

УДК 546:548.3

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕРНАРНОЇ СПОЛУКИ $Du_{1,33}Ni_3Ga_8$

Н. Муць*, А. Любицька, Я. Токайчук, Р. Гладішевський

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

Сплави системи $Du-Ni-Ga$, синтезовані електродуговим сплавленням і відпалені за температури $600\text{ }^\circ\text{C}$, досліджено рентгенівською порошковою дифракцією, скануючою електронною мікроскопією та енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією. Визначено кристалічну структуру нової сполуки $Du_{1,33}Ni_3Ga_8$: структурний тип $Gd_{1,33}Pt_3Al_8$, символ Пірсона $hR51$, просторова група $R-3m$, $a = 4,20103(9)$, $c = 37,8368(9)$ Å. Структура цієї сполуки належить до лінійної неоднорідної гомологічної серії сполук загальної формули $R_{0,67}T_nM_{2n+m}$ і складається з шарів складів $Du_{0,67}Ga$ та $NiGa_2$ у співвідношенні 2:3.

Ключові слова: система $Du-Ni-Ga$, рентгенівська порошкова дифракція, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, кристалічна структура, структурний тип $Gd_{1,33}Pt_3Al_8$, гомологічна серія структур.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6501.036>

1. Вступ

Згідно з базою даних Pearson's Crystal Data [1] в системі $Du-Ni-Ga$ утворюються 23 тернарні фази (табл. 1). В праці [2] побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $Du-Ni-Ga$ за температури $600\text{ }^\circ\text{C}$ і встановлено існування дев'ятнадцяти сполук (виділені жирним в табл. 1); однак область діаграми стану з вмістом >75 ат. % Ga не було досліджено. Вісім тернарних фаз володіють областями гомогенності з утворенням твердих розчинів заміщення Ni/Ga , тоді як інші одинадцять сполук мають точкові склади. Кристалічну структуру сполук зі стехіометрією 1:3:7 та 1:2:7 в області з великим вмістом галію (63,6 і 70 ат. % Ga, відповідно) не визначено. Мета нашої праці – дослідити систему $Du-Ni-Ga$ за температури $600\text{ }^\circ\text{C}$ в області, багатій на Ga, зокрема визначення кристалічної структури згаданих тернарних сполук.

2. Матеріали та методика експерименту

Для дослідження системи $Du-Ni-Ga$ в області, багатій на Ga, було виготовлено потрібні сплави складів $Du_{9,1}Ni_{27,3}Ga_{63,6}$ (1:3:7) та $Du_{10}Ni_{20}Ga_{70}$ (1:2:7). Для цього використали метали такої чистоти: Du із вмістом основного компонента не менше 99,89 мас. %, Ni та $Ga >99,99$ мас. %.

Зразки синтезували електродуговим сплавленням шихти з вихідних компонентів на мідному водоохолоджуваному поді за допомогою вольфрамового електрода. Для досягнення гомогенності зразки після першого сплавлення проплавили повторно, перевернувши на іншу сторону.

Таблиця 1

Кристаліграфічні характеристики сполук у системі Dy–Ni–Ga [1]

Table 1

Crystallographic parameters of the compounds in the system Dy–Ni–Ga [1]

Сполука	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група	Параметри комірки, Å
DyNi ₃ Ga ₉	ErNi ₃ Al ₉	<i>hR78</i>	<i>R32</i>	<i>a</i> = 7,2436, <i>c</i> = 27,4386
DyNi ₃ Ga ₇	<i>R3m</i>	<i>a</i> = 4,2040, <i>c</i> = 37,834
DyNi ₂ Ga ₇	...	<i>hR...</i>	...	<i>a</i> = 7,254, <i>c</i> = 27,465
Dy ₂ Ni _{10,2-7,5} Ga _{6,8-9,5}	Th ₂ Zn ₁₇	<i>hR57</i>	<i>R-3m</i>	<i>a</i> = 8,695–8,738, <i>c</i> = 12,192–12,311
Dy ₄ Ni ₁₀ Ga ₂₁	Ho ₄ Ni ₁₀ Ga ₂₁	<i>mS70</i>	<i>C2/m</i>	<i>a</i> = 20,87, <i>b</i> = 4,091, <i>c</i> = 15,45, <i>β</i> = 125,35°
Dy ₁₅ Ni ₄₆ Ga ₅₀	Sm ₁₅ Ni ₅₂ Ga ₄₄	<i>hP111</i>	<i>P-6m2</i>	<i>a</i> = 8,787, <i>c</i> = 24,79
DyNi _{3,2-2,5} Ga _{1,8-2,5}	YCo ₃ Ga ₂	<i>hP18</i>	<i>P6/mmm</i>	<i>a</i> = 8,679–8,837, <i>c</i> = 4,122–4,082
DyNiGa ₄ α	YNiAl ₄	<i>oS24</i>	<i>Cmcm</i>	<i>a</i> = 4,069, <i>b</i> = 15,230, <i>c</i> = 6,529
DyNi _{0,9} Ga ₄ β	TbNi _{0,9} Ga ₄	<i>tI46</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>a</i> = 4,1790, <i>c</i> = 23,6450
Dy ₃ Ni _{2,8-2,1} Ga _{8,2-8,9}	La ₃ Al ₁₁	<i>oI28</i>	<i>Immm</i>	<i>a</i> = 4,132–4,136, <i>b</i> = 12,403–12,449, <i>c</i> = 9,438–9,430
Dy ₄ NiGa ₁₂	Y ₄ PdGa ₁₂	<i>cI34</i>	<i>Im-3m</i>	<i>a</i> = 8,532
DyNi _{2,58-2,40} Ga _{0,42-0,60}	CeNi ₃	<i>hP24</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>a</i> = 5,040–5,041, <i>c</i> = 16,18–16,22
DyNiGa ₂	MgCuAl ₂	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	<i>a</i> = 4,103, <i>b</i> = 10,04, <i>c</i> = 6,634
Dy ₃ Ni ₆ Ga ₂	Ce ₃ Ni ₆ Si ₂	<i>cI44</i>	<i>Im-3m</i>	<i>a</i> = 8,862
DyNiGa	TiNiSi	<i>oP12</i>	<i>Pnma</i>	<i>a</i> = 6,832, <i>b</i> = 4,285, <i>c</i> = 7,323
DyNi _{0,9-0,57} Ga _{1,1-1,43}	KHg ₂	<i>oI12</i>	<i>Imma</i>	<i>a</i> = 4,263–4,323, <i>b</i> = 6,871–6,984, <i>c</i> = 7,338–7,467
Dy ₂ Ni _{1,5} Ga _{2,5}	Lu ₂ CoGa ₃	<i>hP24</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>a</i> = 8,6598, <i>c</i> = 7,0445
DyNi _{0,41-0,23} Ga _{1,59-1,77}	CaIn ₂	<i>hP6</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>a</i> = 4,342–4,317, <i>c</i> = 7,160–7,400
Dy ₂ Ni ₂ Ga	W ₂ CoB ₂	<i>oI10</i>	<i>Immm</i>	<i>a</i> = 4,167, <i>b</i> = 5,336, <i>c</i> = 8,272
DyNi _{0,9-0,8} Ga _{0,1-0,2}	ТII	<i>oS8</i>	<i>Cmcm</i>	<i>a</i> = 3,72, <i>b</i> = 10,29, <i>c</i> = 4,258 для DyNi _{0,9} Ga _{0,1}
Dy ₂₁ Ni _{8,75-5,25} Ga _{5,25-8,75}	Er ₂₁ Ni ₉ Ga ₅	<i>tI140</i>	<i>I4/mcm</i>	<i>a</i> = 11,432–11,851, <i>c</i> = 24,52–25,36
Dy ₂₆ Ni _{6,5} Ga _{10,5}	Sm ₂₆ Co ₁₁ Ga ₆	<i>tP86</i>	<i>P4/mbm</i>	<i>a</i> = 11,6006, <i>c</i> = 15,2189
Dy ₆ Ni ₂ Ga	Ho ₆ Co ₂ Ga	<i>oI36</i>	<i>Immm</i>	<i>a</i> = 9,327, <i>b</i> = 9,500, <i>c</i> = 9,882

Гомогенізаційний відпал зразків проводили за температури 600 °C впродовж сімдесяти днів у вакуумованих кварцових ампулах у муфельній електропечі VULKAN A-550 (автоматичне регулювання температури з точністю ±5 °C).

З метою визначення складу індивідуальних фаз у зразках Dy_{9,1}Ni_{27,3}Ga_{63,6} та Dy₁₀Ni₂₀Ga₇₀ виконали енергодисперсійний рентгенівський спектральний аналіз (ЕДРС) на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU з енергодисперсійним рентгенівським мікроаналізатором Oxford Instruments Aztec One та детектором X-Max^N20.

Фазовий аналіз і визначення кристалічної структури провели на масивах рентгенівських дифракційних даних (дифрактометри ДРОН-2.0М з промінням Fe Kα та STOE Stadi P з промінням Cu Kα₁) з наступним уточненням вмісту фаз і параметрів структур методом Рітвельда за допомогою програми FullProf Suite [3]. Для пошуку прототипів використали бази даних Pearson's Crystal Data [1] та TYPiX [4], а для графічного зображення структур – програму DIAMOND [5].

3. Результати досліджень та їх обговорення

Енергодисперсійний рентгенівський спектральний аналіз

За результатами скануючої електронної мікроскопії зразок $\text{Dy}_{9,1}\text{Ni}_{27,3}\text{Ga}_{63,6}$ виявився двофазним (рис. 1, табл. 2): світла (основна) матриця відповідає тернарній сполуці $\text{Dy}_{1,33}\text{Ni}_3\text{Ga}_8$ (склад фази за результатами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) становить $\text{Dy}_{12(1)}\text{Ni}_{30(2)}\text{Ga}_{58(2)}$), темна матриця – бінарній сполуці Ni_2Ga_3 ($\text{Dy}_{0,9(3)}\text{Ni}_{43,8(8)}\text{Ga}_{55,3(6)}$). Загальний склад зразка за результатами ЕДРС – $\text{Dy}_{9,6}\text{Ni}_{31,2}\text{Ga}_{59,2}$.

Зразок $\text{Dy}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{70}$ містить дві фази: світла матриця – тернарна сполука DyNiGa_4 ($\text{Dy}_{18(1)}\text{Ni}_{20(2)}\text{Ga}_{62(3)}$), темна матриця – тернарна сполука DyNi_3Ga_9 ($\text{Dy}_{8,8(7)}\text{Ni}_{25,4(7)}\text{Ga}_{65,8(5)}$). Загальний склад зразка за результатами ЕДРС – $\text{Dy}_{11,1}\text{Ni}_{23,8}\text{Ga}_{65,1}$.

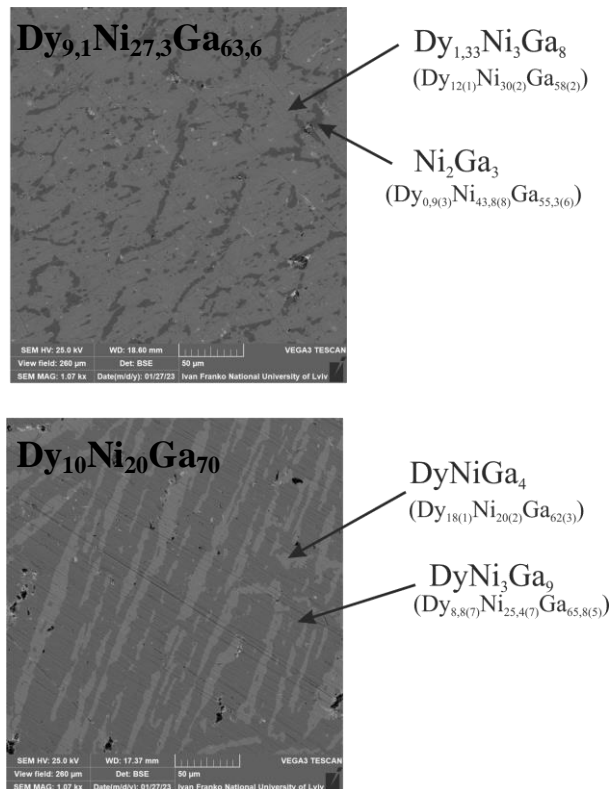


Рис. 1. Фотографії поверхонь зразків $\text{Dy}_{9,1}\text{Ni}_{27,3}\text{Ga}_{63,6}$ та $\text{Dy}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{70}$
(скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU)

Fig. 1. Photos of the surface of the $\text{Dy}_{9,1}\text{Ni}_{27,3}\text{Ga}_{63,6}$ and $\text{Dy}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{70}$ samples
(scanning electron microscope Tescan Vega 3 LMU)

Таблиця 2

Результати ЕДРС зразків Dy_{9,1}Ni_{27,3}Ga_{63,6} та Dy₁₀Ni₂₀Ga₇₀

Table 2

Results of the EDX analysis of the samples Dy_{9,1}Ni_{27,3}Ga_{63,6} and Dy₁₀Ni₂₀Ga₇₀

Склад фази	Усереднений	Фаза (структурний тип)
Зразок Dy_{9,1}Ni_{27,3}Ga_{63,6}		
Dy _{11,94} Ni _{30,81} Ga _{57,25}	Dy ₁₂₍₁₎ Ni ₃₀₍₂₎ Ga ₅₈₍₂₎	Dy _{1,33} Ni ₃ Ga ₈ (Gd _{1,33} Pt ₃ Al ₈)
Dy _{11,36} Ni _{28,41} Ga _{60,23}		
Dy _{12,99} Ni _{31,24} Ga _{55,77}		
Dy _{1,2} Ni _{43,09} Ga _{55,71}	Dy _{0,9(3)} Ni _{43,8(8)} Ga _{55,3(6)}	Ni ₂ Ga ₃ (Ni ₂ Al ₃)
Dy _{0,76} Ni _{43,52} Ga _{55,72}		
Dy _{0,62} Ni _{44,68} Ga _{54,69}		
Зразок Dy₁₀Ni₂₀Ga₇₀		
Dy _{17,15} Ni _{17,67} Ga _{65,18}	Dy ₁₈₍₁₎ Ni ₂₀₍₂₎ Ga ₆₂₍₃₎	DyNiGa ₄ (YNiAl ₄)
Dy _{17,75} Ni _{20,83} Ga _{61,42}		
Dy _{17,92} Ni _{21,89} Ga _{60,18}		
Dy _{8,38} Ni _{25,51} Ga _{66,11}	Dy _{8,8(7)} Ni _{25,4(7)} Ga _{65,8(5)}	DyNi ₃ Ga ₉ (ErNi ₃ Al ₉)
Dy _{9,35} Ni _{25,01} Ga _{65,64}		
Dy _{9,88} Ni _{24,50} Ga _{65,62}		
Dy _{8,48} Ni _{24,85} Ga _{66,67}		
Dy _{7,99} Ni _{26,34} Ga _{65,67}		
Dy _{8,54} Ni _{26,09} Ga _{65,37}		

Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи

За результатами рентгенофазового аналізу синтезовані зразки є також багатозонними. Результати фазового аналізу зразків Dy_{9,1}Ni_{27,3}Ga_{63,6} та Dy₁₀Ni₂₀Ga₇₀ подано в табл. 3.

Таблиця 3

Результати рентгенофазового аналізу зразків Dy_{9,1}Ni_{27,3}Ga_{63,6} та Dy₁₀Ni₂₀Ga₇₀

Table 3

Results of the phase analysis of the samples Dy_{9,1}Ni_{27,3}Ga_{63,6} and Dy₁₀Ni₂₀Ga₇₀

Зразок	Фаза (структурний тип, символ Пірсона, просторова група)	Вміст, мас. %	Параметри комірки, Å
Dy _{9,1} Ni _{27,3} Ga _{63,6}	Dy _{1,33} Ni ₃ Ga ₈ (Gd _{1,33} Pt ₃ Al ₈ , <i>hR51, R-3m</i>)	51,4(3)	<i>a</i> = 4,20103(9), <i>c</i> = 37,8368(9)
	Dy ₄ Ni ₁₀ Ga ₂₁ (Ho ₄ Ni ₁₀ Ga ₂₁ , <i>mS70, C2/m</i>)	25,6(2)	<i>a</i> = 20,7542(8), <i>b</i> = 4,0889(1), <i>c</i> = 15,3506(6), <i>β</i> = 124,760(2)°
	Ni ₂ Ga ₃ (Ni ₂ Al ₃ , <i>hP5, P-3m1</i>)	23,0(1)	<i>a</i> = 4,0537(1), <i>c</i> = 4,8875(1)
Dy ₁₀ Ni ₂₀ Ga ₇₀	DyNi ₃ Ga ₉ (ErNi ₃ Al ₉ , <i>hR78, R32</i>)	69,9(1)	<i>a</i> = 7,2530(8), <i>c</i> = 27,455(4)
	DyNiGa ₄ (YNiAl ₄ , <i>oS24, Cmcm</i>)	30,1(1)	<i>a</i> = 4,0806(8), <i>b</i> = 15,226(3), <i>c</i> = 6,556(1)

Зразок $Du_{9,1}Ni_{27,3}Ga_{63,6}$ містить три фази: основною (51,4(3) мас. %) є тернарна сполука $Du_{1,33}Ni_3Ga_8$ зі структурою типу $Gd_{1,33}Pt_3Al_8$ (символ Пірсона $hR51$, просторова група $R-3m$), додатковими є тернарна сполука $Du_4Ni_{10}Ga_{21}$ (структурний тип $Ho_4Ni_{10}Ga_{21}$, $mS70$, $C2/m$) та бінарна сполука Ni_2Ga_3 (структурний тип Ni_2Al_3 , $hP5$, $P-3m1$).

Зразок $Du_{10}Ni_{20}Ga_{70}$ містить дві фази: основна фаза (69,9(1) мас. %) – тернарна сполука $DuNi_3Ga_9$ зі структурою типу $ErNi_3Al_9$ ($hR78$, $R32$) та сполука $DuNiGa_4$ (структурний тип $YNiAl_4$, $oS24$, $Cmcm$).

Ми провели повне визначення кристалічної структури тернарної сполуки $Du_{1,33}Ni_3Ga_8$ методом Рітвельда за масивом дифракційних даних зразка складу $Du_{9,1}Ni_{27,3}Ga_{63,6}$, отриманого за кімнатної температури на дифрактометрі STOE Stadi P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання). Результати уточнення наведено в табл. 4, координати та параметри зміщення атомів у структурі сполуки $Du_{1,33}Ni_3Ga_8$ подано у табл. 5; дифрактограму зразка $Du_{9,1}Ni_{27,3}Ga_{63,6}$ наведено на рис. 2.

Особливістю опису кристалічної структури сполуки $Du_{1,33}Ni_3Ga_8$ є статистичне упорядкування атомів Ду (положення $6c$) та трикутників, утворених з атомів Ga ($18h$). Коефіцієнти заповнення цих положень не уточнювали, а зафіксували їх у співвідношенні 2:1 (на два атоми Ду припадає один трикутник Ga_3).

Таблиця 4

Результати уточнення кристалічних структур індивідуальних фаз у зразку $Du_{9,1}Ni_{27,3}Ga_{63,6}$ (дифрактометр STOE Stadi P, Cu $K\alpha_1$ проміння)

Table 4

Results of the refinement of the crystal structures of the individual phases in the sample $Du_{9,1}Ni_{27,3}Ga_{63,6}$ (diffractometer STOE Stadi P, Cu $K\alpha_1$ radiation)

Фаза	$Du_{1,33}Ni_3Ga_8$	$Du_4Ni_{10}Ga_{21}$	Ni_2Ga_3
Вміст, мас. %	51,4(3)	25,6(2)	23,0(1)
Структурний тип	$Gd_{1,33}Pt_3Al_8$	$Ho_4Ni_{10}Ga_{21}$	Ni_2Al_3
Просторова група	$R-3m$	$C2/m$	$P-3m1$
Символ Пірсона	$hR51$	$mS70$	$hP5$
Параметри комірки	4,20103(9) – 37,8368(9)	20,7542(8) 4,0889(1) 15,3506(6) $\beta = 124,760(2)^\circ$	4,0537(1) – 4,8875(1)
Об'єм комірки, Å^3	578,30(2)	1070,19(6)	69,552(3)
Густина, г см^{-3}	12,282	8,382	7,797
Параметр текстури G [напрям]	0,940(4) [110]	–	–
Інтервал кутів 2θ (крок), $^\circ$	6–110,625 (0,015)		
Кількість відбить	6976		
Кількість уточнених параметрів	33		
Фактор розбіжності R_B	0,0413	0,155	0,0598
Асиметрія $P1, P2$	0,072(5) 0,013(1)	0,087(5) 0,013(1)	0,072(5) 0,013(1)
Параметри ширини піків U, V, W	0,019(2), –0,003(2), 0,0096(6)		
Параметр змішування η	0,832(7)		
Фактори розбіжності R_p, R_{wp}, R_{exp}	0,0257, 0,0353, 0,0245		
Фактор добротності опису профілю χ^2	2,08		

Таблиця 5

Координати та параметри зміщення атомів у структурі сполуки $Dy_{1,33}Ni_3Ga_8$
 (структурний тип $Gd_{1,33}Pt_3Al_8$, символ Пірсона $hR51$,
 просторова група $R-3m$, $a = 4,20103(9)$, $c = 37,8368(9)$ Å)

Table 5

Atomic coordinates and displacement parameters for $Dy_{1,33}Ni_3Ga_8$
 (structure type $Gd_{1,33}Pt_3Al_8$, Pearson symbol $hR51$, space group $R-3m$, $a = 4.20103(9)$, $c = 37.8368(9)$ Å)

Атом	Правильна система	Координати атомів			Коефіцієнт заповнення	$B_{iso}, \text{Å}^2$
		x	y	z		
Dy	$6c$	0	0	0,26849(6)	0,667	0,54(5)
Ni1	$6c$	0	0	0,12156(8)	1	0,56(9)
Ni2	$3a$	0	0	0	1	1,13(13)
Ga1	$18h$	0,5452(5)	0,4578(5)	0,3951(1)	0,333	0,87(11)
Ga2	$6c$	0	0	0,18638(8)	1	0,60(8)
Ga3	$6c$	0	0	0,35082(9)	1	0,68(8)
Ga4	$6c$	0	0	0,44567(6)	1	0,60(7)

Автори праці [2] вказували на існування за температури 600°C двох тернарних сполук: $DyNi_3Ga_7$ (просторова група $R3m$, $a = 4,204$ Å, $c = 37,834$ Å) та $DyNi_2Ga_7$ (ромбодрична сингонія, $a = 7,254$ Å, $c = 27,465$ Å). Очевидно, сполука зі стехіометрією 1:3:7 відповідає тернарному галіду $Dy_{1,33}Ni_3Ga_8$, параметри кристалічної структури якого ми визначили вперше, а сполука зі стехіометрією 1:2:7 – це сполука $DyNi_3Ga_9$, кристалічну структуру якої визначили автори праці [6].

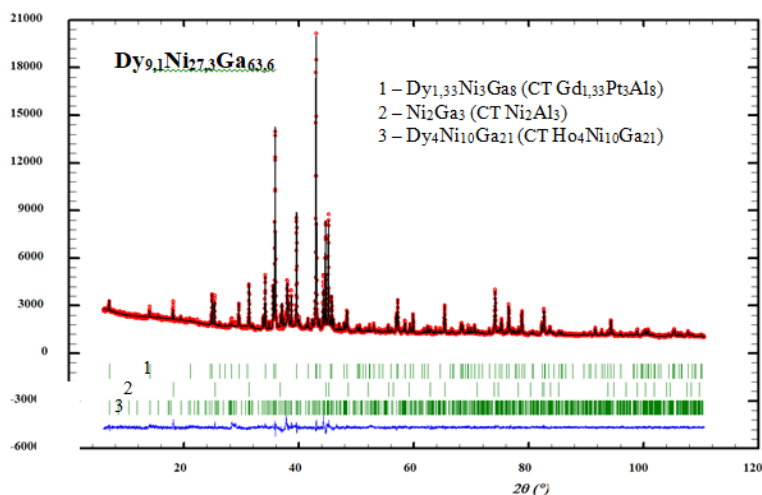


Рис. 2. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка $Dy_{9,1}Ni_{27,3}Ga_{63,6}$, відпаленого за 600°C упродовж 70 днів; $Cu K\alpha_1$ проміння ($Dy_{1,33}Ni_3Ga_8$ – 51,4(3) мас. %; Ni_2Ga_3 – 23,0(1) мас. %; $Dy_4Ni_{10}Ga_{21}$ – 25,6(2) мас. %)
 Fig. 2. Observed, calculated and difference X-ray powder diffraction patterns for the $Dy_{9,1}Ni_{27,3}Ga_{63,6}$ sample annealed at 600°C for 70 days; $Cu K\alpha_1$ radiation ($Dy_{1,33}Ni_3Ga_8$ – 51.4(3) mass %; Ni_2Ga_3 – 23.0(1) mass %; $Dy_4Ni_{10}Ga_{21}$ – 25.6(2) mass %)

Уточнену нами частину ізотермічного перерізу діаграми стану системи Dy–Ni–Ga за температури 600 °C подано на рис. 3.

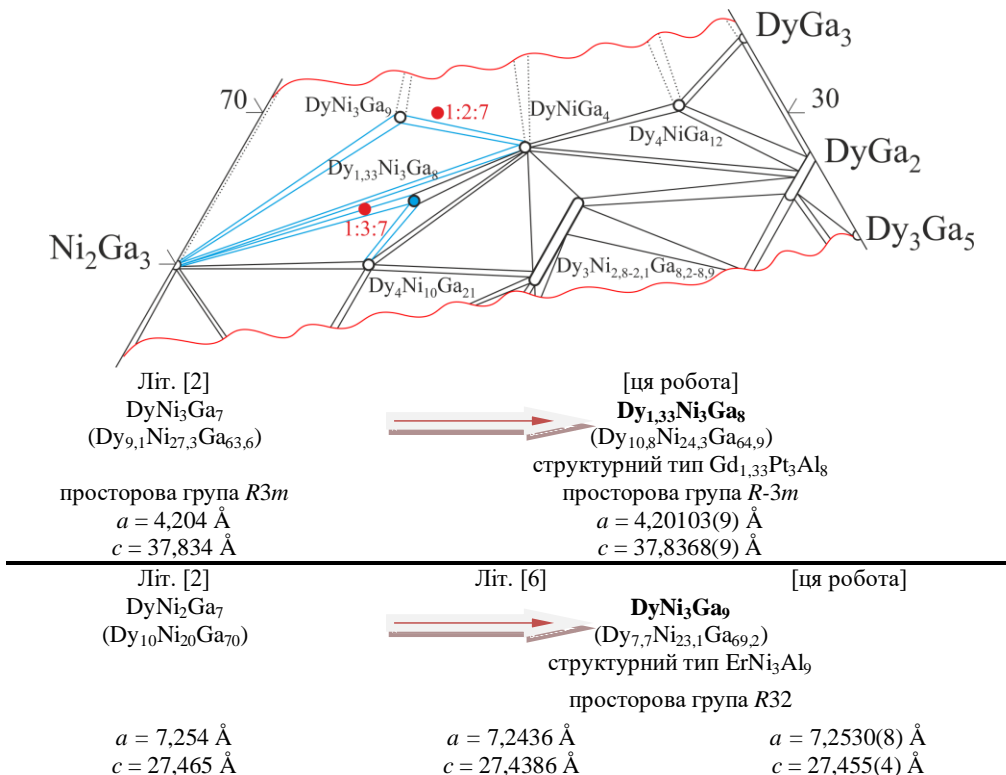


Рис. 3. Частина ізотермічного перерізу діаграми стану системи Dy–Ni–Ga в області, багатій на галій, доповнена результатами цієї роботи
Fig. 3. Part of the isothermal cross-section of the phase diagram of the system Dy–Ni–Ga in the Ga-rich region updated according to the results of this work

Структура сполуки Dy_{1,33}Ni₃Ga₈ належить до лінійної неоднорідної гомологічної серії сполук загальної формули $R_{0,67}T_nM_{2n+m}$ з $n = 1,5$, $m = 1 \rightarrow 2Dy_{0,67}Ni_{1,5}Ga_4 \equiv Dy_{1,33}Ni_3Ga_8$. Елементарна комірка цієї сполуки складається з шести атомних шарів складу Dy_{0,67}Ga (плоскі моноатомні шари) та дев'яти шарів (гофровані шари товщиною ~1,3 Å) складу NiGa₂. Формулу сполуки можна подати і в такий спосіб: $6Dy_{0,67}Ga + 9NiGa_2 \equiv Dy_4Ni_9Ga_{24} \equiv Dy_{1,33}Ni_3Ga_8$.

Шари, що містять атоми рідкісноземельного металу, розділені між собою одинарним шаром NiGa₂ чи двома послідовними шарами NiGa₂. Укладку атомних шарів у структурі сполуки Dy_{1,33}Ni₃Ga₈ (кристалографічний напрям [001]) в проекції вздовж осі *y*, а також проекції шарів Dy_{0,67}Ga та NiGa₂ вздовж осі *z* зображено на рис. 5. Міжатомні відстані і координаційні числа та многогранники в структурі сполуки Dy_{1,33}Ni₃Ga₈ наведено у табл. 6.

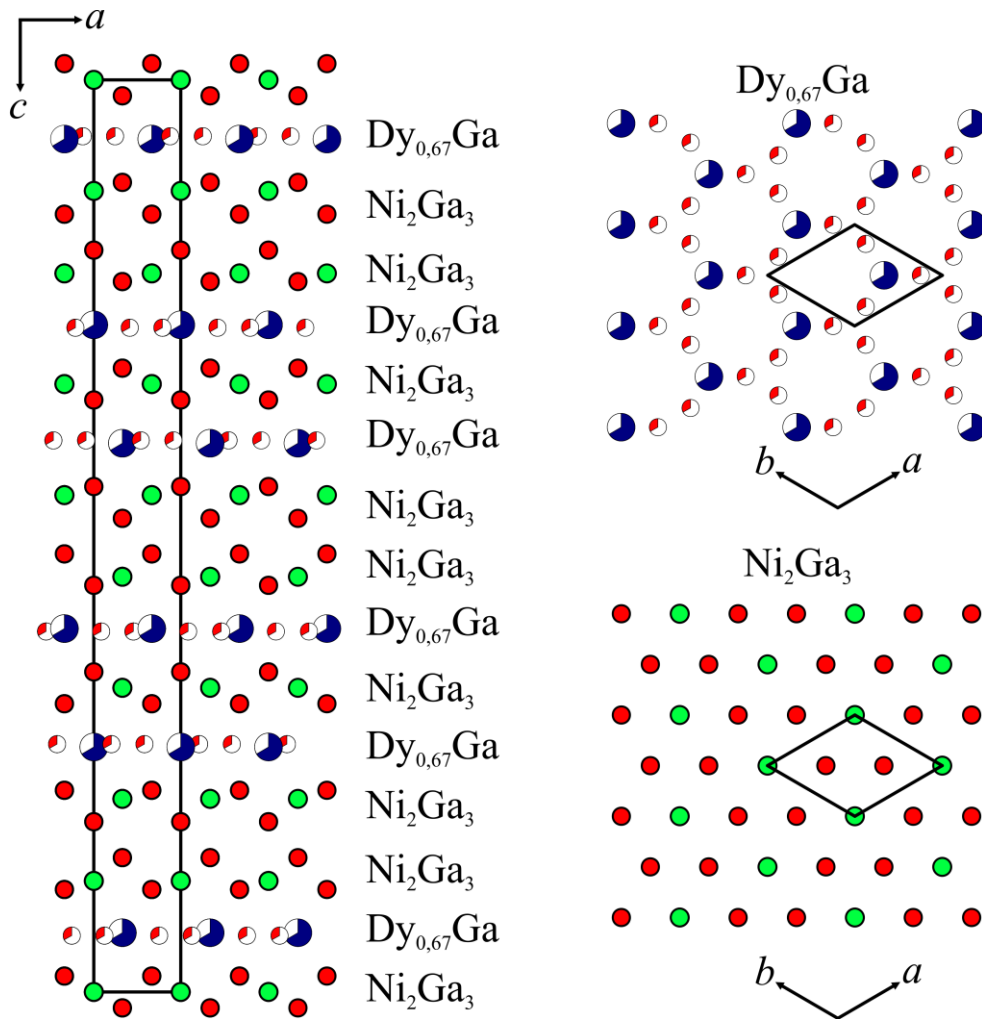


Рис. 4. Укладка атомних шарів у структурі сполуки $\text{Dy}_{1.33}\text{Ni}_3\text{Ga}_8$
(сегментами показано часткове заповнення положень атомів Dy та Ga)
Fig. 4. Stacking of atomic layers in the structure of $\text{Dy}_{1.33}\text{Ni}_3\text{Ga}_8$
(circles with segments indicate partial filling of the positions by Dy and Ga atoms)

Таблиця 6

Міжатомні відстані в структурі сполуки $Dy_{1,33}Ni_3Ga_8$ (структурний тип $Gd_{1,33}Pt_3Al_8$, символ Пірсона $hR51$, просторова група $R-3m$)

Table 6

Interatomic distances in the structure of the compound $Dy_{1,33}Ni_3Ga_8$ (structure type $Gd_{1,33}Pt_3Al_8$, Pearson symbol $hR51$, space group $R-3m$)

Атоми		δ , Å	Координаційне число, координаційний многогранник
Dy	-3Ga3	3,016(3)	КЧ = 17, КМ – $(Ga_6Ni_6)^{12p}(Ga_5)^{5c}$
	-3Ga4	3,019(2)	
	-1Ga2	3,107(4)	
	-1Ga3	3,115(4)	
	-3Ni1	3,239(3)	
	-3Ni2	3,450(2)	
	-3Ga1	2,986(4)	
Ni1	-1Ga1	2,437(5)	КЧ = 10, КМ – $(Ga_8)^{8cb}(Dy_2)^{2c}$
	-3Ga4	2,450(5)	
	-1Ga2	2,453(5)	
	-3Ga2	2,609(2)	
	-2Dy	3,239(3)	
Ni2	-2Ga1	2,507(4)	КЧ = 12, КМ – $(Ga_8)^{8cb}(Dy_4)^{4c}$
	-6Ga3	2,514(1)	
	-4Dy	3,450(2)	
Ga1	-1Ni1	2,437(5)	КЧ = 10, КМ – $(Ni_2Ga_6)^{8cb}(Dy_2)^{2c}$
	-1Ni2	2,507(4)	
	-2Ga1	2,632(5)	
	-2Ga3	2,704(4)	
	-2Ga4	2,858(4)	
	-2Dy	2,986(4)	
Ga2	-1Ni1	2,453(5)	КЧ = 11, КМ – $(Ni_2Ga_4)^{6p}(Ni_2Ga_2Dy)^{5c}$
	-3Ni1	2,609(2)	
	-3Ga4	2,757(2)	
	-3Ga2	2,848(3)	
	-1Dy	3,107(4)	
Ga3	-3Ni2	2,514(1)	КЧ = 11, КМ – $(Ni_2Ga_4Dy_2)^{8cb}(NiGaDy)^{3c}$
	-3Ga3	2,763(2)	
	-2Dy	3,016(3)	
	-1Dy	3,115(4)	
	-2Ga1	2,704(4)	
Ga4	-3Ni1	2,450(5)	КЧ = 10, КМ – $(Ni_2Ga_4Dy_2)^{8cb}(NiGa)^{2c}$
	-3Ga2	2,757(2)	
	-2Dy	3,019(2)	
	-2Ga1	2,858(4)	

Структурний тип $Gd_{1,33}Pt_3Al_8$ (символ Пірсона $hR51$, просторова група $R-3m$) [7, 8] є близькоспорідненим до типів $Yb_{0,67}Ni_2Al_6$, ($hP11$, $P-6m2$) [9] $DyNi_3Al_9$ ($hR99$, $R32$) [10], $ErNi_3Al_9$ ($hR78$, $R32$) [10] та $Sc_{0,6}Fe_2Si_{4,9}$ ($hP20$, $P6_3/mmc$) [11].

Структурний тип $Gd_{1,33}Pt_3Al_8$ представлений також у потрійних системах Ce–Pt–Al [1], Sm–{Pd, Pt}–Al [12], Er–Pt–Ga [13], а також в чотирикомпонентній Gd–Pt–Al–Si (сполука $Gd_{1,33}Pt_3Al_{6,7}Si$) [7].

4. Висновки

За результатами рентгенофазового, рентгеноструктурного та енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізів визначено фазовий склад зразків системи Dy–Ni–Ga, відпалених за температури 600 °C.

Визначено кристалічну структуру сполуки $Dy_{1,33}Ni_3Ga_8$ (структурний тип $Gd_{1,33}Pt_3Al_8$, символ Пірсона $hR51$, просторова група $R\bar{3}m$, $a = 4,20103(9)$, $c = 37,8368(9)$ Å). Структура сполуки $Dy_{1,33}Ni_3Ga_8$ належить до гомологічної серії сполук загальної формули $R_{0,67}T_nM_{2n+m}$ та складається з атомних шарів складів $Dy_{0,67}Ga$ та $NiGa_2$. Шари, що містять атоми рідкісноземельного металу, розділені між собою одинарним шаром чи двома послідовними шарами $NiGa_2$.

5. Подяки

Дослідження виконано в рамках науково-дослідної держбюджетної теми (номер державної реєстрації 0121U109766). Н. Муць та Я. Токайчук дякують за фінансову підтримку програми Simons Foundation (Award Number: 1290588).

1. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds // ASM International: Materials Park, Ohio, USA, Release 2023/24.
2. Vasilechko L. O., Grin' Yu. N. Phase equilibria in the Dy–Ni–Ga system at 600 °C // Inorg. Mater. 1996. Vol. 32. P. 512–515.
3. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
4. Parthé E., Gelato L., Chabot B., Penzo M., Cenzual K., Gladyshevskii R. TYPIC Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types. Springer–Verlag: Heidelberg, 1993. Vol. 1–4. 1596 p.
5. Brandenburg K. DIAMOND Crystal and Molecular Structure Visualization. Crystal Impact: Bonn, 1999.
6. Ninomiya H., Matsumoto Y., Nakamura S., Kono Y. et al. Magnetic properties and magnetic phase diagrams of trigonal $DyNi_3Ga_9$ // J. Phys. Soc. Jpn. 2017. Vol. 86. 124704. 7 p. DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSJ.86.124704>
7. Lattner S. E., Kanatzidis M. G. $Gd_{1,33}Pt_3(Al,Si)_8$ and $Gd_{0,67}Pt_2(Al,Si)_5$: two structures containing a disordered Gd/Al layer grown in liquid aluminum // Inorg. Chem. 2002. Vol. 41. P. 5479–5486. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic025623n>
8. Lutsyshyn Yu., Tokaychuk Ya., Davydov V., Gladyshevskii R. $Tb_{0,67}PdAl_3$ and $Gd_{1,33}Pt_3Al_8$ with layers of rare-earth-metal atoms and Al-atom triangles // Chem. Met. Alloys. 2008. Vol. 1. P. 303–316. DOI: <https://doi.org/10.30970/cma1.0078>
9. Matselko O., Pukas S., Lutsyshyn Yu., Gladyshevskii R. et al. Ternary aluminides $R_{0,67}Ni_2Al_6$ (R = Sc, Y, Gd–Lu) with partly disordered structures // J. Solid State Chem. 2013. Vol. 198. P. 50–56. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.09.031>

10. Gladyshevskii R. E., Cenxual K., Flack H. D., Parthé E. Structure of RNi_3Al_9 ($R = Y, Gd, Dy, Er$) with either ordered or partly disordered arrangement of Al-atom triangles and rare-earth-metal atoms // *Acta Crystallogr. B*. 1993. Vol. 49. P. 468–474.
DOI: <https://doi.org/10.1107/S010876819201173X>
11. Kotur B. Ya., Bruvo M. Crystal structure of the silicide $Sc_{1.2}Fe_4Si_{9.8}$ // *Sov. Phys. Crystallogr.* 1991. Vol. 36. P. 787–789.
12. Lutsyshyn Yu., Tokaychuk Ya., Gladyshevskii R. Crystal structure of the ternary compounds $Sm_{1.33}T_3Al_8$ ($T = Pd, Pt$) // *Abstr. XIX Int. Semin. Phys. Chem. Solids Adv. Mater. Czestochowa*, 2013. P. 120.
13. Oswald I. W. H., Gourdon O., Bekins A. Evans J. et al. $Er_{1.33}Pt_3Ga_8$: A modulated variant of the $Er_4Pt_9Al_{24}$ -structure type // *J. Solid State Chem.* 2016. Vol. 242. P. 161–167. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.04.009>

CRYSTAL STRUCTURE OF THE TERNARY COMPOUND $Dy_{1.33}Ni_3Ga_8$

N. Muts*, A. Liubyska, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii

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

Samples of the Dy–Ni–Ga system were prepared by arc-melting the elements under a purified argon atmosphere. The alloys were annealed at 600 °C for 70 days in vacuumized quartz ampoules, and subsequently quenched in cold water. X-ray powder diffraction data were recorded on a DRON-2.0M ($Fe K\alpha$) or STOE Stadi P diffractometer ($Cu K\alpha_1$ radiation). Energy-dispersive X-ray spectral analysis was performed on a Tescan Vega 3 LMU scanning electron microscope.

The crystal structure of the ternary compound $Dy_{1.33}Ni_3Ga_8$ was refined by the Rietveld method using X-ray powder diffraction data collected for a multiphase sample $Dy_{9.1}Ni_{27.3}Ga_{63.6}$ on the diffractometer STOE Stadi P: structure type $Gd_{1.33}Pt_3Al_8$, Pearson symbol $hR51$, space group $R-3m$, $a = 4.20103(9)$, $c = 37.8368(9)$ Å, $R_B = 0.0413$. A feature of the crystal structure is the statistical disorder of the Dy atoms (position $6c$) and triangles formed by Ga atoms (position $18h$). The occupancy parameters for these positions were not refined but were fixed according to the ratio 2:1 (two Dy atoms for one Ga_3 triangle).

The structure type $Gd_{1.33}Pt_3Al_8$ belongs to the linear homologous series of compounds with general formula $R_{0.67}T_nM_{2n+m}$ with $n = 1.5$, $m = 1$ ($2R_{0.67}T_{1.5}M_4 \equiv R_{1.33}T_3M_8$) and consists of atom layers of the composition $R_{0.67}M$ and slabs TM_2 . The layers containing the rare-earth metal atoms are separated by double or single slabs TM_2 . The unit cell of the compound $Dy_{1.33}Ni_3Ga_8$ contains six layers $Dy_{0.67}Ga$ (almost planar monoatomic layers) and nine slabs $NiGa_2$ (corrugated layers with a thickness of ~ 1.3 Å): $6Dy_{0.67}Ga + 9NiGa_2 \equiv Dy_4Ni_9Ga_{24} \equiv Dy_{1.33}Ni_3Ga_8$.

The structure type $Gd_{1.33}Pt_3Al_8$ ($hR51$, $R-3m$) is closely related to the structure types $Yb_{0.67}Ni_2Al_6$, ($hP11$, $P-6m2$), $DyNi_3Al_9$ ($hR99$, $R32$), $ErNi_3Al_9$ ($hR78$, $R32$), and $Sc_{0.6}Fe_2Si_{4.9}$ ($hP20$, $P6_3/mmc$).

Keywords: Dy–Ni–Ga system, X-ray powder diffraction, energy-dispersive X-ray spectroscopy, crystal structure, structure type $Gd_{1.33}Pt_3Al_8$, homologous structure series.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2023

Прийнята до друку 09.09.2024