

УДК 546.832.74

*Ольга ЖАК*

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА АРСЕНІДУ HfNiAs

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

*Рентгеноструктурним методом полікристала вперше уточнено параметри атомів у кристалічній структурі тернарного арсеніду HfNiAs: просторова група  $Pnma$ , структурний тип  $TiNiSi$ ,  $a = 0,64000(6)$  нм,  $b = 0,38050(3)$  нм,  $c = 0,73378(6)$  нм,  $R_1 = 0,0428$ ,  $R_p = 0,0413$ ,  $R_{wp} = 0,0554$ .*

*Ключові слова: кристалічна структура, перехідний метал, гафній, нікель, арсенід.*

### Вступ

Діаграму фазових рівноваг потрійної системи Hf–Ni–As сьогодні не побудовано, натомість відомо про існування у цій системі чотирьох тернарних арсенідів: Hf<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>As<sub>3</sub> (структура типу Zr<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>P<sub>3</sub>) [1], HfNi<sub>0,75</sub>As<sub>2</sub> (структура типу HfCuSi<sub>2</sub>) [2], HfNi<sub>4</sub>As<sub>2</sub> (структура типу ZrFe<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>) [3] та сполуки еквімолярного складу HfNiAs [4], якій приписано ромбічну структуру типу Co<sub>2</sub>Si. Варто зазначити, що автори [4] рентгеноструктурним методом монокристала повністю вивчили кристалічну структуру тернарного арсеніду Гафнію та Кобальту HfCoAs, натомість для сполуки з Нікелем лише визначили сингонію та навели параметри елементарної комірки: просторова група  $Pnma$ ,  $a = 0,6421(2)$  нм,  $b = 0,3760(2)$  нм,  $c = 0,7331(3)$  нм.

Оскільки координат атомів і коефіцієнтів заповнення правильних систем точок у структурі арсеніду HfNiAs раніше не уточнювали, то мета нашої праці – синтезувати цю сполуку та детально вивчити її кристалічну структуру за допомогою рентгенівських методів аналізу.

### Матеріали та методика дослідження

Як вихідні матеріали використовували порошки гафнію, нікелю та сірого арсену (усі речовини з чистотою понад 0,9995 масової частки основного компонента). Для синтезу зразків порошки компонентів, узяті у стехіометричному співвідношенні, ретельно перемішували, 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 та спікали у муфельній печі з автоматичним регулюванням температури за поступового (~200 град/добу) підвищення температури від кімнатної до 1070 К і витримували за цієї температури протягом 100–150 год. Потім зразки повільно охолоджували разом із піччю, ампули розбивали, спечені брикети переплавляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному поді, який охолоджувався водою. Сплавлені зразки знову запаювали у

вакуумовані ампули та гомогенізували за 1070 К протягом 1000–1200 год. Гомогенізовані зразки гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул.

Синтезовані зразки досліджували за допомогою порошкового дифрактометра ДРОН-3М (Cu  $K_{\alpha}$ -випромінювання, кроковий метод реєстрації дифракційної картини,  $\theta/2\theta$ -сканування, інтервал кутів  $15^{\circ} \leq 2\theta \leq 100^{\circ}$  із кроком 0,05 градуса  $2\theta$ , час сканування в точці 15 с). Рентгенівський профільний, фазовий і структурний аналіз виконано за допомогою пакета програм WinCSD [5].

### Результати дослідження та їхнє обговорення

За результатами рентгенофазового аналізу у зразку вихідного складу  $\text{Hf}_{33,3}\text{Ni}_{33,3}\text{As}_{33,4}$ , що виготовлено за методикою, описаною вище, як головну фазу виявлено раніше відомий тернарний арсенід еквімолярного складу HfNiAs, якому у праці [4] приписано ромбічну структуру типу  $\text{Co}_2\text{Si}$ . Оскільки отримана нами дифрактограма практично не містила відбить інших фаз (виявлено лише слідові кількості бінарного інтерметаліду  $\text{Hf}_2\text{Ni}$ ), то ми провели повне уточнення параметрів атомів у структурі фази HfNiAs повнопрофільним методом Рітвельда [6] за дифрактограмою порошку.

Усі обчислення виконано за допомогою комплексу програм для структурного аналізу WinCSD [5]. Умови дослідження кристалічної структури сполуки HfNiAs, уточнені параметри елементарної комірки, інші кристалографічні характеристики та кінцеві величини факторів розбіжності наведено у табл. 1. Як вихідну модель використали розподіл атомів компонентів, як наведено у праці [4] для фази HfCoAs. Уточнені значення координат і параметрів теплового зміщення атомів в ізотропному наближенні у структурі арсеніду HfNiAs наведено в табл. 2, а експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми сполуки HfNiAs – на рис. 1. Простежується добре узгодження між теоретично розрахованою дифрактограмою сполуки HfNiAs та експериментально отриманою для зразка вихідного складу  $\text{Hf}_{33,3}\text{Ni}_{33,3}\text{As}_{33,4}$ .

Отримані нами результати засвідчують належність кристалічної структури арсеніду HfNiAs до структурного типу  $\text{TiNiSi}$  [7, 8] з цілком упорядкованим розташуванням атомів Гафнію, Нікелю й Арсену в кристалографічних позиціях 4c просторової групи  $Pnma$ .

Міжатомні відстані у структурі арсеніду HfNiAs (табл. 3) добре узгоджуються з відповідними сумами атомних радіусів чистих компонентів ( $r_{\text{Hf}} = 0,1564$  нм,  $r_{\text{Ni}} = 0,1246$  нм,  $r_{\text{As}} = 0,121$  нм [9]). Найкоротші відстані, які простежуються між атомами обох металів та Арсену, практично збігаються з сумами радіусів компонентів, а їхнє скорочення не перевищує 2,5 % від суми радіусів, що засвідчує переважання металевого типу зв'язку у цій сполуці.

Проекцію кристалічної структури сполуки HfNiAs на площину  $XZ$  і координаційні поліедри атомів зображено на рис. 2, а. Найбільші за розміром атоми Гафнію містяться у центрах деформованих пентагональних призм, утворених усіма типами атомів, з п'ятьма додатковими атомами навпроти бічних граней призм, відповідно, їхні координаційні числа (КЧ) дорівнюють 15. Атоми Нікелю і Арсену мають менші КЧ, які дорівнюють, відповідно, 12 та 10. Поліедри атомів Ni – це ромбічні призми з додатковими атомами навпроти усіх бічних граней, утворені усіма типами атомів, водночас атоми As розміщені в центрах тригональних призм, утворених тільки атомами металів, з трьома додатковими атомами навпроти бічних граней. Саме такий тип координації притаманний атомам Арсену та його

електронного аналога Фосфору у більшості бінарних і тернарних сполук з атомами перехідних і рідкісноземельних металів [10].

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики й умови уточнення структури арсеніду HfNiAs

Table 1

Experimental details and crystallographic data for the arsenide HfNiAs

Структурний тип	TiNiSi
Просторова група, кількість формульних одиниць	$Pnma$ $Z = 4$
Параметри комірки: $a$ , нм	0,64000(6)
$b$ , нм	0,38050(3)
$c$ , нм	0,73378(6)
Об'єм елементарної комірки, $V$ , нм <sup>3</sup>	0,17869(5)
Обчислена густина, г/см <sup>3</sup>	11,601(3)
Абсорбційний коефіцієнт, см <sup>-1</sup>	1386,82
Дифрактометр	ДРОН-3М
Випромінювання і довжина хвилі, нм	Cu $K\alpha$ , 0,154185
Спосіб уточнення	Повнопрофільний
Кількість атомів в комірці / атомних позицій	12 / 3
Кількість відбиттів / параметрів для уточнення	91 / 10
$2\theta_{\max}$ і $(\sin\theta/\lambda)_{\max}$	93,00 0,470
Кінцеві $R$ -фактори: $R_1$	0,0428
$R_p$	0,0413
$R_{wp}$	0,0554

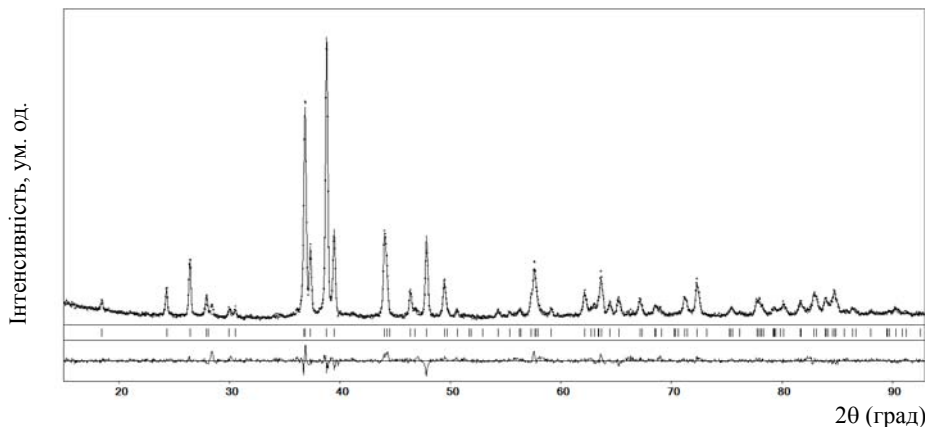


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (внизу рисунок) дифрактограми сполуки HfNiAs.

Fig. 1. Observed (points), calculated (solid line) and difference X-ray diffraction patterns of the arsenide HfNiAs.

Таблиця 2

Координати та параметри теплового зміщення атомів у структурі арсеніду HfNiAs

Table 2

Atomic positional and isotropic displacement parameters for the HfNiAs structure

Атоми	Позиція	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{130} \times 10^2, \text{нм}^2$
4Hf	4c	0,0273(5)	1/4	0,6875(4)	0,82(8)
4Ni	4c	0,1433(11)	1/4	0,0688(9)	0,9(2)
4As	4c	0,2685(13)	1/4	0,3844(12)	1,2(2)

Таблиця 3

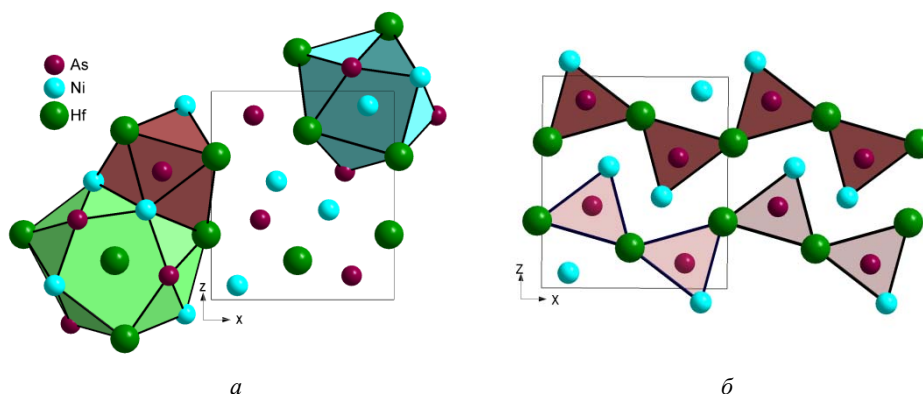
Міжатомні відстані ( $\delta$ ) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі арсеніду HfNiAs

Table 3

Interatomic distances ( $\delta$ ) and coordination numbers (CNs) of atoms in the structure of HfNiAs

Атоми	$\delta, \text{нм}$	КЧ	АТОМИ	$\delta, \text{нм}$	КЧ
Hf – 1As	0,2707(7)	15	Ni – 2As	0,2402(7)	12
– 2As	0,2723(5)		– 1As	0,2423(11)	
– 2As	0,2735(5)		– 1As	0,2450(11)	
– 2Ni	0,2830(7)		– 2Ni	0,2829(9)	
– 1Ni	0,2895(9)		– 2Hf	0,2830(7)	
– 2Ni	0,2970(7)		– 1Hf	0,2895(9)	
– 1Ni	0,3095(5)		– 2Hf	0,2970(7)	
– 2Hf	0,3329(4)		– 1Hf	0,3095(9)	
– 2Hf	0,3363(4)	As – 2Ni	0,2402(7)	9	
		– 1Ni	0,2423(11)		
		– 1Ni	0,2450(11)		
		– 1Hf	0,2707(7)		
		– 2Hf	0,2723(5)		
		– 2Hf	0,2735(5)		

Зауважимо, що в базі даних неорганічних матеріалів [11] арсеніду HfNiAs приписано структурний тип HoNiGa, який є одним із варіантів типу TiNiSi і відрізняється від нього протилежним до отриманого у нашому дослідженні розташуванням атомів Нікелю і Арсену у позиціях 4c просторової групи  $Pnma$ : 4Hf в 4c  $x \frac{1}{4} z$  ( $x = 0,023, z = 0,695$ ); 4As в 4c ( $x = 0,190, z = 0,073$ ); 4Ni в 4c ( $x = 0,298, z = 0,411$ ). У цьому разі також змінюється тип координації атомів меншого розміру, тобто в центрах тригональних призм мали би міститися атоми Нікелю, а не Арсену, що суперечить літературним даним про його головно тригонально-призматичну координацію.



**Рис. 2.** Проекція структури HfNiAs на площину XZ і координаційні поліедри атомів (а) та спосіб укладання тригональних призм у структурі (б).

**Fig 2.** Projection of the HfNiAs structure onto XZ-plane and coordination polyhedra of the atoms (a), and mode of trigonal prisms packing in the structure (b).

Під час уточнення кристалічної структури сполуки HfNiAs з використанням такої моделі розташування атомів Ni і As для коефіцієнтів заповнення кристалографічних позицій ( $G$ ) цими атомами отримано такі значення:  $G(\text{Ni}) = 1,21(2)$ ,  $G(\text{As}) = 0,83(2)$ , що дало підстави змінити розташування атомів Нікелю й Арсену так, як наведено вище у табл. 2. Такий спосіб розташування атомів у структурі HfNiAs цілком збігається з отриманим раніше розподілом атомів у структурі тернарного арсеніду Кобальту та Гафнію HfCoAs, яку вивчено методом монокристала у [4].

Зазначимо, що в усіх споріднених потрійних системах Ti–Ni–As, Zr–Ni–As та Hf–Ni–As відомі арсеніди еквімолярного складу з ромбічною структурою типу TiNiSi, причому повне дослідження кристалічної структури сполуки HfNiAs у нашому дослідженні виконано вперше.

Структура типу TiNiSi є надструктурою до бінарного типу Co<sub>2</sub>Si (правильніше до типу анти-PbCl<sub>2</sub>) [12], яка утворюється внаслідок упорядкованого розташування усіх типів атомів у трьох різних позиціях 4c просторової групи  $Pnma$ . Варто зазначити, що структурні типи TiNiSi та анти-PbCl<sub>2</sub> належать до класу структур з тригонально-призматичною координацією атомів найменшого розміру (клас 10) за класифікацією П. І. Крип'якевича [12], натомість структурний тип Co<sub>2</sub>Si характеризується дещо іншими параметрами комірки, співвідношенням параметрів і співвідношенням атомних радіусів компонентів, і, у підсумку, іншою координацією атомів, відповідно, він належить до класу з тригонально-біпірамідальною координацією атомів найменшого розміру (клас 12).

У структурі арсеніду HfNiAs, як і у структурах інших представників типу TiNiSi, тригональні призми, центровані атомами р-елемента, зокрема, As, сполучаються між собою ребрами у нескінченні гофровані стіни, зміщені одна щодо

одної на половину висоти періоду  $b$ , які у плоскій проекції мають вигляд стрічок із трикутників (рис. 2, б).

Варто також зазначити, що у структурному типі TiNiSi кристалізується велика кількість тернарних фосфідів двох перехідних металів  $MM'P$ , причому багатьом фосфідам цього структурного типу притаманні значні області гомогенності [11, 13]. Натомість у споріднених системах  $Ln-Ni-As$ , де  $Ln$  – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи, сполуки еквімолярного складу зазвичай кристалізуються у гексагональній структурі типу YbPtP [11, 13], причому арсенід LuNiAs виявлено зовсім недавно [14], фаза з такою структурою сьогодні невідома лише у системі Yb-Ni-As.

#### Висновок

Рентгеноструктурним методом полікристала уточнено параметри атомів у структурі тернарного арсеніду еквімолярного складу HfNiAs: просторова група  $Pnma$ , структурний тип TiNiSi, параметри комірки  $a = 0,64000(6)$  нм,  $b = 0,38050(3)$  нм,  $c = 0,73378(6)$  нм,  $R_1 = 0,0428$ ,  $R_p = 0,0413$ ,  $R_{wp} = 0,0554$ . Уточнені величини параметрів елементарної комірки дослідженої сполуки добре узгоджуються з літературними даними, структура арсеніду HfNiAs характеризується упорядкованим розташування усіх типів атомів у кристалографічних позиціях.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *El Ghadraoui E. H., Guerin R., Pivan J. Y., Padiou J., Sergent M.* Preparation, structure, and properties of new ternary arsenides and phosphides:  $Ni_3Zr_2P_3$ ,  $Ni_3Zr_2As_3$ ,  $Ni_3Hf_2P_3$ , and  $Ni_3Hf_2As_3$  // *J. Less-Common Met.* – 1985. – Vol. 105. – P. 187–196. ([https://doi.org/10.1016/0022-5088\(85\)90406-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90406-0)).
2. *Pivan J. Y., Guerin R., El Ghadraoui E. H.* New ternary pnictides  $MNi_{0,75}X_2$  ( $M \equiv Zr, Hf$ ) with a defective  $CaBe_2Ge_2$ -type structure-structure and properties // *J. Less-Common Met.* – 1988. – Vol. 136. – P. 303–312 ([https://doi.org/10.1016/0022-5088\(88\)90434-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(88)90434-1)).
3. *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 ( $X = P, As$ ;  $M = Zr, Hf, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) // *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)).
4. *Kleinke H., Franzen H.F.* Crystal Structures, Bonding and Electronic Structures of  $MM'As$ , a Series of New Ternary Arsenides ( $M = Zr, Hf$ ;  $M' = Fe, Co, Ni$ ) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1998. – Vol. 624. – P. 51–56. ([https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(199801\)624:1<51::AID-ZAAC51>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(199801)624:1<51::AID-ZAAC51>3.0.CO;2-Q)).
5. *Akselrud L., Grin Yu.* WinCSD: Software Package for Crystallographic Calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr.* – 2014. – Vol. 47. – P. 803–805. (<https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>).
6. *Masciocchi N.* The contribution of powder diffraction methods to structural crystallography: Rietveld and ab-initio techniques // *The Rigaku J.* – 1997. – Vol. 14. – N. 2. – P. 9–16. (<http://www.rigaku.com/downloads/journal/Vol14.2.1997/rietveld.pdf>).
7. *Parthé E., Gelato L., Chabot B. et al.* TYPPIX. Standardized data and crystal chemical characterization of inorganic structure types. – Heidelberg: Springer-Verlag, 1993. – Vol. 1–4. – 1596 p.
8. *Pöttgen R., Hoffmann R.-D.*  $AlB_2$  related intermetallic compounds – a comprehensive view based on group-subgroup relations // *Z. Kristallogr.* – 2001. – Vol. 216 – P. 127–145. (<https://doi.org/10.1524/zkri.216.3.127.20327>).

9. *Wiberg N.* Lehrbuch der Anorganischen Chemie. – Berlin: Walter de Gruyter, 1995. – P. 1838–1841.
10. *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.
11. *Villars P., Cenzual K.* Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on CD-ROM). Version 1.0, Release 2007/8. – AMS International®, Material Park, Ohio, USA.
12. *Kripiakevich P. I.* Structure Types of the Intermetallic Compounds. – Moscow: Nauka, 1977. – 288 p. (in Russian).
13. *Villars P.* Pearson's Handbook Desk Edition, Crystallographic Data for Intermetallic Phases. ASM International, Materials Park (OH 44073), 1997. – Vol. 1–2. – 2886 p.
14. *Zhak O., Pshoniak M.* Crystal structure of the new arsenide LuNiAs // Visnyk Lviv. Univ. Series Chem. – 2017. – Is. 58. Pt. 1. – P. 102–107.

#### SUMMARY

*Olga ZHAK*

#### CRYSTAL STRUCTURE OF THE ARSENIDE HfNiAs

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

Crystal structure of the earlier known ternary arsenide with equimolar composition HfNiAs was refined by X-ray powder diffraction method and atomic positional parameters were determined: space group *Pnma*, TiNiSi-type structure, lattice parameters  $a = 0.64000(6)$  nm,  $b = 0.38050(3)$  nm,  $c = 0.73378(6)$  nm, residual values are  $R_1 = 0.0428$ ,  $R_p = 0.0413$ ,  $R_{wp} = 0.0554$ .

Starting materials for the samples preparation were powders of hafnium, 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 1070 K (200 K per day), kept at this temperature over 100 h, and then cooled to room temperature by shutting off the furnace. The sintered samples were melted in arc furnace, then sealed again in evacuated silica tubes, annealed at 1070 K during 1000–1200 h, and quenched in cold water without breaking the tubes. All samples have been studied by X-ray phase and structural analysis using DRON-3M diffractometer (Cu  $K\alpha$ -radiation). For all calculations the WinCSD software has been used.

Crystal structure of the ternary arsenide HfNiAs was found to be isotypic with the TiNiSi type, fully ordered ternary derivative of the orthorhombic  $\text{Co}_2\text{Si}$  (or anti- $\text{PbCl}_2$ ) binary structure. In the structure of the HfNiAs compound all atoms are ordered in the three Wyckoff sites  $4c$  ( $x \frac{1}{4} z$ ) of the space group *Pnma*. Arsenic atoms have trigonal-prismatic coordination in the HfNiAs structure. It should be mentioned, that trigonal prisms formed by only atoms of metals are the most common type of coordination of arsenic and phosphorus atoms in the crystal structures of the intermetallic compounds.

Interatomic distances in the structure of the arsenide HfNiAs are nearly the same as the respective sum of the atomic radii of the pure components. Distances reducing being observed between atoms of metals and arsenic  $d_{\text{Ni-As}} = 0.2402(7)$  nm, and  $d_{\text{Hf-As}} = 0.2707(7)$  nm are less than 2.5 % of the respective sum of the atomic radii values, so can indicate predominantly metallic type of bonding between metals and arsenic atoms.

Peculiarities of the HfNiAs structure and TiNiSi type structure as derivative of the  $\text{Co}_2\text{Si}$ -type have been discussed.

*Keywords:* crystal structure, transition metal, hafnium, nickel, arsenide.

Стаття надійшла: 21.07.2018  
Після доопрацювання: 22.08.2018  
Прийнята до друку: 28.09.2018