

УДК 546.641'74+548.55

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2025.78.268>

**Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ, Ольга ЖАК, Станіслав СТОЙКО**

## **ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК СИСТЕМИ Y–Ni–As ПРИ 970 K**

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

*Методами рентгенівського фазового і структурного аналізів досліджено фазові рівноваги та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Y–Ni–As за 970 K в області 0–0,67 мол. част. As. У системі підтверджено існування шести тернарних сполук:  $YNi_4As_2$ ,  $Y_2Ni_{12}As_7$ ,  $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$ ,  $Y_6Ni_{15}As_{10}$ ,  $Y_{20}Ni_{42}As_{31}$  та  $YNiAs$ . Рентгеноструктурним методом полікристала вперше вивчено кристалічну структуру двох тернарних арсенідів:  $Y_2Ni_{12}As_7$ , структурний тип  $Zr_2Fe_{12}P_7$ , просторова група P-6,  $a = 9,3582(2)$  Å,  $c = 3,8149(1)$  Å,  $R_B = 0,078$ ,  $R_P = 0,084$ ;  $Y_6Ni_{15}As_{10}$ , структурний тип  $Tb_6Ni_{15}As_{10}$ , просторова група  $P6_3/m$ ,  $a = 17,0101(1)$  Å,  $c = 3,88759(4)$  Å,  $R_B = 0,053$ ,  $R_P = 0,106$ . Кристалічні структури тернарних арсенідів  $Y_2Ni_{12}As_7$  та  $Y_6Ni_{15}As_{10}$  належать до гомологічної серії плоских двошарових гексагональних структур зі співвідношенням метал:металоїд = 2:1, склад яких описує формула  $Ln_{n(n-1)}M_{(n+1)(n+2)}X_{n(n+1)+1}$ .*

*Ключові слова: арсеніди рідкісноземельних металів, ізотермічний переріз, кристалічна структура, метод полікристала.*

### **Вступ**

На відміну від добре вивчених потрійних систем, що включають фосфор, рідкісноземельний елемент (РЗМ,  $Ln$ ) та один із металів тріади феруму, для яких побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану та досліджено кристалічну структуру відповідних тернарних фосфідів, аналогічні системи з арсеном вивчені значно менше. До того ж, кількість відомих тернарних арсенідів рідкісноземельних і перехідних металів істотно поступається кількості відомих фосфідів. Нещодавно повідомляли про фазові рівноваги у потрійних системах  $Ln$ –Ni–As для  $Ln = La, Ce, Sm, Ho, Er$  [1–4]. Усі кристалічні структури тернарних сполук, що містять церій, визначено за даними рентгенівської дифракції на монокристалах, за винятком арсеніду  $CeNiAs$ , який належить до структурного типу (СТ)  $LiBaSi$  та кристалічну структуру якого спершу визначено за результатами порошкової дифракції, а згодом підтверджено дослідженнями монокристала для ізоструктурної сполуки  $SmNiAs$  [1, 2]. Інші тернарні арсеніди лантанодів та нікелю еквімолярного складу  $LnNiAs$  виявилися ізотипними за експериментальними порошковими рентгенограмами.

Крім того, синтезовано низку тернарних арсенідів P3M з нікелем:  $Ln_2Ni_{12}As_7$  (CT  $Zr_2Fe_{12}P_7$ ) ( $Ln = Y, Ce-Nd, Gd-Tm$ ) [5],  $Ln_{20}Ni_{42}As_{30}$  (CT  $Sm_{20}Ni_{42}P_{31}$ ) ( $Ln = La-Dy$ ) [1, 6, 7],  $Ln_3Ni_7As_5$  (CT  $Ce_3Ni_7As_5$ ) ( $Ln = La-Sm$ ) [8],  $Ln_6Ni_{15}As_{10}$  (CT  $Tb_6Ni_{15}As_{10}$ ) ( $Ln = Y, Sm, Gd-Dy$ ) [9],  $Ln_{13}Ni_{25}As_{19}$  (CT  $Tm_{13}Ni_{25}As_{19}$ ) ( $Ln = Er-Lu$ ) [10],  $Ln_6Ni_{20}As_{13}$  (CT  $Zr_6Ni_{20}As_{13}$ ) ( $Ln = Y-Tm$ ) [11],  $LnNi_4As_2$  (CT  $ZrFe_4Si_2$ ) ( $Ln = Y, Gd-Lu$ ) [12],  $Ln_2NiAs_2$  (CT  $Tm_2NiAs_2$ ) ( $Ln = Tb-Yb$ ) [13], а також сполуки складу  $LnNi_5As_3$  ( $Ln = La, Eu$ ), що кристалізуються у структурних типах, відповідно,  $LaNi_5As_3$  і  $LaCo_5P_3$  [14, 15]. Сполуки  $LnNi_2As_2$  утворюють дві поліморфні модифікації: високотемпературну (BTM) з тетрагональною структурою, що належить до типу  $CaBe_2Ge_2$ , і низькотемпературну (HTM) зі структурою типу  $CeAl_2Ga_2$  [16].

З метою продовження систематичних досліджень фаз у системах  $Ln-Ni-As$ , ми зосередили увагу на фазових рівновагах потрійної системи Y–Ni–As. Крім згаданих вище рядів ізоструктурних сполук, ми нещодавно повідомили про кристалічну структуру арсеніду  $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$  [17], уточнення кристалічної структури якого методом монокристала дало змогу зачислити її до нового структурного типу, близькоспорідненого з типом  $Ho_6Ni_{20}P_{13}$  [11].

### Матеріали та методика експерименту

Для синтезу зразків як вихідні речовини використовували порошки нікелю, сірого (металевого) арсену та стружку ітрію, кожен з яких мав чистоту не нижче 99,95 мас. %. Компоненти змішували у стехіометричному співвідношенні, ретельно гомогенізували та пресували у сталевій формі за тиску 5 МПа. Маса кожного зразка становила приблизно 1 г. Щоб компенсувати можливі втрати арсену під час термічної обробки, до шихти додавали його надлишок (~2 ат. %). Отримані брикети герметизували у вакуумованих кварцових ампулах і нагрівали в муфельній печі зі швидкістю 200 K/добу – від кімнатної температури до 970 K з подальшою витримкою протягом 240 год за цієї температури і повільним охолодженням разом із піччю.

Спечені зразки потім додатково переплавляли в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону з титановим гетером. Для забезпечення рівноважності фазового складу сплави відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах за температури 970 K упродовж 1500 год. Після відпалювання ампули гартували у холодній воді без порушення їхньої цілісності.

Для фазового аналізу використовували дифрактограми, отримані на порошкових дифрактометрах ДРОН-3М ( $CuK\alpha$ -випромінювання, крок сканування кута  $2\theta$   $0.05^\circ$  в межах  $15 < 2\theta < 80^\circ$ ) та Image Plate Huber G 670 ( $CuK\alpha_1$ -випромінювання в межах  $2\theta$   $8 \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , крок сканування кута  $0.005^\circ$ ). Параметри елементарних комірок сполук уточнювали методом порошку з використанням пакета програм WinCSD [18], а уточнення кристалічних структур сполук проводили повнопрофільним методом Рітвельда з використанням комплексів програм WinCSD [18] та FullProf [19].

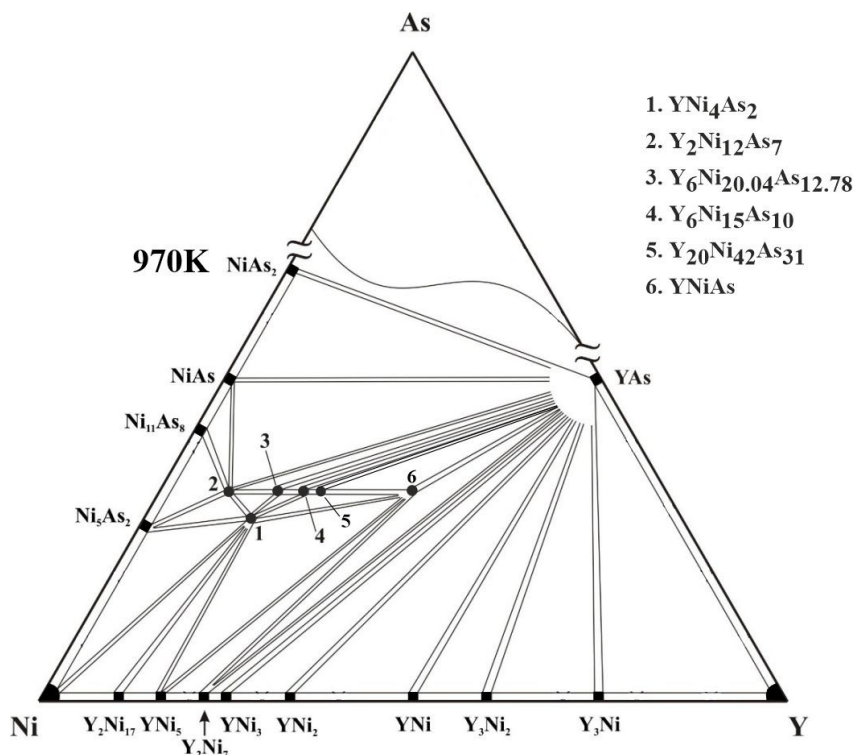
### Результати досліджень та обговорення

За результатами рентгенівського фазового та структурного аналізів синтезованих зразків підтверджено існування низки бінарних сполук у подвійних системах, які оточують досліджувану нами потрійну систему Y–Ni–As. Так, у системі Y–Ni підтверджено існування восьми бінарних арсенідів нікелю, які не мають значних областей гомогенності. Згідно з діаграмою стану цієї системи [20] бінарні сполуки

$\text{YNi}_5$  та  $\text{YNi}$  кристалізуються при охолодженні з розплаву, решта сполук – утворюються за відповідними перитектичними реакціями. Утворення бінарного арсеніду  $\text{YNi}_4$  за умов дослідження не спостерігали [21].

У системі  $\text{Ni-As}$ , дослідженій в області 0–0,67 мол. част. арсену, ідентифіковано чотири бінарні сполуки. Згідно з діаграмою стану системи  $\text{Ni-As}$  [22], сполуки  $\text{Ni}_5\text{As}_2$ ,  $\text{NiAs}$  та  $\text{NiAs}_2$  плавляться конгруентно при 1271, 1243 та  $>1313$  К, відповідно. Сполука  $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$  утворюється за перитектичною реакцією за 1103 К. Сполука  $\text{NiAs}_2$  має дві модифікації: НТМ  $\alpha\text{-NiAs}_2$  кристалізується у власному СТ, тоді як ВТМ  $\beta\text{-NiAs}_2$  має структуру типу  $\text{FeS}_2$ . Температура поліморфного перетворення становить  $\sim 873$  К. Максимальна розчинність  $\text{As}$  в  $(\text{Ni})$  становить 0,045 мол. част.  $\text{As}$ . Діаграма стану системи  $\text{Y-As}$  не побудована. У літературі повідомляється лише про існування моноарсеніду  $\text{YAs}$  з кубичною структурою типу  $\text{NaCl}$  [23], існування якого також підтверджено у нашому дослідженні.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $\text{Y-Ni-As}$  в області вмістів 0–0,67 мол. част.  $\text{As}$  за температури 970 К наведено на рис. 1. У системі виявлено та підтверджено існування шести тернарних арсенідів, уточнені параметри елементарних комірок яких наведено у табл. 1.



**Рис. 1.** Ізотермічний переріз діаграми фазових рівноваг системи  $\text{Y-Ni-As}$  при 970 К в області 0–0,67 мол. част.  $\text{As}$ .

**Fig. 1.** Isothermal section of the  $\text{Y-Ni-As}$  phase diagram at 970 K (0–67 at. %  $\text{As}$ ).

Таблиця 1

## Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Y–Ni–As

Table 1

## Crystallographic characteristics of the ternary compounds in the Y–Ni–As system

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å	
				<i>a</i>	<i>c</i>
YNi <sub>4</sub> As <sub>2</sub>	ZrFe <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	<i>tP</i> 14	<i>P</i> 4 <sub>2</sub> / <i>mnm</i>	7,2545(6)	3,7633(3)
Y <sub>2</sub> Ni <sub>12</sub> As <sub>7</sub>	Zr <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> P <sub>7</sub>	<i>hP</i> 21	<i>P</i> -6	9,3582(2)	3,8149(1)
Y <sub>6</sub> Ni <sub>20,04</sub> As <sub>12,78</sub>	Y <sub>6</sub> Ni <sub>20,04</sub> As <sub>12,78</sub>	<i>hP</i> 54	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>m</i>	13,1349(4)	3,8707(1)
Y <sub>6</sub> Ni <sub>15</sub> As <sub>10</sub>	Tb <sub>6</sub> Ni <sub>15</sub> As <sub>10</sub>	<i>hP</i> 72	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>m</i>	17,0101(1)	3,88759(4)
Y <sub>20</sub> Ni <sub>42</sub> As <sub>31</sub>	Sm <sub>20</sub> Ni <sub>42</sub> P <sub>31</sub>	<i>hP</i> 98	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>m</i>	20,900(2)	3,918(2)
YNiAs	LiBaSi	<i>hP</i> 3	<i>P</i> -6 <i>m</i> 2	4,0457(6)	3,8186(5)

Під час виконання фазового аналізу трикомпонентних зразків, виготовлених для вивчення фазових рівноваг та побудови ізотермічного перерізу діаграми стану системи Y–Ni–As, за 970 K підтверджено, зокрема, існування раніше відомої тернарної сполуки Y<sub>2</sub>Ni<sub>12</sub>As<sub>7</sub>, яка кристалізується у гексагональній структурі типу Zr<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub>. Інформації про уточнення координат атомів у кристалічній структурі цього арсеніду в літературі немає [23]. На основі дифракційних даних рентгенівського методу порошку ми повністю дослідили кристалічну структуру сполуки Y<sub>2</sub>Ni<sub>12</sub>As<sub>7</sub>.

Експериментальний масив інтенсивностей відбить одержали на порошковому дифрактометрі ДРОН-3М (CuKα-випромінювання). Умови експериментального дослідження та уточнення структури, а також кристалографічні характеристики арсеніду Y<sub>2</sub>Ni<sub>12</sub>As<sub>7</sub> наведено у табл. 2. Уточнення структурних і профільних параметрів виконано методом Рітвельда з використанням координат атомів для сполуки Zr<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> як вихідної моделі структури. Уточнені координати та величини параметрів теплового коливання атомів в ізотропному наближенні наведено в табл. 3. Міжатомні відстані в структурі Y<sub>2</sub>Ni<sub>12</sub>As<sub>7</sub> близькі до суми атомних радіусів відповідних компонентів ( $r_Y = 1,776$  Å,  $r_{Ni} = 1,246$  Å,  $r_{As} = 1,21$  Å) [24]. Експериментальна та обчислена дифрактограми арсеніду Y<sub>2</sub>Ni<sub>12</sub>As<sub>7</sub> добре узгоджуються між собою (рис. 2). Ми підтвердили належність кристалічної структури арсеніду Y<sub>2</sub>Ni<sub>12</sub>As<sub>7</sub> до типу Zr<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> з цілком упорядкованим розташуванням усіх атомів у відповідних правильних системах точок (ПСТ) просторової групи *P*-6.

Існування тернарної сполуки Y<sub>6</sub>Ni<sub>15</sub>As<sub>10</sub> (СТ Tb<sub>6</sub>Ni<sub>15</sub>As<sub>10</sub>) у рівновазі з бінарною сполукою YAs та її наявність у литих і у відпалених зразках свідчить про її високу термодинамічну стійкість. Інформації про уточнення кристалічної структури цього арсеніду в літературі немає, лише наведено періоди кристалічної ґратки і висловлено припущення про її належність до типу Tb<sub>6</sub>Ni<sub>15</sub>As<sub>10</sub> [9]. Результати повнопрофільного уточнення параметрів атомів у кристалічних структурах арсенідів Y<sub>6</sub>Ni<sub>15</sub>As<sub>10</sub> та YAs за порошковою двофазовою зразка вихідного складу Y<sub>19</sub>Ni<sub>48</sub>As<sub>33</sub> зображено на рис. 3. У табл. 4 наведено деталі експериментального дослідження та результати уточнення структури сполук, а кінцеві координати атомів і параметри їхнього теплового зміщення в ізотропному наближенні для тернарного арсеніду Y<sub>6</sub>Ni<sub>15</sub>As<sub>10</sub> – у табл. 5.

Таблиця 2

Умови дослідження кристалічної структури сполуки  $Y_2Ni_{12}As_7$   
та її кристалографічні характеристики

Table 2

Experimental details and crystallographic data for the  $Y_2Ni_{12}As_7$  compound

Структурний тип	$Zr_2Fe_{12}P_7$
Просторова група	$P-6$
Символ Пірсона	$hP21$
Параметри комірки:	
$a$ , Å	9,3582(2)
$c$ , Å	3,8149(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	289,3(2)
Кількість формульних одиниць, $Z$	1
Обчислена густина, г/см <sup>3</sup>	8,07
Коефіцієнт абсорбції, мм <sup>-1</sup>	57,25
Дифрактометр	ДРОН-3М
Випромінювання	$CuK\alpha$
Довжина хвилі, Å	1,54178
Межі кутів $\theta_{(мін)}-\theta_{(макс)}$ , град.	8–66
Кількість незалежних рефлексів, використаних для уточнення	205
Кількість уточнюваних параметрів	31
Фактори розбіжності: $R_p$ , $R_{wp}$ , $R_B$	0,084, 0,122, 0,078

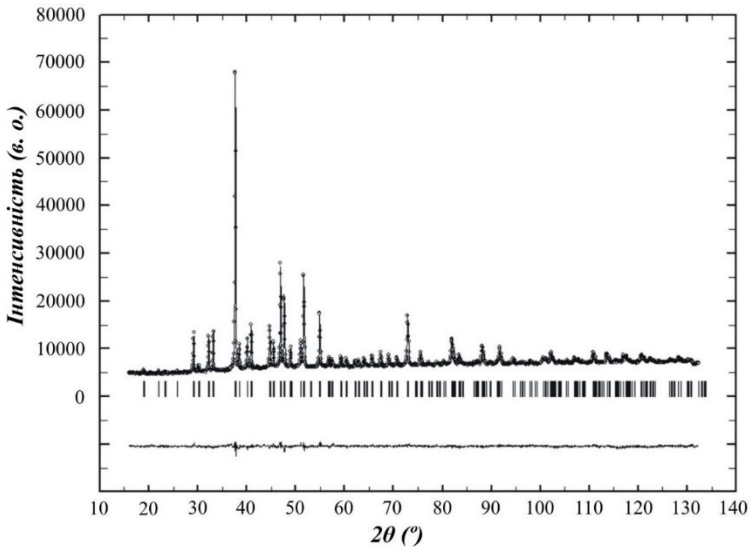


Рис. 2. Експериментальна, обчислена та різницева (внизу рисунка) дифрактограми сполуки  $Y_2Ni_{12}As_7$  ( $CuK\alpha$ -випромінювання).

Fig. 2. The observed (points) and calculated (solid line) X-ray diffraction patterns of the  $Y_2Ni_{12}As_7$  compound with their difference (in the bottom) ( $CuK\alpha$  radiation).

Таблиця 3

Координати та параметри теплового зміщення атомів ( $B_{130}$ )  
у структурі сполуки  $Y_2Ni_{12}As_7$

Table 3

Atomic coordinates and displacement parameters ( $B_{130}$ ) for  $Y_2Ni_{12}As_7$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{130}, \text{\AA}^2$
Y1	1f	2/3	1/3	1/2	0,87(7)
Y2	1c	1/3	2/3	0	0,87(7)
Ni1	3k	0,0450(10)	0,4260(12)	1/2	1,05(6)
Ni2	3k	0,2106(6)	0,1130(10)	1/2	1,05(6)
Ni3	3j	0,1276(8)	0,2786(7)	0	1,05(6)
Ni4	3j	0,4404(15)	0,3841(11)	0	1,05(6)
As1	3k	0,2982(8)	0,4094(6)	1/2	0,51(5)
As2	3j	0,4045(7)	0,1160(8)	0	0,51(5)
As3	1a	0	0	0	0,51(5)

Таблиця 4

Умови дослідження кристалічної структури сполук  $Y_6Ni_{15}As_{10}$  та YAs  
та їхні кристалографічні характеристики

Table 4

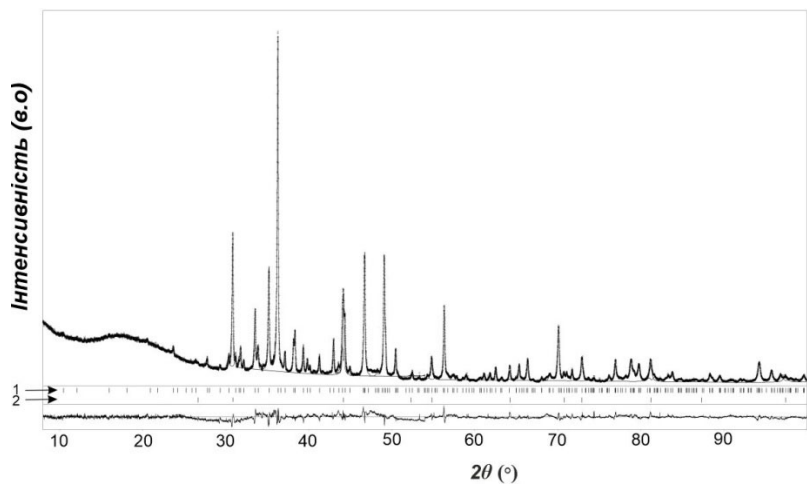
Experimental details and crystallographic data for the  $Y_6Ni_{15}As_{10}$  and YAs compounds

Формула	$Y_6Ni_{15}As_{10}$	YAs
Вміст фази у зразку (мас. %)	88	12
Структурний тип	$Tb_6Ni_{15}As_{10}$	NaCl
Просторова група	$P6_3/m$	$Fm-3m$
Символ Пірсона; Z	$hP78$	$cP2$
Параметри елементарної комірки:		
$a, \text{\AA}$	17,0101(1)	5,80123(7)
$c, \text{\AA}$	3,88759(4)	–
$V, \text{\AA}^3$	974,14(3)	195,236(7)
Кількість формульних одиниць, Z	2	1
Обчислена густина, $\text{г/см}^3$	7,4885(2)	5,5732(2)
Дифрактометр	Image Plate Huber G 670	
Випромінювання і довжина хвилі, $\text{\AA}$	Cu $K\alpha_1$ , 1,54056	
Межі кутів $2\theta_{\text{max}}$ ; $\sin(\theta/\lambda)_{\text{max}}$	100,00, 0,497	
Крок детектора $2\theta$ (град) та час сканування в точці (с)	0,005; 250	
Фактори розбіжності: $R_b, R_w, R_p$	0,053, 0,076, 0,1069	0,053, 0,076, 0,0705

Під час вивчення кристалічної структури сполуки  $Y_6Ni_{15}As_{10}$  коефіцієнти заповнення позицій атомами As1, As2, Ni2, Ni3, Ni4 було зафіксовано згідно з моделлю кристалічної структури типу  $Tb_6Ni_{15}As_{10}$  [9], інші параметри кристалічної структури уточнено й отримані величини наведено у табл. 5.

Унаслідок розщеплення позицій атомів арсену As1 і As2 на  $b_3$ -осі, сусідні атоми нікелю також займають розщеплені позиції. Для розщеплених позицій Ni2/Ni3/Ni4 сумарна заселеність становить близько 100%. У підсумку підтверджено, що

уточнений склад цього арсеніду збігається з раніше відомою формулою  $Y_6Ni_{15}As_{10}$ , а його структура належить до типу  $Tb_6Ni_{15}As_{10}$ .



**Рис. 3.** Експериментальна, розрахована та різницева (внизу рисунка) дифрактограми для двофазового зразка вихідного складу  $Y_{19}Ni_{48}As_{33}$  ( $CuK\alpha_1$ -випромінювання). Позначені рефлекси: 1 –  $Y_6Ni_{15}As_{10}$  (СТ  $Tb_6Ni_{15}As_{10}$ ) (1) та 2 –  $YAs$  (СТ  $NaCl$ ).  
**Fig. 3.** The observed (points) and calculated (solid line) X-ray diffraction patterns of the two-phase sample  $Y_{19}Ni_{48}As_{33}$  with their difference (in the bottom) ( $CuK\alpha_1$  radiation). Indicated reflections are from  $Y_6Ni_{15}As_{10}$  ( $Tb_6Ni_{15}As_{10}$  type structure) (1) and  $YAs$  ( $NaCl$  type structure) (2).

Таблиця 5

Координати та параметри теплового зміщення атомів у структурі сполуки  $Y_6Ni_{15}As_{10}$

Table 5

Atomic coordinates and displacement parameters for $Y_6Ni_{15}As_{10}$						
Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$G$	$B_{130}, \text{\AA}^2$
Y1	$6h$	0,3595(2)	0,2341(2)	$1/4$	1,0	0,84(5)
Y2	$6h$	0,5587(3)	0,1766(3)	$1/4$	1,0	1,07(4)
Ni1	$6h$	0,0170(4)	0,5652(4)	$1/4$	1,0	1,2(1)
Ni2	$6h$	0,090(4)	0,062(5)	$1/4$	0,1*	1,1*
Ni3	$6h$	0,1220(12)	0,073(2)	$1/4$	0,3*	1,1*
Ni4	$6h$	0,1548(7)	0,0932(8)	$1/4$	0,6	0,4(2)
Ni5	$6h$	0,1793(4)	0,2531(3)	$1/4$	1,0	0,5(1)
Ni6	$6h$	0,2357(4)	0,5162(4)	$1/4$	1,0	0,6(1)
Ni7	$6h$	0,3490(3)	0,0406(4)	$1/4$	1,0	0,6(1)
As1	$2a$	0	0	0	0,15*	1,5*
As2	$2b$	0	0	$1/4$	0,3*	1,5*
As3	$2c$	$1/3$	$2/3$	$1/4$	1,0	1,4(2)
As4	$6h$	0,0788(3)	0,4666(3)	$1/4$	1,0	1,05(7)
As5	$6h$	0,2808(3)	0,4121(3)	$1/4$	1,0	0,66(6)
As6	$6h$	0,0236(3)	0,2130(3)	$1/4$	1,0	1,10(7)

\*Зафіксовані значення.

Атоми ітрію Y1 і Y2 у кристалічній структурі  $Y_6Ni_{15}As_{10}$  мають характерне координаційне оточення у формі гексагональних призм із додатковими атомами за межами прямокутних граней (координаційне число, КЧ = 20). Атоми нікелю мають різне координаційне число – від 9 до 13. Зокрема, атоми Ni1 є у тригональних призмах, сформованих шістьма атомами ітрію, з трьома додатковими атомами арсену, розташованими поза прямокутними гранями призми (КЧ = 9). Для атомів Ni2, Ni3 і Ni4 типовими є ромбічні призми з чотирма центрованими бічними гранями (КЧ = 12). Атоми нікелю на частково заповнених позиціях – Ni2, Ni3 і Ni4 – мають координаційні числа 13, 12 і 13, відповідно. Більшість атомів арсену, зокрема As2, оточені дев'ятьма атомами металів, формуючи тригональні призми з трьома додатковими атомами металів поза прямокутними гранями. Атоми As1 мають виняткове оточення – октаедричне, сформоване лише атомами нікелю, що є нетиповим для цього типу структур. Міжатомні відстані у структурі  $Y_6Ni_{15}As_{10}$  близькі до відповідних сум атомних радіусів компонентів. Найкоротші віддалі становлять  $\delta_{Y1-Ni6} = 3,066(6) \text{ \AA}$ ,  $\delta_{Y1-As2} = 2,945(4) \text{ \AA}$ ,  $\delta_{Ni7-Ni5} = 2,771(6) \text{ \AA}$  та  $\delta_{Ni6-As4} = 2,249(7) \text{ \AA}$ .

Тернарні арсеніди  $Y_2Ni_{12}As_7$  і  $Y_6Ni_{15}As_{10}$  належать до родини плоских двошарових гексагональних структур зі співвідношенням метал:металоїд, що дорівнює 2:1 (вміст арсену становить 0,33 мол. част.) [25]. Усі атоми у таких структурах розміщені в двох паралельних площинах, що розташовані на віддалі половини найкоротшого періоду елементарної комірки (період  $c \sim 0,36\text{--}0,40 \text{ нм}$ ). У структурах представників цієї гомологічної серії можна виділити композиційні фрагменти, які є комбінацією тригональних призм з атомів  $Ln$  і  $M$ -компонентів, центрованих  $X$ -атомами ( $Ln$ ,  $M$ ,  $X$  – відповідно, атоми найбільшого, середнього і найменшого розміру). Склад таких структурних фрагментів описує загальна формула  $Ln_{n(n-1)/2}M_{(n+1)(n+2)/2}X_{n(n+1)/2}$ , де  $n$  – ціле додатне число (рис. 4).

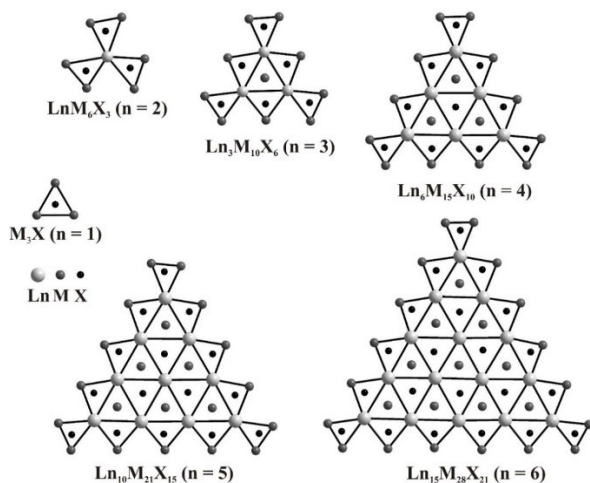


Рис. 4. Структурні фрагменти  $Ln_{n(n-1)/2}M_{(n+1)(n+2)/2}X_{n(n+1)/2}$  гомологічної серії сполук  $(Ln,M)\text{-}2X$ .

Fig. 4. Structural fragments  $Ln_{n(n-1)/2}M_{(n+1)(n+2)/2}X_{n(n+1)/2}$  of the homologous series of compounds  $(Ln,M)\text{-}2X$  [24].



Елементарні комірки структур типу  $Y_2Ni_{12}As_7$  і  $Y_6Ni_{15}As_{10}$  містять по два однакових блоки складів  $LnM_6X_3$  ( $n = 2$ ) та  $Ln_6M_{15}X_{10}$  ( $n = 4$ ), відповідно, що зміщені один стосовно одного на половину періоду  $c$ , тобто на половину висоти тригональної призми. Граничним випадком цієї серії структур (коли  $n = \infty$ ) можна вважати структуру типу  $LiBaSi$ , у якій усі тригональні призми утворені атомами  $Ln$ -компонента, а  $M$ - та  $X$ -атоми по чергово центрують ці тригональні призми [25].

## Висновки

Уперше побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи  $Y-Ni-As$  за 970 К в області вмістів 0–0,67 мол. част.  $As$ . У потрійній системі підтверджено існування шести тернарних сполук:  $YNi_4As_2$  (СТ  $ZrFe_4Si_2$ ),  $Y_2Ni_{12}As_7$  (СТ  $Zr_2Fe_{12}P_7$ ),  $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$  (СТ  $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$ ),  $Y_6Ni_{15}As_{10}$  (СТ  $Tb_6Ni_{15}As_{10}$ ),  $Y_{20}Ni_{42}As_{31}$  (СТ  $Sm_{20}Ni_{42}P_{31}$ ) та  $YNiAs$  (СТ  $LiBaSi$ ). Рентгеноструктурним методом полікристала вперше вивчено кристалічну структуру двох тернарних арсенідів:  $Y_2Ni_{12}As_7$ , ПГ  $P-6$ ,  $a = 9,3582(2)$  Å,  $c = 3,8149(1)$  Å,  $R_B = 0,078$ ; та  $Y_6Ni_{15}As_{10}$ , ПГ  $P6_3/m$ ,  $a = 17,0101(1)$  Å,  $c = 3,88759(4)$  Å,  $R_B = 0,053$ . Кристалічні структури  $Y_2Ni_{12}As_7$  та  $Y_6Ni_{15}As_{10}$  належать до гомологічної серії плоских двошарових гексагональних структур зі співвідношенням метал:металоїд = 2:1, склад яких описує формула  $Ln_{n(n-1)}M_{(n+1)(n+2)}X_{n(n+1)+1}$ .

## Подяка

Роботу виконано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України та Simons Foundation (Award Number: PD-Ukraine-00014574).

## ЛІТЕРАТУРА

1. Babizhetskyy V., Le Sénéchal C., Bauer J., Députier S., Guérin R. Interaction of lanthanum or cerium with nickel and arsenic: phase diagrams and structural chemistry. *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 287. P. 174–180. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00039-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00039-0).
2. Babizhetskyy V. S., Guerin R., Simon A. Interaction of samarium with nickel and arsenic: phase diagram and structural chemistry. *Z. Naturforsch. B.* 2006. Vol. 61(6). P. 733–740. <https://doi.org/10.1515/znb-2006-0613>.
3. Mozharivskiy Yu. A., Kuzma Yu. B. System  $Ho-Ni-As$ . *Inorg. Mater.* 1998. Vol. 34(23). P. 326–328 (in russian).
4. Zelinska M., Zhak O., Oryshchyn S., Polianska T., Pivan J.-Y. Solid state phase equilibria in the  $Er-Ni-P$  and  $Er-Ni-As$  systems at 800 °C. *Z. Naturforsch. B.* 2007. Vol. 62. P. 1143–1152. <https://doi.org/10.1515/znb-2007-0907>.
5. Jeitschko W., Jaberg B. Lanthanoid nickel arsenides with the  $Zr_2Fe_{12}P_7$  structure. *J. Less-Common Met.* 1981. Vol. 79. P. 311–314. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(81\)90080-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(81)90080-1).
6. Babizhetskyy V. S., Le Senechal C., Guerin R., Isnard O., Hiebl K. Ternary rare-earth nickel arsenides of  $Sm_{20}Ni_{42}P_{31}$ -type structure: Structural chemistry and physical properties. *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 66. 014102. P. 1–11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.014102>.
7. Babizhetskyy V. S., Guerin R., Isnard O., Hiebl K. Ternary rare-earth nickel arsenides  $R_3Ni_7As_5$  ( $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ ) with a new variant of the  $BaAl_4$ -type: crystal structure and physical properties. *J. Solid State Chem.* 2003. Vol. 172(2). P. 265–276. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00084-7](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00084-7).
8. Babizhetskyy V. S., Hiebl K., Simon A. A new ternary arsenide  $Eu_{20}Ni_{42}As_{31}$ : preparation, crystal structure and physical properties. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 486(1–2). P. 42–45. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.039>.

9. Babizhetskyy V., Hiebl K., Simon A. Structural chemistry and physical properties of ternary compounds  $R_6\text{Ni}_{15}\text{As}_{10}$ ,  $R = \text{Y, Sm, Gd, Tb, Dy}$ . *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 413. P. 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.06.072>
10. Jeitschko W., Terbuchte L. J., Rodewald U. C. Preparation and Crystal Structure of the Ternary Lanthanoid Nickel Arsenides  $\text{Ln}_{13}\text{Ni}_{25}\text{As}_{19}$  ( $\text{Ln} = \text{Tm, Yb, and Lu}$ ). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001. Vol. 627. P. 2095–2099. [https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200109\)627:9<2095::AID-ZAAC2095>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200109)627:9<2095::AID-ZAAC2095>3.0.CO;2-B)
11. Madar R., Chaudouet P., Dhahri E., Senateur J. P., Fruchart R., Lambert B. Mise en evidence d'une nouvelle serie de pnictures ternaires de formule generale  $\text{Ln}_6\text{Ni}_{20}\text{X}_{13}$  ( $X = \text{P, As}$ ). *J. Solid State Chem.* 1985. Vol. 56. P. 335–342. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90183-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90183-5)
12. Pivan J. Y., Guerin R., El Ghadraoui E. H., Rafiq M. Tetrahedral  $\text{Ni}_4$  clusters in a marcasite-type host structure: The preparation and crystal structure of  $\text{MNi}_4\text{X}_2$  compounds ( $X = \text{P, As}$ ;  $M = \text{Zr, Hf, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ ). *J. Less-Common Met.* 1989. Vol. 153. P. 285–292. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90123-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90123-9)
13. El Ghadraoui E. H., Pivan J. Y., Guerin R., Sergent M. New ternary pnictides  $\text{Ln}_2\text{NiX}_2$  ( $X = \text{P, As}$ ) with a filled  $\text{TiP}$ -type structure. *Mater. Res. Bull.* 1988. Vol. 23. P. 891–898. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90083-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90083-9)
14. Babizhetskyy V. S., Guerin R., Simon A. A New Ternary Arsenide  $\text{LaNi}_5\text{As}_3$ : Preparation and Crystal Structure. *Z. Naturforsch. B.* 2004. Vol. 59(10). P. 1103–1108. <https://doi.org/10.1515/znB-2004-1004>
15. Probst H. B., Mewis A. Ternäre Nickelposphide und -arsenide mit einem Metall: Nichtmetall-Verhältnis von 2:1. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1991. Vol. 597. P. 173–182. <https://doi.org/10.1002/zaac.19915970120>
16. Ghadraoui E. H., Pivan J. Y., Guerin R., Pena O., Padiou J., Sergent M. Polymorphism and physical properties of  $\text{LnNi}_2\text{As}_2$  compounds ( $\text{Ln} = \text{La–Gd}$ ). *Mater. Res. Bull.* 1988. Vol. 23. P. 1345–1354. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90123-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90123-7)
17. Babizhetskyy V., Stoyko S., Zhak O. Crystal structure of the ternary arsenide  $\text{Y}_6\text{Ni}_{20.04}\text{As}_{12.78}$ . *Visn. Lviv. Univ., Ser. Khim.* 2020. Vol. 61. P. 71–79. <https://dx.doi.org/10.30970/vch.6101.071>
18. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014. Vol. 47. P. 803–805. <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
19. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF. Commission on Powder Diffraction. Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
20. Nash P. Ni–Y Phase Diagram. In : *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. [Ed. Massalski T.B.]. Materials Park, OH : ASM International, 1990. Vol. 3. P. 2884–2885.
21. Babizhetskyy V., Myakush O., Levytskyi V., Kotur B., Duppel V., Kienle L. On the binary phases  $\sim\text{YNi}_4$  and  $\text{Y}_2\text{Ni}_7$ . *Chem. Met. Alloys.* 2018. Vol. 11(3/4). P. 92–99. <https://doi.org/10.30970/cma11.0375>
22. Singleton M., Nash P. Ni–As Phase Diagram. In : *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. [Ed. Massalski T.B.]. Materials Park, OH : ASM International, 1990. Vol. 1. P. 299–302.
23. Villars P., Cenzual K. (Eds.). *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*. Materials Park: ASM International (OH), Release 2023/24.
24. Holleman A.F. In: E. Wiberg, N. Wiberg (Eds.), *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin-New York, 1995. P. 1838–1840.
25. Kuz'ma Yu., Chykhrij S. Phosphides. In: K.A. Gschneidner, Jr., L.R. Eyring (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1996. Vol. 23. P. 285–434. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(96\)23007-7](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(96)23007-7)

## SUMMARY

*Volodymyr BABIZHETSKYY, Olha ZHAK, Stanislav STOYKO***PHASE EQUILIBRIA AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPOUNDS IN Y–Ni–As SYSTEM AT 970 K**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: volodymyr.babizhetskyy@lnu.edu.ua*

Phase equilibria and the crystal structure of the compounds of the ternary system Y–Ni–As were studied using X-ray phase and structural analyses, and the phase diagram was constructed at 970 K in the range of 0–0.67 mol. % As.

Samples for investigation were prepared by sintering of the pressed pellets of the mixtures of the pure components in evacuated silica tubes at 970 K for 240 h, and then were arc-melted under purified argon atmosphere. The as-cast samples were again sealed in a silica tubes, and then heat treated at 970 K during 1500 h. Annealed alloys were quenched in cold water without breaking the ampoules. The X-ray powder diffraction data were collected on a powder diffractometers DRON-3M (CuK $\alpha$ -radiation), and Image Plate Huber G 670 (CuK $\alpha_1$ - radiation). All calculations were performed using WinCSD and FullProf software.

The existence of six ternary compounds was confirmed: YNi<sub>4</sub>As<sub>2</sub> (ZrFe<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> type), Y<sub>2</sub>Ni<sub>12</sub>As<sub>7</sub> (Zr<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> type), Y<sub>6</sub>Ni<sub>20.04</sub>As<sub>12.78</sub> (Y<sub>6</sub>Ni<sub>20.04</sub>As<sub>12.78</sub> type), Y<sub>6</sub>Ni<sub>15</sub>As<sub>10</sub> (Tb<sub>6</sub>Ni<sub>15</sub>As<sub>10</sub> type), Y<sub>20</sub>Ni<sub>42</sub>As<sub>31</sub> (Sm<sub>20</sub>Ni<sub>42</sub>P<sub>31</sub> type), and YNiAs (LiBaSi type). Moreover, the crystal structures of two ternary arsenides were refined for the first time using the X-ray powder diffraction data: Y<sub>2</sub>Ni<sub>12</sub>As<sub>7</sub>, Zr<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> type structure, space group *P*-6, lattice parameters  $a = 9.3582(2)$  Å,  $c = 3.8149(1)$  Å, final residual values are  $R_B = 0.078$ ,  $R_P = 0.084$ ; and Y<sub>6</sub>Ni<sub>15</sub>As<sub>10</sub>, Tb<sub>6</sub>Ni<sub>15</sub>As<sub>10</sub> type structure, space group *P*6<sub>3</sub>/*m*,  $a = 17.0101(1)$  Å,  $c = 3.88759(4)$  Å,  $R_B = 0.053$ ,  $R_P = 0.106$ . For the last arsenide, the splitting of the positions of arsenic atoms As1 and As2 on the *c*-axis is observed, and, as a result, neighboring nickel atoms also occupy split positions. For split positions Ni2/Ni3/Ni4, the total occupancy is about 100%. As a consequence, it has been confirmed that the refined composition of this arsenide coincides with the previously known formula Y<sub>6</sub>Ni<sub>15</sub>As<sub>10</sub>.

The crystal structures of ternary arsenides Y<sub>2</sub>Ni<sub>12</sub>As<sub>7</sub> and Y<sub>6</sub>Ni<sub>15</sub>As<sub>10</sub> belong to a homologous series of flat bilayer hexagonal structures with a metal:metalloid ratio of 2:1, whose composition is described by the formula  $Ln_{n(n-1)}M_{(n+1)(n+2)}X_{n(n+1)+1}$ .

**Keywords:** rare earth metal arsenides, isothermal section, crystal structure, X-ray powder diffraction method.

Стаття надійшла: 11.07.2025.  
Після доопрацювання: 10.08.2025.  
Прийнята до друку: 26.09.2025.