4	0,0063(4)	0,0104(4)	0,0073(4)	0,000	0,0009(3)	0,000
Ni5	0,0061(4)	0,0081(4)	0,0054(4)	0,000	0,0002(3)	0,000
Si1	0,0051(7)	0,0063(8)	0,0071(8)	0,000	0,0013(6)	0,000
Si2	0,0051(7)	0,0054(8)	0,0065(8)	0,000	-0,0008(6)	0,000
Si3	0,0052(7)	0,0067(8)	0,0061(8)	0,000	-0,0012(6)	0,000

Таблиця 4

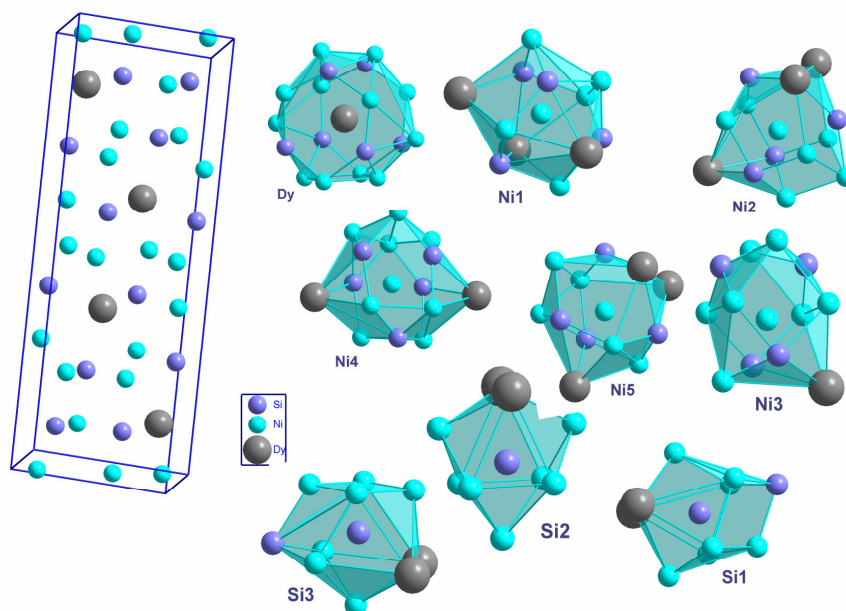
Координаційна сфера до 4 Å, координаційні числа (КЧ) та координаційні многогранники (КМ) атомів у структурі сполуки DyNi₅Si₃ *

Атом	Координаційна сфера до 4 Å						КЧ	КМ
Dy1	2 Si2	2,9183(12)	2 Si1	2,9235(11)	2 Si3	2,9387(14)	18	[Ni ₁₂ Si ₆]
	1 Ni3	2,9729(8)	2 Ni1	2,9857(6)	2 Ni5	3,0232(6)		
	1 Ni5	3,0762(8)	1 Ni1	3,1896(8)	2 Ni2	3,2160(6)		
	1 Ni4	3,2373(8)	1 Ni2	3,2571(8)	1 Ni4	3,4860(8)		
	1 Si2	3,7411(14)	1 Si2	3,7694(14)	2 Dy1	3,7909(2)		
Ni1	1 Si3	2,3464(17)	1 Si2	2,3509(16)	2 Si2	2,3944(10)	12	[Dy ₃ Ni ₅ Si ₄]
	1 Ni5	2,5465(11)	2 Ni5	2,6929(8)	2 Ni4	2,7215(8)		
	2 Dy1	2,9857(6)	1 Dy1	3,1896(8)	1 Si1	3,3885(16)		
	2 Ni1	3,7909(2)						
Ni2	1 Si3	2,3147(20)	1 Si1	2,4123(16)	2 Si3	2,4138(10)	13	[Dy ₃ Ni ₆ Si ₄]
	2 Ni3	2,5278(7)	2 Ni2	2,6014(8)	1 Ni4	2,6873(11)		
	2 Dy1	3,2160(6)	1 Ni3	3,2211(11)	1 Dy1	3,2571(8)		
	1 Ni3	3,4541(11)	2 Ni2	3,7909(2)	2 Si1	3,9230(14)		
Ni3	1 Si3	2,2618(19)	1 Si1	2,2966(16)	2 Si1	2,3284(10)	12	[DyNi ₇ Si ₄]
	2 Ni3	2,5003(7)	2 Ni2	2,5278(7)	1 Ni4	2,5407(10)		
	1 Dy1	2,9729(8)	2 Ni4	3,0773(8)	1 Ni2	3,2211(11)		
	1 Ni2	3,4541(11)	2 Si3	3,7759(18)	2 Ni3	3,7909(2)		
Ni4	1 Si2	2,3018(17)	2 Si3	2,4460(13)	2 Si1	2,4762(10)	15	[Dy ₂ Ni ₈ Si ₅]
	1 Ni3	2,5407(10)	1 Ni2	2,6873(11)	2 Ni1	2,7215(8)		
	2 Ni5	2,9196(8)	2 Ni3	3,0773(8)	1 Dy1	3,2373(8)		
	1 Dy1	3,4860(8)	1 Si1	3,7733(17)	2 Ni4	3,7909(2)		
	1 Ni5	3,8455(11)						
Ni5	1 Si1	2,2629(17)	1 Si2	2,3020(16)	2 Si2	2,3505(9)	12	[Dy ₃ Ni ₅ Si ₄]
	1 Ni1	2,5465(11)	2 Ni1	2,6929(8)	2 Ni4	2,9196(8)		
	2 Dy1	3,0232(6)	1 Dy1	3,0762(8)	1 Si3	3,7013(20)		
	2 Ni5	3,7909(2)	1 Ni1	3,8455(11)				
Si1	1 Ni5	2,2629(17)	1 Ni3	2,2966(16)	2 Ni3	2,3284(10)	10	[Dy ₂ Ni ₇ Si]
	1 Ni2	2,4123(16)	2 Ni4	2,4762(10)	1 Si3	2,8584(24)		
	2 Dy1	2,9235(11)	1 Ni1	3,3885(16)	2 Si2	3,6735(18)		
	1 Ni4	3,7733(17)	2 Si1	3,7909(2)	1 Si3	3,7909(24)		
	1 Si2	3,8389(21)	2 Si1	3,8910(18)	2 Ni2	3,9230(14)		
	2 Si3	3,9556(19)						

Закінчення табл. 4

Si2	1 Ni4	2,3018(17)	1 Ni5	2,3020(16)	2 Ni5	2,3505(9)	9	[Dy ₂ Ni ₇]
	1 Ni1	2,3509(16)	2 Ni1	2,3944(10)	2 Dy1	2,9183(12)		
	2 Si1	3,6735(18)	1 Dy1	3,7411(14)	1 Dy1	3,7694(14)		
	2 Si2	3,7909(2)	1 Si1	3,8389(21)	4 Si2	3,8490(16)		
	2 Si3	3,8868(19)	1 Si3	3,9527(22)				
Si3	1 Ni3	2,2618(19)	1 Ni2	2,3147(20)	1 Ni1	2,3464(17)	10	[Dy ₂ Ni ₇ Si]
	2 Ni2	2,4138(10)	2 Ni4	2,4460(13)	1 Si1	2,8584(24)		
	2 Dy1	2,9387(14)	1 Ni5	3,7013(20)	2 Ni3	3,7759(18)		
	2 Si3	3,7909(2)	1 Si1	3,7909(24)	2 Si2	3,8868(19)		
	2 Si3	3,9498(21)	1 Si2	3,9527(22)	2 Si1	3,9556(19)		

* Курсивом показано атоми, які не включені до складу координаційних многогранників.

Рис. 1. Елементарна комірка сполуки DyNi₅Si₃ та координаційні многогранники атомів

Згідно з [2] структура сполук RNi_5Si_3 належить до тригонально-призматичного класу [5], КМ атомів Si – тригональні призми $[SiR_2Ni_4]$ з трьома додатковими атомами кремнію навпроти бокових граней. Координаційний многогранник атомів R – 20-вершинник складу $[RR_2Ni_{12}Si_6]$, подібний до КМ атома Th в структурі Th_2Zn_{17} [6]. КЧ атома Ni4 становить 15 і йому відповідає 15-вершинник складу $[Ni^4R_2Ni_8Si_5]$, подібний до КМ атома Ti в структурі $TiNiSi$ [7]. Координаційні многогранники решти атомів Ni – деформовані кубооктаедри (КЧ = 12) складу $[R_3Ni_5Si_4]$ (атоми Ni1, 2, 5) та $[RNi_7Si_4]$ (атом Ni3). Результати праці [1] стосовно величин координаційних чисел та складу координаційних многогранників загалом збігаються з такими в праці [2], лише для атома Dy автори [1] наводять значення 18 (КМ $[DyDy_2Ni_{10}Si_6]$), а також для атомів Ni3 та Ni4 координаційні числа зменшені (10 та 11 проти 12 і 15; КМ $[Ni^3DyNi_5Si_4]$ та $[Ni^4R_2Ni_4Si_5]$). Згідно з результатами обох досліджень контакти Si–Si у c100 полуках зі структурою YNi_5Si_3 відсутні.

Результати нашої праці стосовно кількісного та якісного складу координаційних многогранників атомів у сполуці DyNi_5Si_3 відрізняються від результатів праць як [1], так і [2]. Враховуючи атомні радіуси елементів ($\text{Dy} - r_a = 1,775 \text{ \AA}$; $\text{Ni} - r_a = 1,24 \text{ \AA}$; $\text{Si} - r_a = 1,34 \text{ \AA}$) в координаційний многогранник атома Dy, ми не включили два однойменних атома на відстані $3,7909 \text{ \AA}$, оскільки на меншій віддалі знаходяться два атоми Si ($\delta = \sim 3,75 \text{ \AA}$; табл. 4) і КМ атома Dy описується формулою $[\text{Dy}^1\text{Ni}_{12}\text{Si}_6]$ (КЧ = 18). Координаційні многогранники атомів Ni аналогічні таким у праці [2], за винятком КМ атома Ni2, у склад якого входить ще один атом нікелю ($[\text{Ni}^2\text{Dy}_3\text{Ni}_6\text{Si}_4]$, КЧ = 13).

Основною відмінністю наших результатів порівняно з результатами [1] та [2] є наявність у структурі сполуки контактів між атомами Si1 та Si3. Віддаль між атомами Si1 та Si3 становить $2,858(2) \text{ \AA}$ і є меншою за віддаль між атомами Si1/Si3 та атомами Dy ($2,924(1)/2,939(1) \text{ \AA}$), які належать до складу тригональних призм $[\text{Dy}_2\text{Ni}_7]$ довкола атомів Si. Згідно з [1] та [2] простежується зворотна картина – віддалі між атомами Si становлять $3,080 \text{ \AA}$ [1] та $2,933 \text{ \AA}$ [2] і є більшими за $\delta_{\text{Dy-Si(Si3)}} = 2,91(2,73) \text{ \AA}$ (для DyNi_5Si_3 [1]) та $\delta_{\text{U-Si}} = 2,91 \text{ \AA}$ (для UNi_5Si_3 [2]).

Внаслідок цього координаційний многогранник у вигляді тригональної призми $[\text{Dy}_2\text{Ni}_7]$ з трьома додатковими атомами зберігається лише у атома Si2, а координаційні многогранники інших двох атомів Si описуються формулою $[\text{Dy}_2\text{Ni}_7\text{Si}]$ (тригональна призма з чотирма додатковими атомами).

Отриманий результат, очевидно, можна пояснити більш точними умовами експерименту ([1] – дифрактометричне дослідження методом порошку; [2] – дослідження монокристала фотометодом).

Результати рентгенівського дослідження полікристалічного зразка підтвердили існування сполуки DyNi_5Si_3 ($a = 18,676(3)$, $b = 3,7888(5)$, $c = 6,6260(9) \text{ \AA}$, $R_B = 0,1497$, $R_P = 0,0512$, $R_{WP} = 0,0701$).

На рис. 2 наведено температурну залежність питомого електроопору для сполуки DyNi_5Si_3 . Як бачимо з рисунка, температурна залежність питомого електроопору свідчить про металічний характер провідності за відносно невисоких абсолютних значень питомого електроопору дослідженого сплаву ($\rho_{290 \text{ K}} = 71,6 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$; $\rho_{290 \text{ K}} / \rho_{11 \text{ K}} = 71,6 \text{ мкОм}\cdot\text{см} / 5,57 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$). Незначна нелінійність температурної залежності питомого електроопору за вищих температур свідчить про те, що окрім розсіювання на фонах ґратки, існує додатковий механізм, який можна пояснити процесом розсіювання s - d провідних електронів перехідного металу. Апроксимувати цю температурну залежність, з незначною нелінійністю, можна за допомогою формули Блоха–Грюнаїзена–Мотта (Bloch–Grüneisen–Mott) [8]:

$$\rho(T) = \rho_0 + 4RT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} - AT^3,$$

де ρ_0 – температурно незалежна складова опору, що містить дві складові – розсіювання електронів провідності на дефектах кристалічної ґратки (залишковий опір) та розсіювання, що пов'язане зі спіновим розвпорядкуванням за наявності розвпорядкованих магнітних моментів.

Другий член формули описує розсіювання носіїв на фонах кристалічної ґратки, де R – температурно незалежна константа електрон-фононної взаємодії, Θ_D – температура Дебая.

Третій член формули описує процеси міжзонного розсіювання Моттівського типу.

Розрахунок отриманих експериментальних результатів за допомогою вищезгаданої формули дає такі параметри:

$$\rho_0 \sim 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ мкОм}\cdot\text{м}; \quad \Theta_D \sim 234,8 \text{ К}; \quad A \sim 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ мкОм}\cdot\text{м}/\text{К}^3.$$

В інтервалі температур 11–300 К особливості температурної залежності електроопору, що пов'язані з можливим фазовим переходом антиферомагнітного впорядкування в підґратці рідкісноземельного елемента, не простежувалися. Про таку можливість свідчить від'ємне значення парамагнітної температури Кюрі = –27 К [1].

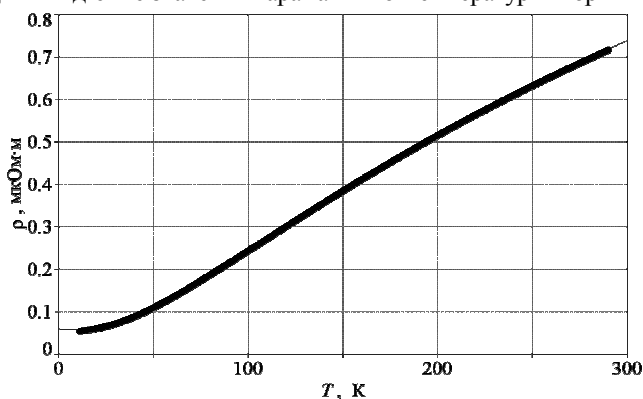


Рис. 2. Температурна залежність питомого електроопору для сполуки DyNi_5Si_3

1. Бодак О., Гореленко Ю., Яровець В. Кристалічна структура і деякі фізичні властивості сполук RNi_5Si_3 ($R = \text{Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$) та твердого розчину $\text{Y}(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_5\text{Si}_3$ // ФХТТ. 2003. Т. 4. С. 401–403.
2. Аксельруд Л. Г., Яровець В. И., Бодак О. И. и др. Кристаллическая структура соединений YNi_5Si_3 и UNi_5Si_3 // Кристаллография. 1976. Т. 21. № 2. С. 383–386.
3. Sheldrick G. M., A short history of *SHELX* // Acta Crystallogr. A64 (2008) 112–122.
4. Pennington W. T. *DIAMOND* – Visual Crystal Structure Information System // J. Appl. Cryst. 1999. Vol. 32. Pt. 5. P. 1028–1029.
5. Крипякевич П. И. Структурные типы интерметаллических соединений: [монография]. М.: Наука, 1977. 288 с.
6. Florio J. V., Baenziger N. C., Rundle R. E. Compounds of thorium with transition metals. II. Systems with iron, cobalt and nickel // Acta Crystallogr. 1956. Vol. 9. P. 367–372.
7. Shoemaker C. B., Shoemaker D. P. A ternary alloy with PbCl_2 -type structure: TiNiSi(E) // Acta Crystallogr. 1965. Vol. 18. P. 900–905.
8. Mott N. F., Jones H. The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Oxford: University Press, 1958.

**CRYSTAL STRUCTURE AND ELEKTRONIC-TRANSPORT PROPERTIES
OF THE COMPOUND DyNi₅Si₃****B. Belan¹, A. Gagor², M. Manyako¹, B. Kuzhel¹**

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: mykola.manyako@gmail.com;*

²*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
P. O. Box 1410, 50–950 Wrocław, 2, Poland*

Complete crystal structure refinement for the compound DyNi₅Si₃ was carried out by means of X-ray single crystal diffraction: structure type YNi₅Si₃, space group *Pnma*, Pearson symbol *oP36*, $a = 18.7013(7)$, $b = 3.7909(2)$, $c = 6.6362(2)$ Å, $R_1 = 0.0165$, $wR_2 = 0.0372$ for 565 reflections. The crystal structure of the compound DyNi₅Si₃ is characterized by trigonal-prismatic coordination of the Si atoms, which are at the centers of trigonal prisms of composition [Dy₂Ni₄] with three additional Si atoms at front of rectangular faces (coordination number 9). The coordination polyhedra of Dy atoms are 20-vertexes of composition [DyDy₂Ni₁₂Si₆]. Around Ni atoms two types of coordination polyhedra are observed: 15-vertexes [Dy₂Ni₈Si₅] (site Ni4) and deformed cubooctahedra (coordination number 12) of compositions [Dy₃Ni₅Si₄] (sites Ni1, Ni2, Ni5) and [DyNi₇Si₄] (site Ni3).

The electrical properties of the compound DyNi₅Si₃ were investigated. The temperature dependence of the electrical resistivity of this compound exhibits the description by the Bloch-Grüneisen (Bloch-Grüneisen-Mott) with following parameters: $\rho_0 \sim 5.6 \cdot 10^{-2}$ mΩ·m (мкОм·м); $\Theta_D \sim 234.8$ K; $A \sim 2.2 \cdot 10^{-9}$ mΩ·m/K³ (мкОм·м/K³).

Key words: crystal structure, Dysprosium, Nickel, Silicon, electrical properties.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016

Прийнята до друку 04.01.2017