

УДК 546.3; 548.4; 537.6

СИНТЕЗ ТА СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ СИСТЕМИ Cr–Ni–Si

Р.-І. Мартиняк, Н. Муць*, Л. Аксельруд, Р. Гладішевський

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

За результатами рентгенофазового аналізу литих зразків системи Cr–Ni–Si виявлено існування тернарної фази $Cr_{1,5}Ni_{2,5}Si$ з кубічною структурою типу Au_4Al (символ Пірсона $cP20$, просторова група $P2_13$) та проведено повне уточнення структури методом Рітвельда на основі дифракційних даних від полікристалічних зразків. Фази зі структурою типу Au_4Al , що є впорядкованою похідною заміщення структурного типу β -Mn, є перспективними для пошуку магнітних скирміонів.

Ключові слова: магнітні скирміони, структурний тип β -Mn та його похідні, система Cr–Ni–Si.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.076>

Магнітні скирміони – це велика перспектива застосування в технологіях збереження та відтворення інформації. Хоча стрімкий розвиток квантового матеріалознавства останніми роками призвів до накопичення знань та експериментальних даних про таку квазічастинку, скирміони й досі залишаються об'єктом зацікавлення науковців із цілого світу. Головний виклик, який “кидає” цей магнітний дефект експериментаторам, – простота нуклеації та оперування цими вихровими текстурами за кімнатної температури.

Мета нашої праці – пошук та синтез сполук, що кристалізуються в структурних типах, які мають гвинтові осі і є хіральними. Подібні системи характеризуються наявністю хіральних міжспінових взаємодій Дзялошинського-Моріі, тому є перспективними для пошуку магнітних скирміонів.

Провівши огляд літературних відомостей, нас насамперед зацікавили сполуки, що кристалізуються в структурному типі β -Mn (просторова група $P4_132$, символ Пірсона $cP20$, параметри елементарної комірки $a = 0,62747$ нм [1]) та його похідних. Свої дослідження ми розпочали із системи Cr–Ni–Si. Автори праці [2] визначили у системі Cr–Ni–Si існування σ фази ($P4/mmm$), виявленої у зразках з вмістом 10 % Si та 25–30 % Ni, відпалених за температури 1 100 °C, тоді як сплави з вмістом 20 % Si та 45–55 % Ni (400–800 °C), головню, містять фазу зі структурою типу β -Mn. Кристалохімічні характеристики інших сполук системи Cr–Ni–Si подано в табл. 1.

Таблиця 1

Кристаллографічні характеристики сполук системи Cr–Ni–Si [3]

Table 1

Crystallographic data for compounds in the Cr–Ni–Si system [3]

Сполука	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група
Cr ₆ Ni ₁₆ Si ₇ Cr _{9,5} Ni _{12,5} Si ₇	Mg ₆ Cu ₁₆ Si ₇	<i>cF116</i>	<i>Fm-3m</i>
Cr _{1,5} Ni ₂ Si _{2,5} Cr _{2,4} Ni _{1,5} Si _{2,1}	Mn ₃ Ni ₂ Si	<i>cF96</i>	<i>Fd-3m</i>
Cr _{0,4} Ni _{0,6} Si Cr _{0,6} Ni _{0,4} Si	FeSi	<i>cP8</i>	<i>P2₁3</i>
Cr _{1,5} Ni _{2,5} Si	Au ₄ Al	<i>cP20</i>	<i>P2₁3</i>
CrNiSi	TiNiSi	<i>oP12</i>	<i>Pnma</i>
Cr _{0,65} Ni _{0,25} Si _{0,1} Cr _{0,62} Ni _{0,25} Si _{0,13}	σ(Cr _{0,49} Fe _{0,51})	<i>tP30</i>	<i>P4₂/mmm</i>

З метою одержання однофазних зразків, що містять фазу зі структурою типу β-Mn чи його похідних, ми синтезували три зразки складів Cr₃₀Ni₅₀Si₂₀, Cr₃₅Ni₄₅Si₂₀ та Cr₂₅Ni₅₅Si₂₀ методом електродугового сплавлення. Для синтезу використали чисті полікристалічні прості речовини: Cr із масовим вмістом основного компонента ≥99,9 %, Ni – ≥99,9 %, Si – ≥99,999 %. Зразки виготовляли масою 2 г сплавленням шихти з вихідних компонентів в електродуговій печі на мідному охолоджуваному поді за допомогою вольфрамового електрода в атмосфері аргону (99,998 об'ємних % Ar, додатково очищеного за допомогою розплавленого Ti-гетера) під тиском 5·10⁴ Па. Перед поданням аргону для сплавлення піч промивали аргонем під тиском 3·10⁴ Па. Зразки після першого сплавлення проплавляли повторно, перевернувши їх на іншу сторону для одержання гомогенізованих зразків.

Рентгенівський фазовий аналіз полікристалічних зразків проведений на основі даних, отриманих на порошковому дифрактометрі *Huber Image Plate Camera-G670* (Cu Kα₁ проміння, λ = 0,154056 нм). Фазовий аналіз та уточнення структури проведено методом Рітвельда за допомогою програм *DBWS-9807* [4] та пакета програм *WinCSD-2000* [5]. Для пошуку прототипів використовували довідник *Handbook of Inorganic Substances-2016* [1], бази даних *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds* [3] та *TYPIX* [6], а для графічного зображення структур – програму *DIAMOND* [7].

Згідно з результатами рентгенофазового аналізу усі невідпалені зразки (Cr₃₀Ni₅₀Si₂₀, Cr₃₅Ni₄₅Si₂₀, Cr₂₅Ni₅₅Si₂₀) містять фазу Cr_{1,5}Ni_{2,5}Si (СТ Au₄Al, СП *cP20*, ПГ *P2₁3*), що кількісно переважає в усіх синтезованих зразках. Зразок Cr₃₀Ni₅₀Si₂₀ виявився двофазним, крім основної фази (Cr_{1,5}Ni_{2,5}Si), він містить 5,5(3) мас. % тернарної фази Cr₆Ni₁₆Si₇ (СТ Mg₆Cu₁₆Si₇, СП *cF116*, ПГ *Fm-3m*); зразок Cr₂₅Ni₅₅Si₂₀ також є двофазним, додатковою фазою у цьому зразку є фаза Cr_{0,4}Ni_{0,6}Si (СТ FeSi, СП *cP8*, ПГ *P2₁3*) із вмістом 28,9(3) мас. %. Варто зазначити, що дифрактограма зразка Cr₃₅Ni₄₅Si₂₀ містить неідентифіковані піки (слідові кількості), що не належать жодній відомій тернарній сполуці системи Cr–Ni–Si чи бінарним сполукам систем, що обмежують досліджувану нами потрійну систему. Уточнені параметри елементарних комірок усіх ідентифікованих фаз подано у табл. 2, а дифрактограми зразків Cr₃₀Ni₅₀Si₂₀, Cr₃₅Ni₄₅Si₂₀ та Cr₂₅Ni₅₅Si₂₀ – на рис. 1.

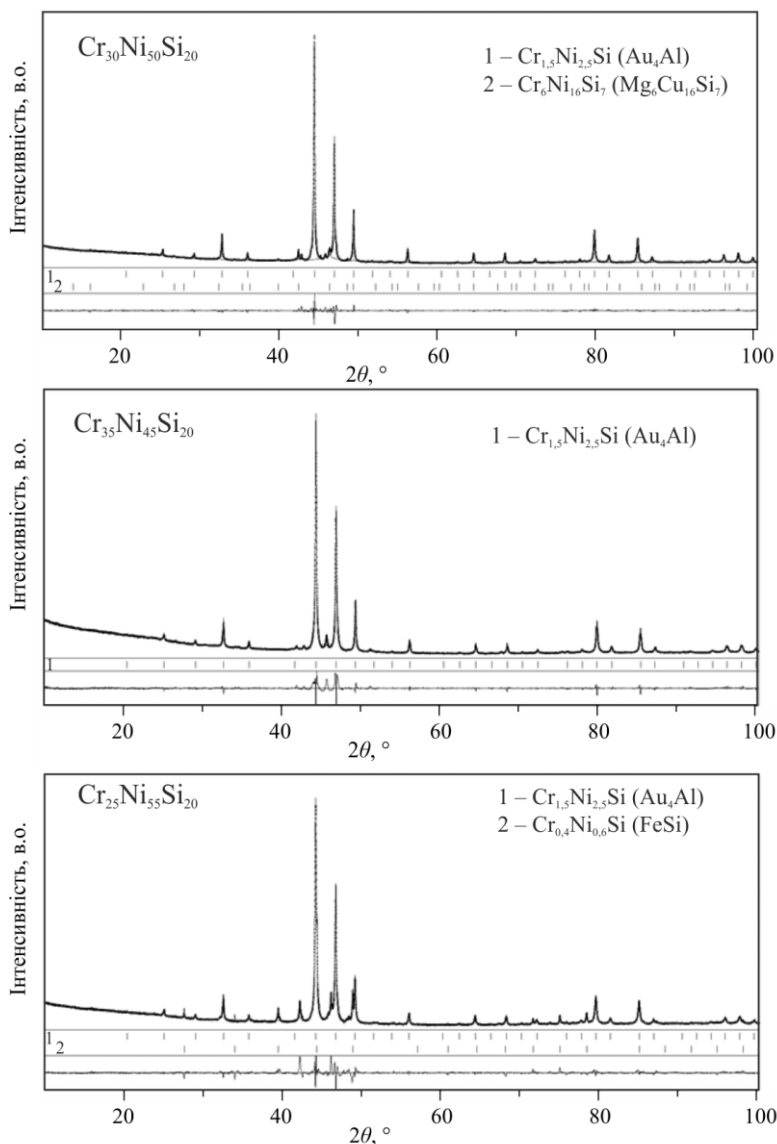


Рис. 1. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразків $\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{20}$, $\text{Cr}_{35}\text{Ni}_{45}\text{Si}_{20}$ та $\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{55}\text{Si}_{20}$ ($\text{Cu } K\alpha_1$ проміння, $\lambda = 0,154056$ нм)
Fig. 1. Observed, calculated and difference X-ray diffraction powder patterns for samples $\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{20}$, $\text{Cr}_{35}\text{Ni}_{45}\text{Si}_{20}$ and $\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{55}\text{Si}_{20}$ ($\text{Cu } K\alpha_1$ radiation, $\lambda = 0.154056$ nm)

Ми провели повне уточнення структури методом Рітвельда на основі дифракційних даних від полікристалічних зразків $\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{20}$, $\text{Cr}_{35}\text{Ni}_{45}\text{Si}_{20}$ та $\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{55}\text{Si}_{20}$. Результати уточнення, а також координати, ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполук $\text{Cr}_{1.5}\text{Ni}_{2.5}\text{Si}$ (СТ Au_4Al), $\text{Cr}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ (СТ $\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$) та $\text{Cr}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Si}$ (СТ FeSi) подано у табл. 3.

Таблиця 2

Фазовий склад зразків $\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{20}$, $\text{Cr}_{35}\text{Ni}_{45}\text{Si}_{20}$, $\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{55}\text{Si}_{20}$
та параметри елементарних комірок індивідуальних фаз

Table 2

Phase composition of the $\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{20}$, $\text{Cr}_{35}\text{Ni}_{45}\text{Si}_{20}$, $\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{55}\text{Si}_{20}$ samples
and unit-cell parameters of the individual phases

Зразок	Фаза	СТ	a , нм	V , нм ³	Вміст фази, (мас. %)
$\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{20}$	$\text{Cr}_{1,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Si}$	Au_4Al	0,612781(5)	0,230099(5)	94,5(1)
	$\text{Cr}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$	$\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$	1,10953(4)	1,3659(1)	5,5(3)
$\text{Cr}_{35}\text{Ni}_{45}\text{Si}_{20}$	$\text{Cr}_{1,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Si}$	Au_4Al	0,611702(9)	0,22889(1)	Слідові кількості
	X				
$\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{55}\text{Si}_{20}$	$\text{Cr}_{1,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Si}$	Au_4Al	0,61310(1)	0,23046(2)	71,1(8)
	$\text{Cr}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Si}$	FeSi	0,45545(1)	0,094473(6)	28,9(3)

Примітка: X – неідентифікована фаза (фази).

Таблиця 3

Результати уточнення структури методом Рітвельда для зразків $\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{20}$, $\text{Cr}_{35}\text{Ni}_{45}\text{Si}_{20}$,
 $\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{55}\text{Si}_{20}$, координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполук $\text{Cr}_{1,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Si}$
(СТ Au_4Al), $\text{Cr}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ (СТ $\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$) та $\text{Cr}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Si}$ (СТ FeSi)

Table 3

Results of crystal structure refinement using the Rietveld method for the $\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{20}$, $\text{Cr}_{35}\text{Ni}_{45}\text{Si}_{20}$,
 $\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{55}\text{Si}_{20}$ samples, atomic coordinates and isotropic displacement parameters for the structures of
the $\text{Cr}_{1,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Si}$ (Au_4Al structure type), $\text{Cr}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ ($\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$ structure type) and $\text{Cr}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Si}$
(FeSi structure type) compounds

Зразок	$\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{20}$		$\text{Cr}_{35}\text{Ni}_{45}\text{Si}_{20}$	$\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{55}\text{Si}_{20}$	
	$\text{Cr}_{1,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Si}$	$\text{Cr}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$	$\text{Cr}_{1,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Si}$	$\text{Cr}_{1,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Si}$	$\text{Cr}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Si}$
Фаза	Au_4Al	$\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$	Au_4Al	Au_4Al	FeSi
СТ	$cP20$	$cF116$	$cP20$	$cP20$	$cP8$
СП	$P2_13$	$Fm-3m$	$P2_13$	$P2_13$	$P2_13$
Координати атомів	$M1$ в $12b$ x 0,7963(1) y 0,9527(1) z 0,3746(2) $M2$ в $4a$ x 0,6850(1) Si в $4a$ x 0,0658(3)	$Ni1$ в $32f$ x 0,168 $Ni2$ в $32f$ x 0,377 Cr в $24e$ x 0,192 $Si1$ в $24d$ $Si2$ в $4a$	$M1$ в $12b$ x 0,7969(2) y 0,9529(2) z 0,3751(3) $M2$ в $4a$ x 0,6849(2) Si в $4a$ x 0,0694(4)	$M1$ в $12b$ x 0,7971(3) y 0,9516(3) z 0,3756(4) $M2$ в $4a$ x 0,6846(3) Si в $4a$ x 0,0674(4)	M в $4a$ x 0,1381(6) Si в $4a$ x 0,8377(7)
B_{iso} , (10 ⁻² нм ²)	0,449(8)	0,6	0,77(2)	0,77(2)	1,28(5)
$F(000)$	480	2760	480	480	154
Кількість атомів у комірниці	20	116	20	20	8
Густина (г см ⁻³)	7,2973(2)	7,0392(7)	7,3359(2)	7,2857(4)	5,6860(4)
Кількість відбиттів, використаних для уточнення	111		55	80	80
Кількість уточнюваних параметрів	7	1	6	6	4
Проміння, довжина хвилі (нм)	Cu $K\alpha_1$, 0,154056				
Фактор шкали S	0,043(3)	0,99(5)	0,10887	0,126(2)	0,074(6)
Фактор достовірності R_1 , R_p	0,0204	0,3365	0,0420	0,0436	0,0881
	0,1529	0,1529	0,1868	0,2315	0,2315
Фактор добротності S	1,010		3,110	1,010	

Примітка: $M1 = M2 = \text{Cr}_{0,375}\text{Ni}_{0,625}$; $M = \text{Cr}_{0,88(6)}\text{Ni}_{0,12(6)}$.

Уточнення статистичної суміші атомів хрому та нікелю в положеннях *12b* та *4a* для фази $\text{Cr}_{1,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Si}$ (СТ Au_4Al) не проводили, склад зафіксували співвідношенням $M1 = M2 = \text{Cr}_{0,375}\text{Ni}_{0,625}$; уточнення координат та параметрів теплового зміщення атомів для фази $\text{Cr}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ (СТ $\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$) не проводили (вміст фази у зразку становив 5,5(3) мас. %).

Для зразка $\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{20}$ проведено диференціальну скануючу калориметрію (DSC). Термограму (рис. 2) отримано на синхронному термоаналізаторі *Linseis STA PT 1 600* в атмосфері динамічного аргону (~5 л/год) зі швидкістю нагріву та охолодження 10 °C/хв в температурному інтервалі 20–1 000 °C. Аналізуючи термограму зразка $\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{20}$, можна зробити висновок, що жодних фазових перетворень в інтервалі температур 20–1 000 °C не відбувається.

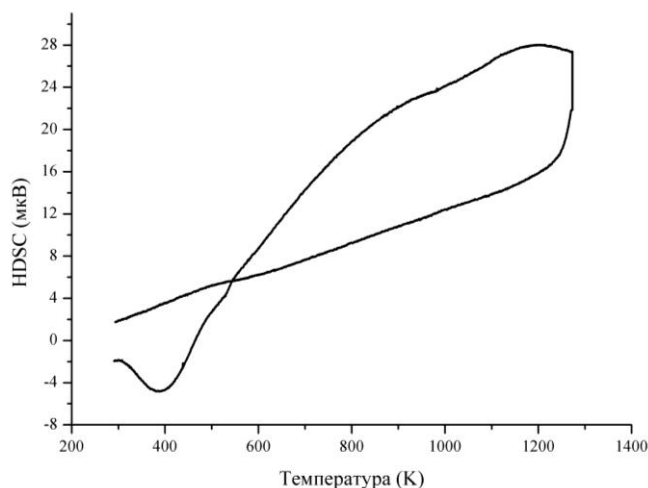


Рис. 2. Крива диференціальної скануючої калориметрії зразка $\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{20}$
Fig. 2. HDSC curve for the $\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{20}$ sample

Структурний тип Au_4Al є впорядкованим варіантом структурного типу $\beta\text{-Mn}$: одне з положень Mn (*8c*) впорядковано займають атоми Al (*4a*) та атоми Au (*4a*) (табл. 4). Кристалічну структуру сполуки $\text{Cr}_{1,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Si}$ (СТ Au_4Al) можна зобразити укладанням ікосаедрів, вибудованих з атомів статистичної суміші атомів Ni та Cr навколо атомів Si (рис. 3).

Кристалографічні характеристики та координати атомів
у структурах сполук $\beta\text{-Mn}$ та Au_4Al

Таблиця 4

Crystallographic data and atomic coordinates
in the structures of the $\beta\text{-Mn}$ and Au_4Al compounds

Table 4

$\beta\text{-Mn}$ (ПГ $P4_132$, СП $cP20$, $a = 0,62747$ нм) [1]					Au_4Al (ПГ $P2_13$, СП $cP20$, $a = 0,692$ нм) [1]				
Атом	ПСТ	x	y	z	Атом	ПСТ	x	y	z
Mn1	12d	1/8	0,2019	0,4519	Au1	12b	0,1172	0,2125	0,4507
Mn2	8c	0,0624	0,0624	0,0624	Al1	4a	0,0597	0,0597	0,0597
					Au2	4a	0,6827	0,6827	0,6827

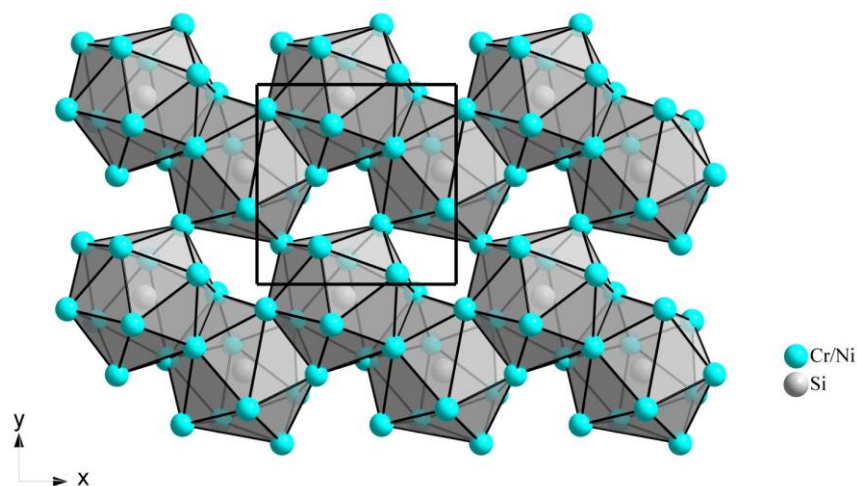


Рис. 3. Укладка ікосаедрів $(\text{Cr/Ni})_{12}$ навколо атомів Si у структурі сполуки $\text{Cr}_{1.5}\text{Ni}_{2.5}\text{Si}$ (СТ Au_4Al) – проекція вздовж напрямку $[001]$

Fig. 3. Packing of $(\text{Cr/Ni})_{12}$ icosahedra around Si atoms in the structure of the $\text{Cr}_{1.5}\text{Ni}_{2.5}\text{Si}$ compound (Au_4Al structure type): a projection along the $[001]$ direction

Отже, нам вдалося отримати фазу зі структурою типу Au_4Al , що є впорядкованою похідною заміщення структурного типу $\beta\text{-Mn}$ і є перспективною для пошуку магнітних скирміонів. Подальший довготривалий відпал, імовірно, сприятиме отриманню однофазних зразків з подальшим вивченням їхніх магнітних властивостей.

Автори висловлюють вдячність кандидату хімічних наук, старшому науковому співробітнику Гориню А. М. за допомогу в отриманні експериментального масиву диференціальної скануючої калориметрії (DSC).

Дослідження виконано в рамках науково-дослідної держбюджетної теми, № державної реєстрації 0117U001234.

1. Villars P., Cenzual K., Gladyshevskii R. Handbook of Inorganic Substances 2016. Berlin : De Gruyter, 2016. 1877 P.
2. Gladyshevskii E. I., Kripyakevich P. I., Kuzma Yu. B. Crystal structure of ternary compounds in the Cr–Ni–Si and Cr–Co–Si systems // Coll. Abstr. Fedorov Conference on Crystallography. 1959 (May 21–27). Leningrad. P. 33–35 (in Russian).
3. Villars P., Cenzual K. (Eds.) Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, ASM International : Materials Park, OH, USA, Release 2017/18.
4. Wiles D. B., Young R. A., Sakthivel A. Program DBWS3.2 for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns // Atlanta (GA): School of Physics, Georgia Institute of Technology. 1988. 11 P.
5. Aksehrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Crystallogr. 2014. Vol. 47. P. 803–805.
DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>

6. Parthé E., Gelato L., Chabot B., Penzo M., Cenxual K., Gladyshevskii R. TYPIX Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types. Vol. 1–4. Heidelberg : Springer–Verlag, 1993. 1596 P.
7. Brandenburg K. DIAMOND. Program for crystal and molecular structure visualization // Crystal Impact, Bonn. 1999. <http://www.crystalimpact.com/diamond>.

SYNTHESIS AND STRUCTURAL INVESTIGATION OF SAMPLES IN THE Cr–Ni–Si SYSTEM

R.-I. Martyniak, N. Muts*, L. Akselrud, R. Gladyshevskii

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: natalia.muts@gmail.com

Magnetic skyrmions are the future of information storage technologies. Small size and the simplicity of nucleation of these magnetic defects can be used to create high-density data storage devices. The aim of our research was the synthesis of chiral compounds that crystallize in structure types with helical symmetry. Dzyaloshinski-Moriya interactions are typical for such systems and, therefore, they have potential for the search of magnetic skyrmions.

The study focused on the synthesis and structural investigation of compounds crystallizing with the β -Mn structure type family (space group $P4_132$, Pearson symbol $cP20$), starting from Cr–Ni–Si system. Samples of $\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{20}$, $\text{Cr}_{35}\text{Ni}_{45}\text{Si}_{20}$ and $\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{55}\text{Si}_{20}$ compositions have been synthesized from mixtures of pure components by arc melting. According to the X-ray phase analysis, all the as-cast samples contained $\text{Cr}_{1.5}\text{Ni}_{2.5}\text{Si}$ phase (Au_4Al structure type, Pearson symbol $cP20$, space group $P2_13$), which was quantitatively prevalent in all the samples. The unit cell parameters of $\text{Cr}_{1.5}\text{Ni}_{2.5}\text{Si}$ phase changed from $a = 0.61310(1)$ nm for the nominal composition $\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{55}\text{Si}_{20}$ to $a = 0.611702(9)$ nm for $\text{Cr}_{35}\text{Ni}_{45}\text{Si}_{20}$. The $\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{20}$ sample further contained 5.5(3) wt. % of the ternary phase $\text{Cr}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ ($\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$ structure type, Pearson symbol $cF116$, space group $Fm-3m$); and the $\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{55}\text{Si}_{20}$ sample $\text{Cr}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Si}$ (FeSi structure type, Pearson symbol $cP8$, space group $P2_13$), which represented 28.9(3) % of the total mass. The diffraction pattern of $\text{Cr}_{35}\text{Ni}_{45}\text{Si}_{20}$ sample contained unidentified peaks (trace amounts) that do not belong to any known ternary or binary compound in the Cr–Ni–Si system.

The Au_4Al structure type is an ordered substitution derivative of β -Mn, where the $8c$ positions ($P4_132$) are orderly occupied by Al and Au atoms (two sites $4a$ in $P2_13$). The crystal structure of $\text{Cr}_{1.5}\text{Ni}_{2.5}\text{Si}$ compound (Au_4Al structure type) can be represented by a packing of icosahedra built of statistical mixtures of Ni and Cr atoms around the Si atoms.

Keywords: magnetic skyrmions, β -Mn structure type and its derivatives, Cr–Ni–Si system.

Стаття надійшла до редколегії 1.11.2017
Прийнята до друку 11.04.2018