

УДК 546:548.736.39

**Володимир ЛЕВИЦЬКИЙ¹, Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ¹, Володимир СМЕТАНА²,
Богдан КОТУР¹**

ПОЛІМОРФІЗМ СПОЛУКИ Du_3Ni_2 : КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА α - Du_3Ni_2 І β - Du_3Ni_2

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

²344 Spedding Hall, Ames Laboratory, Ames, IA 50011-3020, USA
e-mail: v.levycky@gmail.com

Повільним охолодженням розплаву синтезовано об'ємний полікристалічний зразок, що містив нову, високотемпературну модифікацію сполуки Du_3Ni_2 (β - Du_3Ni_2). Рентгенівським методом порошку встановлено належність кристалічної структури цієї фази до структурного типу Er_3Ni_2 : просторова група $R\bar{3}$, $a_{hex} = 0,8531(1)$, $c_{hex} = 1,5767(3)$ нм. Методом монокристала уточнено кристалічну структуру низькотемпературної модифікації сполуки Du_3Ni_2 (α - Du_3Ni_2): структурний тип α - Du_3Ni_2 , просторова група $C2/m$, $a = 1,3456(3)$, $b = 0,37170(7)$, $c = 0,9656(2)$ нм, $\beta = 106,17(3)^\circ$, $R_1 = 0,044$; $wR_2 = 0,079$.

Ключові слова: Диспрозій, Нікель, кристалічна структура, монокристал, поліморфізм.

Вступ

На теперішній час літературні дані щодо більшості діаграм стану двокомпонентних інтерметалевих систем застаріли і потребують уточнення. Діаграми стану окремих систем були побудовані раніше, ніж визначено кристалічні структури бінарних сполук, що на них позначені. Особливо це стосується сполук з подібним хімічним складом чи поліморфними перетвореннями. Зокрема, для більшості сполук системи $Du-Ni$ за останні п'ять років було уточнено фазові рівноваги та методом монокристала кристалічні структури бінарних сполук [1–5]. Досліджуючи принагідно цю систему, ми зіштовхнулися з проблемою синтезу сполуки Du_3Ni_2 , позначеної на діаграмі стану [6]. З аналізу літератури з'ясувалось, що в основному автори [6] цитують роботу [7], у якій вперше було синтезовано Du_3Ni_2 і визначено її кристалічну структуру методом монокристала. Для синтезу сполуки автори [7] застосували левітаційне плавлення чистих компонентів з наступним триденним відпалюванням сплавів при 700–750 °С, з яких вибрали монокристал для структурного аналізу. У нашій роботі ми використали іншу методику, внаслідок чого одержали якісно нові результати.

Методика експерименту

Для синтезу зразка складу $Du_{70}Ni_{30}$, масою 0,300 г використано Диспрозій (злиток, чистотою 99,9 мас. %) та порошкоподібний Нікель (99,99 мас. %).

Стружку Диспрозію, одержану за допомогою напилка з берилієвої бронзи, було перемішано з Нікелем і спресовано у прес-формі за допомогою гідравлічного преса П-10 при тиску $\sim 0,5$ ГПа. Отриману таблетку помістили в танталову трубку, запаяну з одного боку і нещільно сплюснуту з іншого. Трубку запаяли у кварцову ампулу, попередньо відкачавши з неї повітря. Ампулу помістили в розігріту до 900°C муфельну піч МП-60, залишивши її на 24 год, після чого вимкнули живлення. Коли піч разом з ампулою охолочла до 500°C (приблизно за 30 хв), ампулу загартували у холодній воді. Після того ампулу розбили, танталову трубку акуратно розігнули і дістали її вміст. Видимих змін на зовнішній та внутрішній поверхні трубки не виявлено, що свідчить про відсутність реакції між зразком і Танталом за описаних вище умов.

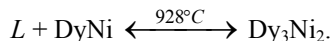
Дифрактограми порошку, зняті на дифрактометрі ДРОН-2,0М (Fe $K\alpha$ -випромінювання, $\lambda = 0,193736$ нм) з різних частин сплаву співпадають, що підтверджує гомогенність синтезованого зразка. З механічно подрібненого сплаву під мікроскопом вибрано зразки монокристалів для структурного аналізу. Попереднє тестування монокристалів проведено методом Лауе з використанням білого рентгенівського випромінювання (матеріал анода – Мо). Масив дифракційних даних від монокристала одержано на дифрактометрі STOE IPDS II (Mo $K\alpha$ -випромінювання, $\lambda = 0,071073$ нм). Для обробки масивів експериментальних дифракційних даних порошку використано пакет програм WinCSD [8, 9], монокристала – WinGX [10, 11] та SHELX [12, 13]. Рисунок кристалічної структури виконано за допомогою програми DIAMOND [14].

Результати експерименту та їх обговорення

Склад зразка $\text{Dy}_{70}\text{Ni}_{30}$ спеціально вибрали так, щоб він відповідав складу евтектики, згідно діаграми стану [6]:



а температури – близьку до температури утворення сполуки Dy_3Ni_2 :



Аналіз дифрактограми сплаву засвідчив вміст як мінімум двох фаз приблизно в однаковому співвідношенні (зразок нерівноважний). Дифракційні піки від однієї з них належали сполуці Dy_3Ni (СТ Fe_3C), а інші вдалося проіндексувати за моделлю структурного типу Er_3Ni_2 [15]. Уточнені параметри елементарних комірок обох сполук наведено у табл. 1. Для порівняння наведено літературні відомості для сполуки Dy_3Ni та ізоструктурних сполук складу Ln_3Ni_2 (Ln = лантаноїд). Наші попередні дослідження відпаленого при 600°C зразка вказували на присутність незначних кількостей сполуки Dy_3Ni_2 , яка мала структуру власного типу, визначену раніше у праці [7]. Тому, виходячи з температурних умов синтезу, модифікацію зі структурою типу Er_3Ni_2 можна вважати високотемпературною (β - Dy_3Ni_2), а модифікацію, описану в [7] – низькотемпературною (α - Dy_3Ni_2). Це твердження узгоджується з відомостями про поліморфізм сполуки Ho_3Ni_2 , описаний у праці [7], який у нашому випадку вперше виявлено для сполуки Dy_3Ni_2 .

З відтестованих методом Лауе зразків один монокристал був придатним для рентгеноструктурного аналізу. Визначені параметри елементарної комірки засвідчили моноклінну сингонію, а аналіз систематичних погашень ($h + k = 2n$) – базоцентризований тип ґратки Браве. Одержані величини узгоджувалися з даними праці

[7] стосовно кристалічної структури сполуки α-Dy₃Ni₂. Тому для уточнення структури сполуки цю модель було взято за вихідну.

Таблиця 1

Кристалографічні параметри та умови синтезу сполук Dy ₃ Ni та Ln ₃ Ni ₂							
Сполука	СТ	ПГ	Параметри елементарної комірки			V, нм ³	Література, умови синтезу
			a, нм	b, нм	c, нм		
Dy ₃ Ni	Fe ₃ C	Pnma	0,685	0,960	0,626	0,412	[16], левіт. пл., відп. 450–700 °C
			0,6863	0,9553	0,6302	0,413	[3], ел.-дуг. пл., відп. 600°C
			0,68512(9)	0,9521(2)	0,62759(9)	0,4094(2)	*
Tb ₃ Ni ₂	α-Dy ₃ Ni ₂	C2/m	0,1338	0,371	0,964	0,461	[7], левіт. пл., відп. 700–750 °C
α-Dy ₃ Ni ₂	α-Dy ₃ Ni ₂	C2/m	0,13321	3,662	0,9512	0,447	[7], левіт. пл., відп. 700–750 °C
			0,13456(3)	0,37170(7)	0,9656(2)	0,4639(2)	*
α-Ho ₃ Ni ₂	α-Dy ₃ Ni ₂	C2/m	0,1330	0,365	0,951	0,445	[7], левіт. пл., відп. 700–750 °C
β-Dy ₃ Ni ₂	Er ₃ Ni ₂	R $\bar{3}$	0,8531(1)		1,5767(3)	0,9937(5)	*
β-Ho ₃ Ni ₂	Er ₃ Ni ₂	R $\bar{3}$	0,852		1,575	0,990	[15]
Er ₃ Ni ₂	Er ₃ Ni ₂	R $\bar{3}$	0,8472		1,680	0,975	[15]
Tm ₃ Ni ₂	Er ₃ Ni ₂	R $\bar{3}$	0,8433		1,5593	0,960	[17]
Lu ₃ Ni ₂	Er ₃ Ni ₂	R $\bar{3}$	0,83720		1,55314	0,943	[18]

Примітки. СТ – структурний тип; ПГ – просторова група; V – об'єм елементарної комірки; Літ. – література; левіт. пл. – левітаційне плавлення; відп. – відпалювання; ел.-дуг. пл. – електродугове плавлення; * – результати нашого дослідження

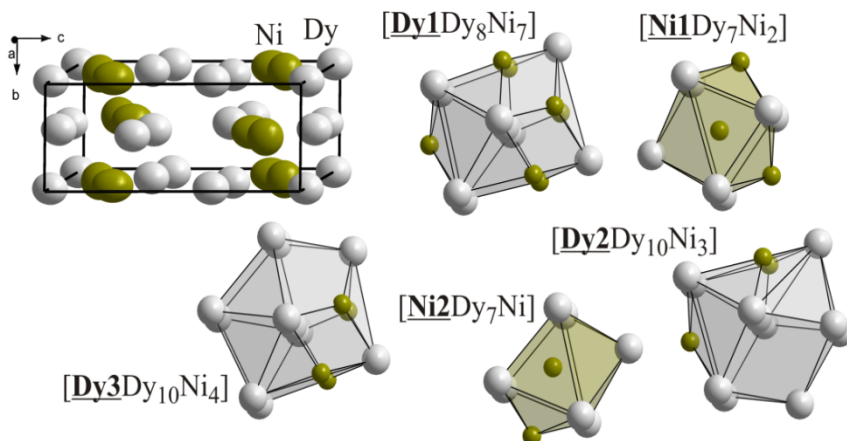


Рис. 1. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів сполуки α-Dy₃Ni₂.

У табл. 1 наведено уточнені параметри елементарної комірки сполуки. Деталі проведеного уточнення кристалічної структури сполуки α -Dy₃Ni₂ подані у табл. 2. Координати атомів та параметри їхнього ізотропного зміщення представлено у табл. 3, параметри анізотропного зміщення атомів – у табл. 4. На рис. 1 зображена елементарна комірка (атоми представлені еліпсоїдами їхніх анізотропних параметрів зміщення з імовірністю 99,9 %) та координаційні многогранники для усіх кристалографічних сортів атомів уточненої структури.

Таблиця 2

Деталі уточнення кристалічної структури сполуки α -Dy ₃ Ni ₂ методом монокристала	
Формула	Dy ₃ Ni ₂
Обчислена густина, г/см ³	8,662
Коефіцієнт абсорбції, мм ⁻¹	55,48
Кількість уточнюваних параметрів	32
Уточнення	F^2
θ_{min} , θ_{max} , град.	3,2; 26,6
Межі h , k , l	$-16 \leq h \leq 16$, $-3 \leq k \leq 4$, $0 \leq l \leq 12$
Загальна кількість відбиттів	776
Кількість незалежних відбиттів	554 ($R_{int} = 0,043$)
Кількість відбиттів з $I_0 \geq 2\sigma(I_0)$	437 ($R_{\sigma} = 0,049$)
Фактор розбіжності R_1 (R_1 усі відбиття) ^a	0,044 (0,071)
wR_2 (wR_2 усі відбиття) ^b	0,074 (0,079)
S по F^2 :	1,106
Коефіцієнт екстинкції ^b , k	$0,6(11) \cdot 10^{-4}$ (SHELXL)
$\Delta\rho_{min}$ та $\Delta\rho_{max}$ (e·Å ⁻³)	-1,36; +2,46

Примітки.

$$^a R_1 = [\Sigma(|F_o| - |F_c|)] / \Sigma|F_o|;$$

$$^b wR_2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}; w = 1 / [\sigma^2(F_o)^2 + (0,0337P)^2], \text{ де } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3;$$

$$^c F_c^* = kF_c [1 + 0,001F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$$

Таблиця 3

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки α -Dy ₃ Ni ₂					
Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{екв.} \times 10^2$ нм ²
Dy1	4i	0,13215(9)	0	0,99815(13)	0,0223(3)
Dy2	4i	0,40285(9)	0	0,32727(13)	0,0225(3)
Dy3	4i	0,14406(9)	0	0,37055(13)	0,0232(4)
Ni1	4i	0,5355(3)	0	0,1434(4)	0,0245(7)
Ni2	4i	0,7423(3)	0	0,2267(4)	0,0255(7)

Примітка. ПСТ – правильна система точок

У табл. 5 зібрано міжатомні відстані та координаційні числа атомів у структурі сполуки α -Dy₃Ni₂. Як видно з даних табл. 1, параметри елементарної комірки, визначені для сполуки α -Dy₃Ni₂ у праці [7] і у даній роботі, дещо відрізняються, що свідчить про невелику область гомогенності сполуки. Автори [7] синтезували зразки при номінальному складі сполуки, а синтезований нами зразок Dy₇₀Ni₃₀ –

містить граничний склад фази α-Dy₃Ni₂ з максимальним вмістом Диспрозію. Область гомогенності може бути зумовлена статистичним заповненням (Dy + Ni) позиції Dy2 за мінімального вмісту Диспрозію, про що свідчить порівняно більше значення ізотропного параметра зміщення атомів U_{iso} для цієї позиції 0,0120 нм², ніж для Dy1 (0,0106 нм²) та Dy3 (0,0105 нм²) [7]. Також ця позиція характеризується найменшим координаційним числом Диспрозію (13) і найкоротшими міжатомними віддалями $\delta_{Dy-Ni} = 0,278$ нм [7], у той час як, згідно наших результатів (табл. 5) найкоротші віддалі δ_{Dy-Ni} і δ_{Ni-Ni} становлять ~0,281 нм і ~0,267 нм, відповідно.

Таким чином, одержані результати засвідчують, що діаграма стану системи Dy–Ni потребує доопрацювання, що буде метою нашого подальшого дослідження.

Таблиця 4

Анізотропні параметри зміщення ($\times 10^2$ нм ²) атомів у структурі сполуки α-Dy ₃ Ni ₂				
АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}
Dy1	0,0219(6)	0,0193(6)	0,0274(7)	0,0098(5)
Dy2	0,0221(6)	0,0195(7)	0,0276(6)	0,0096(4)
Dy3	0,0215(6)	0,0204(7)	0,0291(6)	0,0095(5)
Ni1	0,0202(15)	0,0263(19)	0,0283(16)	0,0089(12)
Ni2	0,0191(15)	0,0211(18)	0,0368(18)	0,0087(13)

$$*U_{12} = U_{23} = 0$$

Таблиця 5

Міжатомні віддалі (δ, нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки α-Dy ₃ Ni ₂								
АТОМИ	δ	КЧ	АТОМИ	δ	КЧ	АТОМИ	δ	КЧ
Dy1–	2Ni1	0,2851(3)	Dy2–	2Ni2	0,2810(3)	Dy3–	2Ni2	0,2856(3)
	2Ni1	0,2948(3)		Ni1	0,2846(4)		2Ni1	0,2935(3)
	2Ni2	0,2950(3)		2Dy1	0,3567(2)		Dy1	0,3555(2)
	Ni2	0,3100(3)		Dy2	0,3620(3)		Dy2	0,3621(2)
	Dy3	0,3555(2)		Dy3	0,3621(2)		2Dy2	0,3660(2)
	Dy1	0,3566(2)		2Dy3	0,3660(2)		2Dy2	0,3662(2)
	2Dy2	0,3567(2)		2Dy3	0,3662(2)		2Dy3	0,3717(1)
	2Dy1	0,3668(2)		2Dy2	0,3717(1)		2Dy3	0,3723(5)
	2Dy1	0,3717(1)						
Ni2–	Ni1	0,2674(4)	Ni1–	Ni1	0,2667(7)			
	2Dy2	0,2810(3)		Ni2	0,2674(4)			
	2Dy3	0,2856(3)		Dy2	0,2846(4)			
	2Dy1	0,2950(3)		2Dy1	0,2851(3)			
	Dy1	0,3100(3)		2Dy3	0,2935(3)			
			2Dy1	0,2948(3)				

Висновки

Уперше виявлено температурний поліморфізм сполуки Dy₃Ni₂. Встановлено, що нова високотемпературна модифікація β-Dy₃Ni₂ належить до структурного типу Er₃Ni₂.

Методом монокристала уточнено кристалічну структуру низькотемпературної модифікації – α-Dy₃Ni₂. Виявлено збільшення параметрів елементарної комірки, у

порівнянні з попередніми дослідженнями цієї фази, що свідчить про концентраційну область гомогенності сполуки.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Levytskyy V., Babizhetskyy V., Kotur B., Smetana V.* Didysprosium heptanickel // *Acta Crystallogr.* – 2012. – Vol. E68. – P. i20.
2. *Levytskyy V., Babizhetskyy V., Kotur B., Smetana V.* Redetermination of dysprosium trinickel from single-crystal X-ray data // *Acta Crystallogr.* – 2012. – Vol. E68. – P. i83.
3. *Levytskyy V., Babizhetskyy V., Kotur B., Smetana V.* Redetermination of Dy₃Ni from single-crystal X-ray data // *Acta Crystallogr.* – 2013. – Vol. E69. – P. i80.
4. *Levytskyy V., Babizhetskyy V., Myakush O., Kotur B., Koval'chuk I.* Crystal structure and hydrogenation properties of the hexagonal Dy₂M₁₇ and Dy₂M₁₇C_x (M = Fe, Co, Ni; x < 0.5) compounds // *Chem. Met. Alloys.* – 2014 – Vol. 7. – P. 26–31.
5. *Левицький В., Бабіжецький В., Котур Б.* Уточнення фазових рівноваг у системі Dy–Ni при 800 °C в інтервалі 0–25 ат. % Dy // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім.* – 2014. – Вип. 55., Ч. 1. – С. 12–20.
6. *Zheng J.-X., Wang C.-Z.* Phase diagram of the alloys in Dy–Ni binary system // *Acta Phys. Sin.* – 1982. – Vol. 31. – P. 668–673.
7. *Moreau J. M., Paccard D., Parthé E.* The monoclinic, CrB-related, crystal structure of Tb₃Ni₂, Dy₃Ni₂ and Ho₃Ni₂ // *Acta Crystallogr.* – 1974. – Vol. B30. – P. 2583–2586.
8. *Akselrud L. G. et al.* WinCSD (Version 04.14). – 2014.
9. *Akselrud L. G., Grin Y.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr.* – 2014. – Vol. 47. – P. 803–805.
10. *Farrugia L. J.* WinGX (Version 2013.2). – 2013.
11. *Farrugia L. J.* WinGX and ORTEP for Windows: an update // *J. Appl. Crystallogr.* – 2012. – Vol. 45. – P. 849–854.
12. *Sheldrick G. M.* SHELXL-2013. – 2013.
13. *Sheldrick G. M.* A short history of SHELX // *Acta Crystallogr.* – 2008. – Vol. A64. – P. 112–122.
14. *Brandenburg K.* DIAMOND (Version 2.1e) / Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. – 2006.
15. *Moreau J. M., Paccard D., Gignoux D.* The crystal structure of Er₃Ni₂ // *Acta Crystallogr.* – 1974. – Vol. B30. – P. 2122–2126.
16. *Lemaire R., Paccard D.* Structure cristallographique des composés intermétalliques T₃Ni, T désignant un métal de terre rare ou l'yttrium // *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* – 1967. – Vol. 40. – P. 311–315.
17. *Василечко Л. О., Гринь Ю. Н., Ярмолюк Я. П.* Фазовые равновесия в системе Tm–Ni–Ga при 600°C // *Изв. РАН. Металлы* – 1995. – № 1. – С. 168–174.
18. *Romaka L., Romaka V., Stadnyk Yu.* New binary compounds in the Lu–Ni system // *Chem. Met. Alloys.* – 2011. – Vol. 4. – P. 89–93.

SUMMARY

Volodymyr LEVYTSKYI¹, Volodymyr BABIZHETSKYY¹, Volodymyr SMETANA², Bogdan KOTUR¹

**POLYMORPHISM OF Dy₃Ni₂ COMPOUND:
THE CRYSTAL STRUCTURE OF α-Dy₃Ni₂ AND β-Dy₃Ni₂**

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

²*344 Spedding Hall, Ames Laboratory, Ames, IA 50011-3020, USA
e-mail: v.levycky@gmail.com*

Bulk polycrystalline sample, containing new, high-temperature modification of Dy₃Ni₂ compound (β-Dy₃Ni₂), has been synthesized by slow cooling method. Its crystal structure was determined from powder X-ray diffraction data: structure type Er₃Ni₂, space group $R\bar{3}$, $a_{hex} = 0.8531(1)$ nm, $c_{hex} = 1.5767(3)$ nm. Crystal structure of low-temperature modification of Dy₃Ni₂ compound (α-Dy₃Ni₂) has been refined using single crystal X-ray diffraction method: structure type α-Dy₃Ni₂, space group $C2/m$, $a = 1.3456(3)$ nm, $b = 0.37170(7)$ nm, $c = 0.9656(2)$ nm, $\beta = 106.17(3)^\circ$, $R_1 = 0.044$; $wR_2 = 0.079$.

Keywords: dysprosium, nickel, crystal structure, single crystal, polymorphism.

Стаття надійшла 14.06.2016.
Після доопрацювання 29.06.2016.
Прийнята до друку 16.07.2016.