

УДК 546.641'74+548.55

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕРНАРНОГО АРСЕНІДУ $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$

В. Бабіжецький, С. Стойко, О. Жак*

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

Рентгеноструктурним методом монокристала вивчено кристалічну структуру тернарного арсеніду $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$: просторова група $P6_3/m$, символ Пірсона $hP54$, $a = 1,31349(4)$ нм, $c = 0,38707(1)$ нм, $R_F = 0,0486$, $wR_F = 0,0512$, що належить до власного структурного типу, близькоспорідненого з типом $Ho_6Ni_{20}P_{13}$. Кристалічна структура арсеніду $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$ належить до гомологічного ряду плоских двошарових гексагональних структур із вмістом металоїду 0,33 мол. частки, склад яких описує загальна формула $Ln_{n(n-1)}M_{(n+1)(n+2)}X_{n(n+1)}$.

Ключові слова: кристалічна структура, метод монокристала, арсенід, ітрій, нікель.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6101.071>

1. Вступ

Потрійні системи $Ln-Ni-As$, де Ln – рідкісноземельний метал (РЗМ), сьогодні маловивчені, в літературі для більшості систем немає даних про ізотермічні перерізи відповідних діаграм стану, наведено лише деякі відомості про окремі тернарні арсеніди РЗМ, і перехідних металів, зокрема нікелю. Так, у системі $Y-Ni-As$ відомо про існування чотирьох тернарних сполук: YNi_4As_2 (структурний тип (СТ) $ZrFe_4Si_2$, просторова група (ПГ) $P4_2/mnm$) [1]; $Y_2Ni_{12}As_7$ (СТ $Zr_2Fe_{12}P_7$, ПГ $P\bar{6}$) [2]; $Y_{20}Ni_{42}As_{31}$ (СТ $Sm_{20}Ni_{42}P_{30}$, ПГ $P6_3/m$) [3]; $Y_7Ni_{19}As_{13}$ (СТ $Zr_6Ni_{20}P_{13}$, ПГ $P\bar{6}$) [4]. Для жодної з цих сполук не визначено координат атомів у кристалічній структурі, лише наведено просторову групу, параметри елементарних комірок та висловлено припущення про їхню належність до певних структурних типів. Склад тернарного арсеніду $Y_7Ni_{19}As_{13}$ з гексагональною структурою типу $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ у праці [4] наведено згідно з номінальним складом досліджених зразків.

Під час систематичного дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі $Y-Ni-As$ за температури 970 К виявлено тернарну сполуку $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$, результати вивчення кристалічної структури якої є предметом цієї публікації.

2. Матеріали та методика експерименту

Як вихідні матеріали для синтезу зразків використовували порошки нікелю, сірого (металевого) арсену та стружку ітрію (усі чистотою понад 0,9995 мас. частки основного компонента). Для синтезу зразків порошки компонентів, узяті у стехіометричному співвідношенні, ретельно перемішували і пресували у сталевій пресформі під тиском 5 МПа. Наважку розраховували на 1 г. Для компенсації втрат арсену під час синтезу до шихти додавали його надлишок (приблизно 2 ат. %).

Спресовані брикети запаювали у вакуумовані кварцові ампули, поміщали у муфельну піч і поступово (200 град/добу) нагрівали до 970 К, витримували за цієї температури 240 год та повільно охолоджували разом з пічкою. Спечені зразки переплавляли в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону з титановим гетером. Гомогенізуючий відпал одержаних сплавів виконували у вакуумованих кварцових ампулах за температури 970 К упродовж 1 500 год. Сплави гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул. Монокристали сполуки $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$ у вигляді голок вилучали із подрібненого відпаленого сплаву складу $Y_{15}Ni_{50}As_{35}$.

Експериментальний масив інтенсивностей відбить від монокристала одержали на монокристальному дифрактометрі Nonius Карра CCD (МоК α -випромінювання). Кристалічну структуру тернарного арсеніду $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$ розшифровано прямими методами у центросиметричній просторовій групі $P6_3/m$ за допомогою програми SIR97 [5]. Різницеві синтези Фур'є, уточнення координат, параметрів теплового зміщення атомів і коефіцієнтів заповнення атомами правильних систем точок (ПСТ) у структурі сполуки виконано за допомогою комплексу програм WinCSD [6].

3. Результати дослідження та їх обговорення

Результати рентгенівського фазового аналізу трикомпонентних зразків системи Y–Ni–As з вмістом 0,33 мол. частки арсену, відпалених за температури 970 К, засвідчили утворення тернарного арсеніду приблизного складу $Y_6Ni_{20}As_{13}$, параметри елементарної комірки якого були близькими до наведених у праці [4] для сполуки $Y_7Ni_{19}As_{13}$. На підставі даних про склад та метрику елементарних комірок виявленої сполуки та описаної в літературі, ми припустили, що це є одна й та сама фаза. Кристалічну структуру арсеніду $\sim Y_6Ni_{20}As_{13}$ вивчали рентгеноструктурним методом монокристала. Умови експериментального дослідження та кристалографічні характеристики цього арсеніду для уточненого складу $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$ наведено у табл. 1.

Спочатку запропонували модель структури, в якій усі атоми ітрію, нікелю та арсену займали окремі положення $6h$, за винятком атомів Ni6, розташованих у положенні $2c$, центросиметричної просторової групи $P6_3/m$.

Уточнення координат і параметрів теплового зміщення атомів в ізотропному наближенні засвідчило, що положення Ni2 та Ni3 заселені атомами нікелю частково, відповідні коефіцієнти заповнення позицій становили близько 25 та 67 %. Крім того, на різницевому синтезі Фур'є виявлено максимуми електронної густини в положеннях $2a$, $2b$ та $6h$. Ці позиції частково заселені атомами арсену (As4 і As3) та нікелю (Ni1), відповідно. Отже, у кристалічній структурі цього арсеніду простежується частково розупорядковане розташування атомів у кристалографічних позиціях, а уточнений склад сполуки описує формула $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$.

Остаточно модель структури уточнили в анізотропному наближенні. Стандартизовані уточнені координати атомів, коефіцієнти заповнення позицій та параметри теплового зміщення атомів наведено у табл. 2, а міжатомні віддалі та координаційні числа (КЧ) атомів – у табл. 3.

За спроби уточнити координати атомів та коефіцієнти заповнення позицій у структурі арсеніду $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$ у просторовій групі $P\bar{6}$ отримали схожу модель із неупорядкованим розташуванням атомів, що свідчить про недоцільність зміни центросиметричної просторової групи на нецентросиметричну. Отже, уточнена кристалічна структура арсеніду $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$ не ізоструктурна з фосфідом $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ [7], на відміну від даних праці [4] щодо структури цієї сполуки, а кристалізується у структурі власного типу центросиметричної просторової групи $P6_3/m$.

Таблиця 1

Умови дослідження кристалічної структури арсеніду $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$
та його кристалографічні характеристики

Table 1

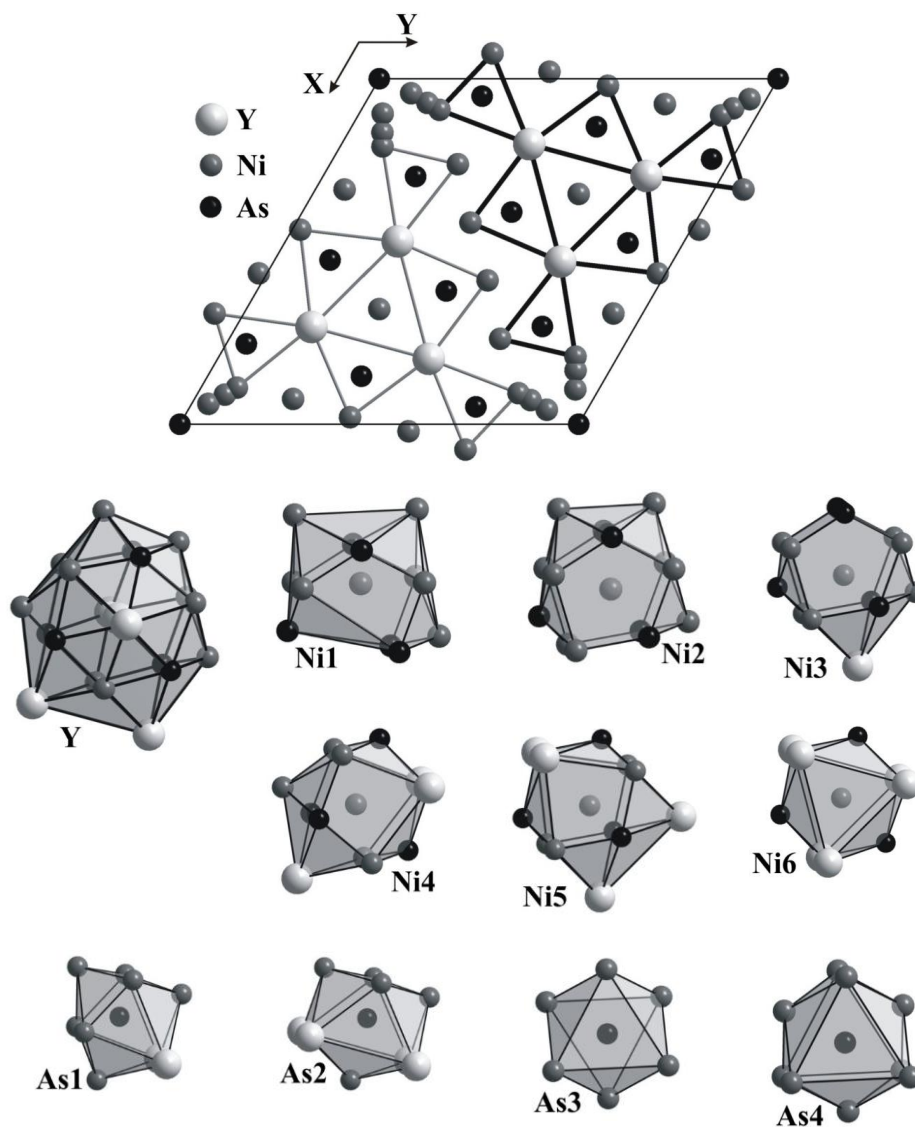
Crystal data and structure refinement details for $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$ arsenide

Структурний тип	власний
Просторова група	$P6_3/m$
Символ Пірсона	$hP54$
Параметри комірки: a , нм	1,31349(4)
c , нм	0,38707(1)
V , нм ³	0,5783
Кількість формульних одиниць, Z	1
Обчислена густина, г/см ³	7,66
Абсорбційний коефіцієнт, мм ⁻¹	50,212
Дифрактометр	Nonius Kappa CCD
Випромінювання	MoK α
Довжина хвилі, нм	0,071073
$\theta_{(макс)}$ (°)	42,11
Кількість виміряних рефлексів	4587
Кількість незалежних рефлексів	1490
Межі $h k l$	$-23 \leq h \leq 23$ $-23 \leq k \leq 23$ $-5 \leq l \leq 6$
Умови уточнення	$F(hkl), F(hkl) > 6\sigma F(hkl)$
Кількість незалежних рефлексів, використаних для уточнення	1085
Кількість параметрів для уточнення	56
R_F, wR_F	0,0486, 0,0512

Проекцію елементарної комірки арсеніду $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$ на площину XY та координаційні поліедри атомів зображено на рисунку.

Координаційне оточення атомів ітрію у структурі арсеніду $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$ – це гексагональні призми з додатковими атомами навпроти усіх граней (КЧ 20). Натомість атомам нікелю у цій структурі притаманні кілька видів координаційних поліедрів, зокрема найбільші координаційні числа (14 і 13) та поліедри у вигляді пентагональних призм з чотирма і трьома додатковими атомами навпроти бічних граней, відповідно, мають атоми Ni2 та Ni3, які частково заселяють сусідні позиції $6h$. Атоми Ni1, Ni4 і Ni5 центрують ромбічні призми з додатковими атомами навпроти бічних граней, їхні КЧ, відповідно, дорівнюють по 12. Найменше координаційне число 9 і тригонально-призматичну координацію з атомів ітрію з додатковими атомами арсену навпроти прямокутних граней мають атоми Ni6, розташовані у положенні $2c$.

Атоми арсену у структурі сполуки $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$ мають тригонально-призматичне (As1, As4) або тетрагонально-антипризматичне (As2) оточення з атомів металів з додатковими атомами навпроти прямокутних граней. Цікавою особливістю цієї структури є октаедрична координація (КЧ 6) атомів As3, які частково заповнюють положення $2b$ у початку координат. Таку саму координацію мають атоми фосфору у



Проекція елементарної комірки на площину XY , спосіб розміщення структурних фрагментів $[Y_3Ni_{10}As_6]$ та координаційні поліедри атомів у структурі арсеніду $Y_6Ni_{20.04}As_{12.78}$
Projection of the $Y_6Ni_{20.04}As_{12.78}$ structure on XY plane, mode of arrangement of structural fragments $[Y_3Ni_{10}As_6]$ and coordination polyhedra of the atoms

гексагональних структурах тернарних фосфідів ітрію та нікелю складу $Y_6Ni_{14,92}P_{10,18}$ [8] та $Y_{20}Ni_{42}P_{30,34}$ [9], що заповнюють правильні системи точок $2b$ (0 0 0) просторової групи $P6_3/m$ на 18 та 17 %, відповідно. Найближче оточення атомів арсену у структурі $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$ формують лише атоми металів, тобто зв'язків As–As у цій структурі немає, як і у всіх раніше описаних структурах тернарних фосфідів та арсенідів РЗМ і перехідних металів з вмістом p -елемента до 0,35 мол. частки [7].

На підставі кристалохімічного аналізу можна вважати, що структура тернарного арсеніду $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$ є представником нового структурного типу, що є похідним включення до раніше описаного типу $Ho_6Ni_{20}P_{13}$ [7, 10]. Структурі сполуки $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$ притаманне більш неупорядковане розташування атомів навколо осі шостого порядку порівняно зі структурою типу $Ho_6Ni_{20}P_{13}$. Головною відмінністю між цими структурами є те, що, крім часткового заповнення тригональних призм з центром на осі шостого порядку атомами As4 ($G = 21$ %), простежується також часткове заповнення октаедричних порожнин у початку координат атомами As3 ($G = 18$ %). Крім того, атоми нікелю Ni1, Ni2 та Ni3 статистично займають три взаємовиключні положення у структурі $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$, водночас у структурі типу $Ho_6Ni_{20}P_{13}$ таких положень є лише два (атоми Ni2 і Ni3).

Тернарний арсенід $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$ є третім членом гомологічного ряду двошарових гексагональних структур зі співвідношенням метал : металоїд, близьким або щодо дорівнює $1 : 2$, склад яких описує загальна формула $Ln_{n(n-1)}M_{(n+1)(n+2)}X_{n(n+1)}$, де n – ціле додатне число; Ln – атом найбільшого розміру (Zr, Y, рідкісноземельний метал); M – атом середнього розміру (перехідний метал); X – атом найменшого розміру (p -елемент, зокрема P або As) [11–13].

До цього ряду належать такі структурні типи арсенідів і фосфідів рідкісноземельних і перехідних металів гексагональної сингонії, як: Fe_2P ($n = 1$); $Zr_2Fe_{12}P_7$ ($n = 2$); $Zr_6Ni_{20}P_{13}$, $Ho_6Ni_{20}P_{13}$ ($n = 3$); $Y_6Ni_{14,92}P_{10,18}$, $Dy_{12}Ni_{30}As_{21}$ ($n = 4$); $Sm_{20}Ni_{42}P_{30}$, $Y_{20}Ni_{42}P_{30,34}$ ($n = 5$); $Tb_{15}Ni_{28}P_{21}$ ($n = 6$) [2–4, 7–9, 14].

У структурах представників цього гомологічного ряду можна виділити композиційні фрагменти, які є комбінацією тригональних призм з атомів Ln і M компонентів, центрованих атомами X , склад яких можна описати загальною формулою $Ln_{n(n-1)/2}M_{(n+1)(n+2)/2}X_{n(n+1)/2}$. Два такі фрагменти, з яких побудовані структури відповідних сполук, зміщені в елементарній комірниці на половину висоти найкоротшого періоду c гексагональної ґратки.

Так, структура арсеніду $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$ складається із з'єднаних основами тригональних призм $[NiY_6]$, $[AsY_4Ni_2]$ та $[AsY_2Ni_4]$, які формують через спільні бокові грані фрагмент складу $[Y_3Ni_{10}As_6]$ ($n = 3$). Спосіб розташування цих фрагментів у структурі $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$ зображено на рисунку.

Уточнені склади сполук $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$, $Y_6Ni_{14,92}P_{10,18}$ [8] та $Y_{20}Ni_{42}P_{30,34}$ [9] дещо відрізняються від ідеального складу, який відповідає наведеній вище формулі. Така різниця зумовлена частковим заповненням атомами фосфору чи арсену позицій $2a$ (0 0 1/4) і $2b$ (0 0 0) або їхньою відсутністю в цих позиціях та розщепленням позицій атомів нікелю, близьких до гвинтової осі шостого порядку.

Детальний опис ряду структур тернарних сполук, які реалізуються у спорідненій системі Y–Ni–P, де виявлено усі шість перших представників ряду (з урахуванням бінарного фосфіду Ni_2P , що має кристалічну структуру типу Fe_2P), наведено у праці [15].

Таблиця 2

Координати, параметри теплового зміщення атомів в анізотропному наближенні ($\times 10^2$ нм²) та коефіцієнти заповнення позицій (G) у структурі арсеніду $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$

Table 2

Coordinates, anisotropic displacement parameters of atoms ($\times 10^2$ nm²) and occupational parameters (G) in the structure of arsenide $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$

Атом	ПСТ	G	x	y	z	$B_{\text{екв}}$
Y	$6h$	1,0	0,47072(7)	0,28140(8)	1/4	0,62(2)
Ni1	$6h$	0,092(5)	0,101(2)	0,059(2)	1/4	1,0(4)
Ni2	$6h$	0,246(7)	0,1557(8)	0,0857(8)	1/4	1,6(2)
Ni3	$6h$	0,669(8)	0,1959(3)	0,1060(3)	1/4	1,22(7)
Ni4	$6h$	1,0	0,2473(1)	0,3206(1)	1/4	0,84(3)
Ni5	$6h$	1,0	0,4368(1)	0,0203(1)	1/4	0,80(3)
Ni6	$2c$	1,0	1/3	2/3	1/4	0,70(3)
As1	$6h$	1,0	0,05035(8)	0,28299(8)	1/4	0,76(2)
As2	$6h$	1,0	0,13902(8)	0,61420(8)	1/4	0,63(2)
As3	$2b$	0,180(7)	0	0	0	1,4(2)
As4	$2a$	0,209(7)	0	0	1/4	1,1(2)
Атом	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}		
Y	0,63(2)	0,64(2)	0,57(2)	0,31(2)		
Ni1	2,2(6)	1,5(5)	0,4(4)	1,8(5)		
Ni2	1,2(2)	1,6(3)	2,5(3)	1,2(3)		
Ni3	0,94(8)	1,32(8)	1,59(8)	0,70(8)		
Ni4	0,86(3)	0,79(3)	0,91(4)	0,44(3)		
Ni5	0,86(3)	0,73(3)	0,81(4)	0,40(3)		
Ni6	0,58(3)	B_{11}	0,94(6)	$1/2B_{11}$		
As1	0,70(3)	0,78(3)	0,77(3)	0,36(2)		
As2	0,60(2)	0,59(3)	0,68(3)	0,27(2)		
As3	0,8(2)	B_{11}	2,6(5)	$1/2B_{11}$		
As4	0,46(13)	B_{11}	2,3(4)	$1/2B_{11}$		

Примітка. $B_{\text{екв}} = 1/3(B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2)$; $B_{13} = B_{23} = 0$;
 $T = \exp[-1/4(B_{11}a^2h^2 + B_{22}b^2k^2 + B_{33}c^2l^2)]$.

Таблиця 3

Міжатомні віддалі (δ) та координаційні числа атомів (КЧ) у структурі арсеніду $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$

Table 3

Interatomic distances (δ) coordination numbers of atoms in the structure of arsenide $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$

Атоми	δ , нм	Атоми	δ , нм	Атоми	δ , нм	Атоми	δ , нм
Y	2As1 0,2942(1)	Ni2	2As3 0,2021(9)	Ni4	1As2 0,2372(2)	As1	1Ni3 0,2333(4)
(КЧ 20)	2As2 0,2996(1)	(КЧ 14)	1As1 0,2454(11)	(КЧ 12)	1As1 0,2379(2)	(КЧ 9)	1Ni5 0,2359(2)
	2As2 0,3013(1)		2Ni1 0,246(2)		2As1 0,2417(1)		1Ni4 0,2379(2)
	2Ni6 0,30132(8)		2Ni1 0,251(2)		1Ni3 0,2549(4)		2Ni4 0,2417(1)
	2Ni4 0,3117(1)		1Ni1 0,253(3)		1Ni2 0,2694(11)		2Ni3 0,2433(3)
	2Ni5 0,3142(1)		1Ni1 0,258(3)		2Ni3 0,2705(3)		1Ni2 0,2454(11)
	1Ni3 0,3166(4)		4Ni2 0,2625(10)		2Ni5 0,2761(1)		2Ni2 0,2653(7)
	1Ni4 0,3223(2)		2As4 0,2625(7)		2Ni2 0,2969(8)		1Ni1 0,275(3)
	1Ni5 0,3227(2)		2As1 0,2653(7)		1Ni1 0,298(3)		2Y 0,2942(1)
	1Ni5 0,3230(2)		1Ni4 0,2694(11)		2Y 0,3117(1)		2Ni1 0,303(2)
	2Y 0,38707(1)		2Ni3 0,2800(8)		1Y 0,3223(2)		
	2Y 0,4000(1)		2Ni3 0,2826(8)			As2	1Ni6 0,2287(1)
Ni1	2Ni1 0,200(4)		2Ni4 0,2969(8)	Ni5	1As1 0,2359(2)	(КЧ 9)	1Ni4 0,2372(2)
(КЧ 12)	4Ni1 0,225(2)		2Ni2 0,3073(15)	(КЧ 12)	1As2 0,2385(2)		1Ni5 0,2385(2)
	2As4 0,2253(14)	Ni3	1As4 0,2231(4)		2As2 0,2390(1)		2Ni5 0,2390(1)
	2Ni2 0,246(2)	(КЧ 13)	1As1 0,2333(4)		2Ni4 0,2761(1)		2Y 0,2996(1)
	2Ni2 0,251(2)		2As3 0,2432(4)		2Ni5 0,2770(1)		2Y 0,3013(1)
	2Ni2 0,258(3)		2As1 0,2433(3)		2Y 0,3142(1)		
	2Ni3 0,269(2)		1Ni4 0,2549(4)		1Y 0,3227(2)	As3	6Ni2 0,2021(9)
	1As1 0,275(3)		2Ni1 0,269(2)		1Y 0,3230(2)	(КЧ 6)	6Ni3 0,2432(4)
	2Ni3 0,278(2)		2Ni4 0,2705(3)				
	1Ni3 0,294(3)		2Ni1 0,278(2)	Ni6	3As2 0,2287(1)		
	1Ni4 0,298(3)		2Ni2 0,2800(8)	(КЧ 9)	6Y 0,30132(8)	As4	3Ni3 0,2231(4)
	2Ni1 0,301(3)		2Ni2 0,2826(8)			(КЧ 9)	6Ni1 0,2253(14)
	1Ni3 0,302(3)		1Ni1 0,294(3)				6Ni2 0,2625(7)
	2As1 0,303(2)		4Ni3 0,2953(4)				6Ni3 0,2953(3)
			2As4 0,2953(3)				
			1Ni1 0,302(3)				
			1Y 0,3166(4)				

Примітка. Курсивом позначено атоми, які частково займають взаємовиключні позиції у структурі і не враховані за обчислення КЧ.

4. Висновки

Отже, на підставі уточнення координат, коефіцієнтів заповнення кристалографічних позицій і параметрів теплового зміщення атомів рентгеноструктурним методом монокристала доведено, що тернарний арсенід ітрію і нікелю приблизного складу $Y_7Ni_{19}As_{13}$, якому раніше приписували структуру типу $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ (нецентросиметрична ПГ $P\bar{6}$), має уточнений склад $Y_6Ni_{20,04}As_{12,78}$ та кристалічну структуру нового типу, яка є похідною включення до раніше відомого типу $Ho_6Ni_{20}P_{13}$ (центросиметрична ПГ $P6_3/m$), і належить до гомологічного ряду плоских (двошарових) гексагональних структур із вмістом металоїду 0,33 мол. частки.

1. *Jeitschko W., Terbüchte L. J., Reinbold E. J.* et al. Phosphides and arsenides with the $ZrFe_4Si_2$ -type structure // *J. Less-Common Met.* 1990. Vol. 161. P. 125–134.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90321-A](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90321-A)
2. *Jeitschko W., Jaberger B.* Lanthanoid nickel arsenides with the $Zr_2Fe_{12}P_7$ structure // *J. Less-Common Met.* 1981. Vol. 79. P. 311–314.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(81\)90080-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(81)90080-1)
3. *Babizhetskyy V., Le Sénéchal C., Bauer J.* et al. Interaction of lanthanum or cerium with nickel and arsenic: Phase diagrams and structural chemistry // *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 287. P. 174–180. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00039-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00039-0)
4. *Madar R., Chaudouet P., Dhahri E.* et al. Mise en évidence d'une nouvelle série de pnictures ternaires de formule générale $Ln_6Ni_{20}X_{13}$ ($X = P, As$) // *J. Solid State Chem.* 1985. Vol. 56. P. 335–342. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90183-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90183-5)
5. *Altomare A., Burla M. C., Camalli M.* et al. SIR 97: A new tool for structure determination and refinement // *J. Appl. Cryst.* 1999. Vol. 32. P. 115–119.
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889898007717>
6. *Akselrud L., Grin Yu.* WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Cryst.* 2014. Vol. 47. P. 803–805.
DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
7. *Kuz'ma Yu. B., Chykhrij S. I.* Phosphides // in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Amsterdam: Elsevier Science B. V. 1996. Vol. 23. P. 285–434.
8. *Stoyko S., Oryshchyn S., Babizhetskyy V.* et al. Crystal structure of a new ternary phosphide $Y_6Ni_{15-x}P_{10+y}$ ($x = 0.08, y = 0.18$) // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 367. P. 156–161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.08.030>
9. *Stoyko S., Oryshchyn S., Babizhetskyy V.* et al. Crystal structure of yttrium nickel phosphide, $Y_{20}Ni_{42}P_{30.34}$ // *Z. Kristallogr. NCS.* 2006. Vol. 221. P. 259–260.
DOI: <https://doi.org/10.1524/ncrs.2006.0064>
10. *Pivan J. Y., Guerin R., Sergeant M.* Nouveaux phosphures ternaires: $Ho_6Ni_{20}P_{13}$, $Ho_{20}Ni_{66}P_{43}$ et $Ho_5Ni_{19}P_{12}$ // *C. R. Acad. Sci., Ser. II.* 1984. Vol. 299. P. 689–692.
11. *Yarmolyuk Ya. P., Aksel'rud L. G.* Homological series of planar (two-mesh) hexagonal structures // *Krystallohrafiya.* 1983. Vol. 28, No. 6. P. 1111–1117 (in Russian).
12. *Pivan J.Y., Guerin R., Sergeant M.* A new classification scheme to describe and predict structure types in pnictide and silicide chemistry // *J. Solid State Chem.* 1987. Vol. 68. P. 11–21. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90279-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90279-9)
13. *Pivan J. Y., Guerin R.* M_2X Intermetallics: Nonmetal insertion in a h.c.-like metallic distribution // *J. Solid State Chem.* 1998. Vol. 135. P. 218–227.
DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7625>

14. *Jeitschko W., Terbüchte L. J., Rodewald U. C.* The ternary lanthanoid nickel arsenides $Tb_{12}Ni_{30}As_{21}$ and $Dy_{12}Ni_{30}As_{21}$ with $(La,Ce)_{12}Rh_{30}P_{21}$ type related structure // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001. Vol. 627. P. 2673–2679.
DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200112\)627:12<2673::AID-ZAAC2673>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200112)627:12<2673::AID-ZAAC2673>3.0.CO;2-M)
15. *Zhak O., Stoyko S., Babizhetskyy V.* et al. Interaction of yttrium with nickel and phosphorus: Phase diagram and structural chemistry // *J. Solid State Chem.* 2013. Vol. 207. P. 87–93. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.09.005>

CRYSTAL STRUCTURE OF THE TERNARY ARSENIDE $Y_6Ni_{20.04}As_{12.78}$

V. Babizhetskyy, S. Stoyko, O. Zhak*

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: olha.zhak@lnu.edu.ua*

Crystal structure of the ternary yttrium and nickel arsenide $Y_6Ni_{20.04}As_{12.78}$ has been studied using single crystal X-ray diffraction data: space group $P6_3/m$, Pearson symbol $hP54$, lattice parameters $a = 1.31349(4)$ nm, $c = 0.38707(1)$ nm, final residual values are $R_F = 0.0486$, $wR_F = 0.0512$, own type structure, closely related with the ternary phosphide $Ho_6Ni_{20}P_{13}$.

Starting materials for the samples preparation were powders of yttrium, nickel, and grey arsenic, all with the stated purity not less than 99.95 mass %. Mixtures of the constituents in the stoichiometric ratio were pressed into pellets. The pellets were placed within evacuated fused silica tubes which were slowly heated to 970 K (200 K per day), kept at this temperature for 240 h, and then cooled to room temperature by shutting off the furnace. The sintered samples were next melted in arc furnace in purified argon atmosphere, then sealed again in evacuated silica tubes, annealed at 970 K during 1500 h, and quenched in cold water without breaking the tubes. Single crystals of the $Y_6Ni_{20.04}As_{12.78}$ arsenide were separated from the crushed annealed sample with the started composition $Y_{15}Ni_{50}As_{35}$.

The single crystal X-ray diffraction data were collected at room temperature on a Nonius Kappa CCD diffractometer with monochromatized $MoK\alpha$ radiation. The starting atomic parameters were derived via direct methods using the program SIR97 and subsequently refined by the WinCSD program package with anisotropic atomic displacement parameters.

Crystal structure of the ternary arsenide $Y_6Ni_{20.04}As_{12.78}$ was found to be closely related with the structure of ternary phosphide $Ho_6Ni_{20}P_{13}$. Main difference between these structures is the presence of the partly occupied ($G = 18\%$) by the arsenic atoms As_3 crystallographic position $2b$ (0 0 0). Moreover, in the $Y_6Ni_{20.04}As_{12.78}$ structure the Ni1, Ni2, and Ni3 atoms statistically occupy three mutually exclusive Wyckoff sites $6h$ of the space group $P6_3/m$, whereas there are only two such positions (Ni2 and Ni3 atoms) in the $Ho_6Ni_{20}P_{13}$ structure.

Crystal structure of the $Y_6Ni_{20.04}As_{12.78}$ arsenide belongs to the homological series of the flat two-layered hexagonal structures with the general composition described by the formulae $Ln_{n(n-1)}M_{(n+1)(n+2)}X_{n(n+1)}$ where Ln – Zr, Y or rare earth atom; M – transition metal; X – p -element, in particular, P or As.

Keywords: crystal structure, X-ray single crystal diffraction, arsenide, yttrium, nickel.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2019

Прийнята до друку 19.02.2020