

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 лантановідів та нікелю еквімолярного складу $LnNiAs$ виявилися ізотипними за експериментальними порошковими рентгенограмами.

Крім того, синтезовано низку тернарних арсенідів P3М 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 2θ 0.05° в межах $15 < 2\theta < 80^\circ$) та Image Plate Huber G 670 ($CuK\alpha$ -випромінювання в межах 2θ $8 \leq 2\theta \leq 100^\circ$, крок сканування кута 0.005°). 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

YNi_5 та YNi кристалізуються при охолодженні з розплаву, решта сполук – утворюються за відповідними перитектичними реакціями. Утворення бінарного арсеніду YNi_4 за умов дослідження не спостерігали [21].

У системі Ni-As , дослідженій в області 0–0,67 мол. част. арсену, ідентифіковано чотири бінарні сполуки. Згідно з діаграмою стану системи Ni-As [22], сполуки Ni_5As_2 , NiAs та 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 NiAs_2 має дві модифікації: НТМ $\alpha\text{-NiAs}_2$ кристалізується у власному СТ, тоді як ВТМ $\beta\text{-NiAs}_2$ має структуру типу FeS_2 . Температура поліморфного перетворення становить ~ 873 К. Максимальна розчинність As в (Ni) становить 0,045 мол. част. As . Діаграма стану системи Y-As не побудована. У літературі повідомляється лише про існування моноарсеніду YAs з кубичною структурою типу NaCl [23], існування якого також підтверджено у нашому дослідженні.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Y-Ni-As в області вмістів 0–0,67 мол. част. 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.

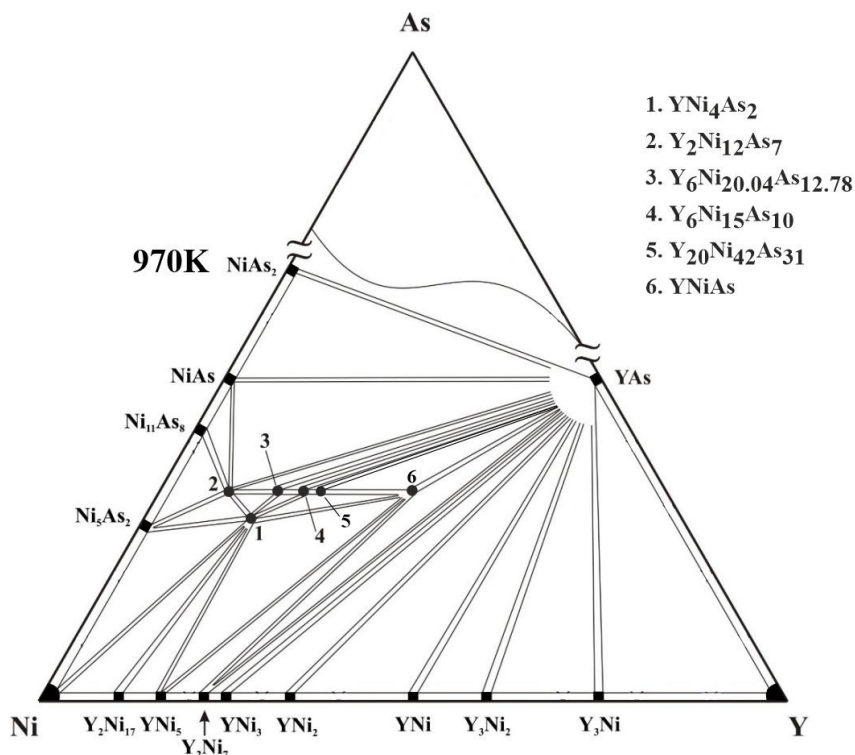


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми фазових рівноваг системи Y-Ni-As при 970 К в області 0–0,67 мол. част. As .

Fig. 1. Isothermal section of the Y-Ni-As phase diagram at 970 K (0–67 at. % 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 ₄ As ₂	ZrFe ₄ Si ₂	<i>tP</i> 14	<i>P</i> 4 ₂ / <i>mmn</i>	7,2545(6)	3,7633(3)
Y ₂ Ni ₁₂ As ₇	Zr ₂ Fe ₁₂ P ₇	<i>hP</i> 21	<i>P</i> -6	9,3582(2)	3,8149(1)
Y ₆ Ni _{20,04} As _{12,78}	Y ₆ Ni _{20,04} As _{12,78}	<i>hP</i> 54	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i>	13,1349(4)	3,8707(1)
Y ₆ Ni ₁₅ As ₁₀	Tb ₆ Ni ₁₅ As ₁₀	<i>hP</i> 72	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i>	17,0101(1)	3,88759(4)
Y ₂₀ Ni ₄₂ As ₃₁	Sm ₂₀ Ni ₄₂ P ₃₁	<i>hP</i> 98	<i>P</i> 6 ₃ / <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 Y₂Ni₁₂As₇, яка кристалізується у гексагональній структурі типу Zr₂Fe₁₂P₇. 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 Y₂Ni₁₂As₇.

Експериментальний масив інтенсивностей відбить одержали на порошковому дифрактометрі ДРОН-3М (CuKα-випромінювання). Умови експериментального дослідження та уточнення структури, а також кристалографічні характеристики арсеніду Y₂Ni₁₂As₇ наведено у табл. 2. Уточнення структурних і профільних параметрів виконано методом Рітвельда з використанням координат атомів для сполуки Zr₂Fe₁₂P₇ як вихідної моделі структури. Уточнені координати та величини параметрів теплового коливання атомів в ізотропному наближенні наведено в табл. 3. Міжатомні відстані в структурі Y₂Ni₁₂As₇ 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 Y₂Ni₁₂As₇ добре узгоджуються між собою (рис. 2). Ми підтвердили належність кристалічної структури арсеніду Y₂Ni₁₂As₇ до типу Zr₂Fe₁₂P₇ з цілком упорядкованим розташуванням усіх атомів у відповідних правильних системах точок (ПСТ) просторової групи *P*-6.

Існування тернарної сполуки Y₆Ni₁₅As₁₀ (СТ Tb₆Ni₁₅As₁₀) 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 Tb₆Ni₁₅As₁₀ [9]. Результати повнопрофільного уточнення параметрів атомів у кристалічних структурах арсенідів Y₆Ni₁₅As₁₀ та YAs за порошковою двофазовою зразка вихідного складу Y₁₉Ni₄₈As₃₃ 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 Y₆Ni₁₅As₁₀ – у табл. 5.

Таблиця 2

Умови дослідження кристалічної структури сполуки $\text{Y}_2\text{Ni}_{12}\text{As}_7$
та її кристалографічні характеристики

Table 2

Experimental details and crystallographic data for the $\text{Y}_2\text{Ni}_{12}\text{As}_7$ compound

Структурний тип	$\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$
Просторова група	$P-6$
Символ Пірсона	$hP21$
Параметри комірки:	
a , Å	9,3582(2)
c , Å	3,8149(1)
V , Å ³	289,3(2)
Кількість формульних одиниць, Z	1
Обчислена густина, г/см ³	8,07
Коефіцієнт абсорбції, мм ⁻¹	57,25
Дифрактометр	ДРОН-3М
Випромінювання	$\text{CuK}\alpha$
Довжина хвилі, Å	1,54178
Межі кутів $\theta_{(\text{мін})}$ – $\theta_{(\text{макс})}$, 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

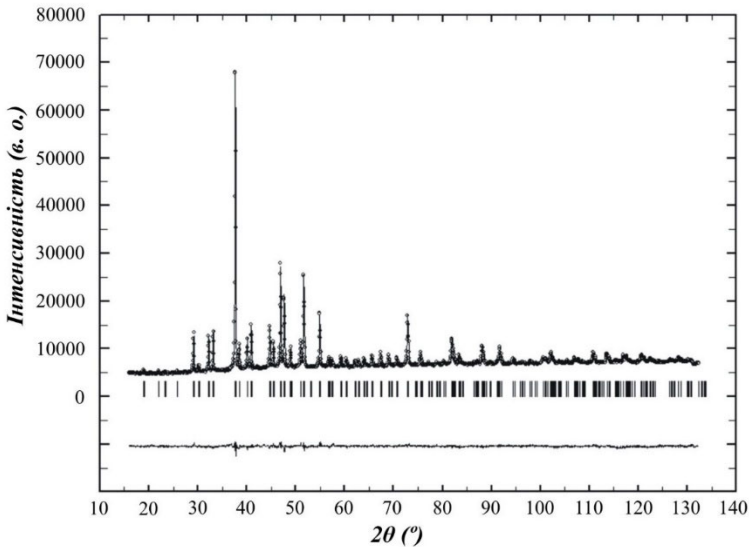


Рис. 2. Експериментальна, обчислена та різницева (внизу рисунка) дифрактограми сполуки $\text{Y}_2\text{Ni}_{12}\text{As}_7$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання).

Fig. 2. The observed (points) and calculated (solid line) X-ray diffraction patterns of the $\text{Y}_2\text{Ni}_{12}\text{As}_7$ compound with their difference (in the bottom) ($\text{CuK}\alpha$ 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, г/см^3	7,4885(2)	5,5732(2)
Дифрактометр	Image Plate Huber G 670	
Випромінювання і довжина хвилі, \AA	Cu $K\alpha_1$, 1,54056	
Межі кутів $2\theta_{\text{max}}$; $\sin(\theta/\lambda)_{\text{max}}$	100,00, 0,497	
Крок детектора 2θ (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 $Tb_6Ni_{15}As_{10}$.

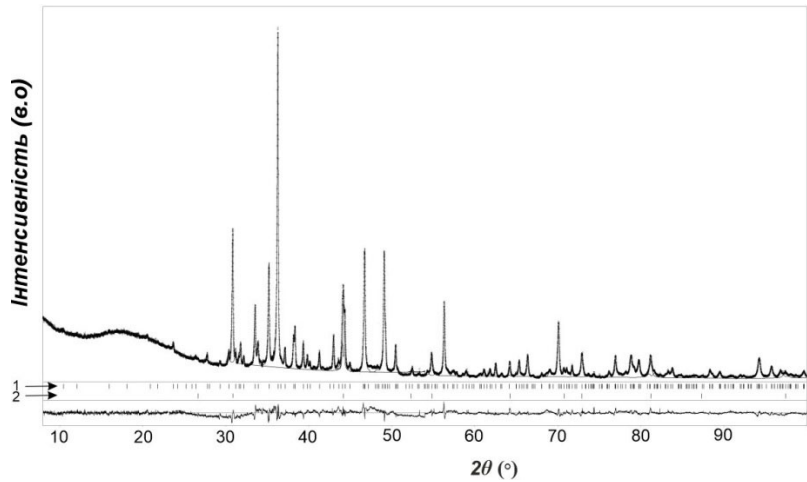


Рис. 3. Експериментальна, розрахована та різницева (внизу рисунка) дифрактограми для двофазового зразка вихідного складу $Y_{19}Ni_{48}As_{33}$ ($CuK\alpha_1$ -випромінювання). Позначені рефлекси: 1 – $Y_6Ni_{15}As_{10}$ (СТ $Tb_6Ni_{15}As_{10}$) (1) та 2 – YAs (СТ $NaCl$).
Fig. 3. The observed (points) 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).

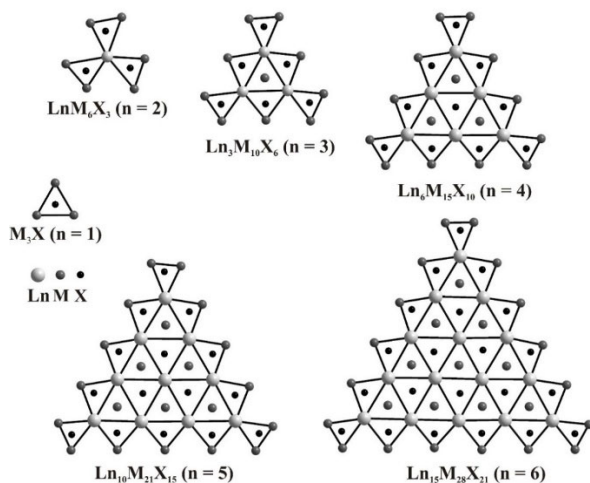


Рис. 4. Структурні фрагменти $Ln_{n(n-1)/2}M_{(n+1)(n+2)/2}X_{n(n+1)/2}$ гомологічної серії сполук $(Ln,M)\text{-}2X$.

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 $\text{Y}_2\text{Ni}_{12}\text{As}_7$ і $\text{Y}_6\text{Ni}_{15}\text{As}_{10}$ містять по два однакових блоки складів LnM_6X_3 ($n = 2$) та $\text{Ln}_6\text{M}_{15}\text{X}_{10}$ ($n = 4$), 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 K в області вмістів 0–0,67 мол. част. As. У потрійній системі підтверджено існування шести тернарних сполук: YNi_4As_2 (СТ ZrFe_4Si_2), $\text{Y}_2\text{Ni}_{12}\text{As}_7$ (СТ $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$), $\text{Y}_6\text{Ni}_{20,04}\text{As}_{12,78}$ (СТ $\text{Y}_6\text{Ni}_{20,04}\text{As}_{12,78}$), $\text{Y}_6\text{Ni}_{15}\text{As}_{10}$ (СТ $\text{Tb}_6\text{Ni}_{15}\text{As}_{10}$), $\text{Y}_{20}\text{Ni}_{42}\text{As}_{31}$ (СТ $\text{Sm}_{20}\text{Ni}_{42}\text{P}_{31}$) та YNiAs (СТ LiBaSi). Рентгеноструктурним методом полікристала вперше вивчено кристалічну структуру двох тернарних арсенідів: $\text{Y}_2\text{Ni}_{12}\text{As}_7$, ПГ $P-6$, $a = 9,3582(2)$ Å, $c = 3,8149(1)$ Å, $R_B = 0,078$; та $\text{Y}_6\text{Ni}_{15}\text{As}_{10}$, ПГ $P6_3/m$, $a = 17,0101(1)$ Å, $c = 3,88759(4)$ Å, $R_B = 0,053$. Кристалічні структури $\text{Y}_2\text{Ni}_{12}\text{As}_7$ та $\text{Y}_6\text{Ni}_{15}\text{As}_{10}$ належать до гомологічної серії плоских двошарових гексагональних структур зі співвідношенням метал:металоїд = 2:1, склад яких описує формула $\text{Ln}_{n(n-1)}\text{M}_{(n+1)(n+2)}\text{X}_{n(n+1)+1}$.

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/znub-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/znub-2007-0907>.
5. Jeitschko W., Jaberg B. Lanthanoid nickel arsenides with the $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ 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 $\text{Sm}_{20}\text{Ni}_{42}\text{P}_{31}$ -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 $\text{R}_3\text{Ni}_7\text{As}_5$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) 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 $\text{Eu}_{20}\text{Ni}_{42}\text{As}_{31}$: 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 $\text{Ln}_6\text{Ni}_{20}\text{X}_{13}$ ($\text{X} = \text{P, As}$). *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 Ni_4 clusters in a marcasite-type host structure: The preparation and crystal structure of MNi_4X_2 compounds ($\text{X} = \text{P, As}$; $\text{M} = \text{Zr, Hf, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$). *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 Ln_2NiX_2 ($\text{X} = \text{P, As}$) with a filled 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 LaNi_5As_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 LnNi_2As_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 Y_2Ni_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 α -radiation), and Image Plate Huber G 670 (CuK α_1 - radiation). All calculations were performed using WinCSD and FullProf software.

The existence of six ternary compounds was confirmed: YNi₄As₂ (ZrFe₄Si₂ type), Y₂Ni₁₂As₇ (Zr₂Fe₁₂P₇ type), Y₆Ni_{20.04}As_{12.78} (Y₆Ni_{20.04}As_{12.78} type), Y₆Ni₁₅As₁₀ (Tb₆Ni₁₅As₁₀ type), Y₂₀Ni₄₂As₃₁ (Sm₂₀Ni₄₂P₃₁ 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: Y₂Ni₁₂As₇, Zr₂Fe₁₂P₇ 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 Y₆Ni₁₅As₁₀, Tb₆Ni₁₅As₁₀ type structure, space group *P*6₃/*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*₃-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 Y₆Ni₁₅As₁₀.

The crystal structures of ternary arsenides Y₂Ni₁₂As₇ and Y₆Ni₁₅As₁₀ 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.