

УДК 546.832.764.181.1

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА НОВОГО ФОСФІДУ $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$

О. Жак, О. Швед, В. Бабіжецький

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,  
e-mail: olgazhak@yahoo.com*

Рентгеноструктурним методом полікристала вивчено кристалічну структуру нового тернарного фосфіду  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ : структурний тип  $\text{Zr}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ , просторова група  $P\bar{6}$ ,  $a = 0,90042(1)$  нм,  $c = 0,35598(1)$  нм,  $R_1 = 0,0596$ ,  $R_p = 0,1112$ . Структура нового фосфіду належить до гомологічної серії плоских двошарових гексагональних структур зі співвідношенням метал : металоїд = 2:1, склад яких описує формула  $R_{n(n-1)}M_{(n+1)(n+2)}X_{n(n+1)+1}$ .

*Ключові слова:* кристалічна структура, перехідний метал, Нікель, Гафній, фосфід.

Діаграму фазових рівноваг для потрійної системи Hf–Ni–P сьогодні не побудовано, з літературних джерел відомо про існування семи тернарних фаз у цій системі:  $\text{HfNiP}$  (структурний тип (СТ)  $\text{TiNiSi}$ ) [1, 2],  $\text{Hf}_2\text{Ni}_3\text{P}_3$  (СТ  $\text{Zr}_2\text{Ni}_3\text{P}_3$ ) [3],  $\text{HfNi}_4\text{P}_2$  (СТ  $\text{ZrNi}_4\text{P}_2$ ) [4],  $\text{Hf}_2\text{NiP}$  (надструктура до типу CrB) [5, 6],  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{0,85}\text{P}_2$  (СТ  $\text{Ho}_2\text{NiAs}_2$ ) [7],  $\text{Hf}_5\text{NiP}_3$  (СТ  $\text{Hf}_5\text{CoP}_3$ ) [8] та  $\text{Hf}_4\text{NiP}$  (СТ  $\text{CoNb}_4\text{Si}$ ) [9]. Зазначимо, що фаза  $\text{Hf}_4\text{NiP}$  є граничним складом твердого розчину фосфору у бінарній сполуці  $\text{Hf}_2\text{Ni}$  зі структурою типу  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , утворення подібного твердого розчину виявлено у спорідненій системі Zr–Ni–P [10]. Натомість систему Zr–Ni–P досліджено значно детальніше: побудовано ізотермічний переріз діаграми стану при 1 070 K, виявлено існування 13 тернарних фосфідів, для багатьох з них вивчено кристалічну структуру [10], причому ізоструктурними є фосфіди  $\text{Hf}_2\text{Ni}_3\text{P}_3$  і  $\text{Zr}_2\text{Ni}_3\text{P}_3$ ,  $\text{HfNi}_4\text{P}_2$  і  $\text{ZrNi}_4\text{P}_2$ , а також  $\text{Hf}_2\text{NiP}$  і  $\text{Zr}_2\text{NiP}$ . Оскільки гафній є електронним аналогом цирконію і має близький атомний радіус ( $r_{\text{Hf}} = 0,1564$  нм,  $r_{\text{Zr}} = 0,1660$  нм [11]), то можна передбачати подібність складів та ізоструктурність більшості тернарних фаз у системах Zr–Ni–P та Hf–Ni–P. Наша мета – синтез і дослідження кристалічної структури нового тернарного фосфіду  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ .

Як вихідні матеріали використовували порошки гафнію, нікелю та червоного фосфору (усі чистотою не менше 0,999 масової частки основного компонента). Для синтезу зразків порошки компонентів, узяті у відповідних співвідношеннях, ретельно перемішували, спресовували у сталевій пресформі та запаювали у вакуумовані кварцові ампули. Спресовані брикети спікали у муфельній печі з автоматичним регулюванням температури за поступового (~200 град/добу) підвищення температури до 1 070 K і витримували за цієї температури протягом 100–150 год. Потім зразки повільно охолоджували разом із піччю, ампули розбивали, ретельно перетирали спечені брикети, знову спресовували, запаювали в ампули і повторно спікали при 1 070 K протягом 1 000–1 200 год. Гомогенізовані зразки гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул.

Для синтезу монокристалів сполуки  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$  використали метод кристалізації з розплаву олова як розчинника. Вихідний зразок складу  $\text{Hf}_{15}\text{Ni}_{51}\text{P}_{33}$  масою 1 г помістили в корундовий тигель разом з 3 г олова, запаяли у вакуумовану кварцову ампулу та нагрівали до температури 1270 К зі швидкістю 1 град/хв, витримували зразок за цієї температури протягом 5 год та охолоджували зі швидкістю 0,1 град/хв до кімнатної температури. Матрицю з олова розчиняли у розведеній (1:1) хлоридній кислоті. Отримані монокристали мали вигляд тонких голочок та були стійкими на повітрі.

Хімічний склад монокристалів нового фосфіду  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$  визначили за допомогою енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізу (електронний мікроскоп TESCAN 5130MM). На жаль, отримані монокристали були занадто тонкими, що не дало змоги провести їхнє дифрактометричне дослідження, тому кристалічну структуру нової сполуки вивчили рентгеноструктурним методом полікристала. Масив експериментальних інтенсивностей та кутів відбить від полікристалічного зразка отримали, застосовуючи дифрактометр STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором за схемою модифікованої геометрії Гіньє, метод на проходження (Cu  $K_{\alpha 1}$ -випромінювання, увігнутий Ge-монокроматор (111) типу Іоганна,  $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів  $6 \leq 2\theta \leq 110$  із кроком  $0,015^\circ 2\theta$ , крок детектора  $0,480^\circ 2\theta$ , час сканування в кроці 200 с). Рентгенівський профільний аналіз та рентгеноструктурний аналіз виконано за допомогою пакета програм WinCSD [12].

Дифрактограму порошку з розтертих монокристалів, вилучених зі зразка вихідного складу  $\text{Hf}_{15}\text{Ni}_{51}\text{P}_{33}$ , успішно проіндексували у гексагональній сингонії з параметрами елементарної комірки, які наведено у табл. 1. Оскільки з літературних даних відомо про існування у системі Zr–Ni–P тернарного фосфіду  $\text{Zr}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$  з гексагональною структурою типу  $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$  [13, 14], то ми припустили ізоструктурність сполук з цирконієм і гафнієм та уточнили координати атомів у структурі нового фосфіду, використавши координати атомів у структурі  $\text{Zr}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$  [13] як вихідну модель. Уточнені координати та параметри теплового зміщення атомів у структурі фосфіду  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$  наведено у табл. 2, міжатомні віддалі – у табл. 3, а експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми зразка зображено на рис. 1.

Таблиця 1

Кристаліграфічні характеристики та умови уточнення структури нового фосфіду  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ 

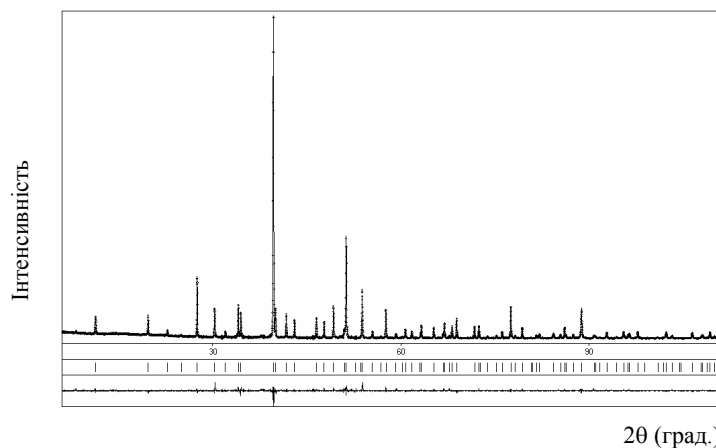
Структурний тип	$\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$
Просторова група, символ Пірсона, Z	$P\bar{6}$ , $hP21$ , 1
Параметри комірки:	
$a$ , нм	0,90042(1)
$c$ , нм	0,35598(1)
Об'єм елементарної комірки, нм <sup>3</sup>	0,24995(2)
Густина, г/см <sup>3</sup>	8,4917(2)
Абсорбційний коефіцієнт, см <sup>-1</sup>	697,65
Дифрактометр	STOE STADI P
Випромінювання і довжина хвилі, нм	Cu $K_{\alpha 1}$ , $\lambda = 0,154056$
Спосіб уточнення	Повнопрофільний
Кількість параметрів для уточнення	24
Межі $2\theta$ (°)	6–110
Параметр текстурування	[0 0 1] 0,354(4)
Кінцеві R-фактори: $R_i$ ; $R_p$	0,0596; 0,1112

Склад монокристалів фосфіду  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ , визначений за допомогою рентгено-спектрального аналізу (Hf : Ni : P = 9,2 : 58,9 : 31,9), добре узгоджується з розрахованим складом сполуки (Hf : Ni : P = 9,5 : 57,1 : 33,3). Похибка визначення складу цим методом не перевищувала 1,5 ат. %.

Таблиця 2

Координати і параметри теплового зміщення атомів у структурі фосфіду  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ 

Атом	Позиція	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{ізо}}, \text{нм}^2 \times 10^2$
Hf1	1c	1/3	2/3	0	1,03(5)
Hf2	1f	2/3	1/3	1/2	0,53(4)
Ni1	3j	0,4319(7)	0,0485(5)	0	0,34(10)
Ni2	3j	0,1602(5)	0,2777(3)	0	0,57(9)
Ni3	3k	0,3757(7)	0,4371(7)	1/2	1,11(12)
Ni4	3k	0,2156(3)	0,0886(6)	1/2	0,63(8)
P1	3j	0,3932(7)	0,2717(8)	0	0,62(13)
P2	3k	0,1208(8)	0,4304(7)	1/2	0,31(13)
P3	1a	0	0	0	0,6(2)

Рис. 1. Експериментальна (точки) і розрахована (лінія) дифрактограми сполуки  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$  та різницева діаграма ( $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання)

У структурі  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ , так само як і у  $\text{Zr}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ , усі атоми впорядковано займають відповідні кристалографічні позиції, міжатомні віддалі добре корелюють з сумами атомних радіусів компонентів ( $r_{\text{Hf}} = 0,1564$  нм,  $r_{\text{Ni}} = 0,1246$  нм,  $r_{\text{P}} = 0,110$  нм [11]). Скорочення міжатомних віддалей простежується між атомами Ni1 і P1 ( $\delta = 0,2204(9)$  нм), Ni2 і P1 ( $\delta = 0,2126(8)$  нм) та Ni3 і P2 ( $\delta = 0,2206(9)$  нм), що, відповідно, становить 6, 9,4 та 12 % від суми атомних радіусів відповідних компонентів і може свідчити про внесок ковалентної взаємодії між атомами Нікелю й Фосфору.

На рис. 2 зображено проекцію структури фосфіду  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$  на площину  $XY$  та координаційні поліедри атомів. Найбільші за розміром атоми Гафнію містяться у центрах гексагональних призм, утворених атомами Нікелю та Фосфору, з шістьма (Hf1) або трьома (Hf2) додатковими атомами Ні. Їм притаманні найбільші координаційні числа (КЧ) 18 (для Hf1) та 15 (для Hf2).

Атоми Нікелю центрують ромбічні (Ni1, Ni2, Ni3) або пентагональні призми (Ni4) з кількома додатковими атомами, їхні КЧ дорівнюють 12 або 14. Найменші за розміром атоми Фосфору центрують тригональні призми з атомів металів з трьома додатковими атомами, їхні КЧ = 9. Це найпоширеніша координація атомів Фосфору в інтерметалідах [15–17].

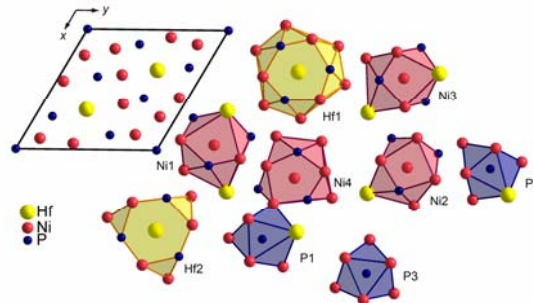


Рис. 2. Проекція структури фосфіду  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$  на площину  $XY$  та координаційні поліедри атомів

Новий фосфід  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$  кристалізується у структурі типу  $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ , яка належить до родини плоских двохшарових гексагональних структур зі співвідношенням метал : металоїд, що дорівнює 2:1 (вміст фосфору становить 33 ат. %). Усі атоми у таких структурах розміщені в двох паралельних площинах, що розташовані на віддалі половини найкоротшого періоду (період  $c \sim 0,36\text{--}0,40$  нм) [15].

У структурах представників цієї гомологічної серії можна виділити композиційні фрагменти, які є комбінацією тригональних призм з атомів  $R$ - і  $M$ -компонентів, центрованих  $X$ -атомами ( $R$ ,  $M$ ,  $X$  – відповідно, атоми найбільшого, середнього і найменшого розміру). Склад таких структурних фрагментів описує загальна формула  $R_{n(n-1)/2}M_{(n+1)(n+2)/2}X_{n(n+1)/2}$ , де  $n$  – ціле додатне число (рис. 3) [15].

Елементарна комірка структури типу  $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$  містить два однакові блоки складу  $RM_6X_3$  ( $n = 2$ ), зміщені один відносно одного на половину періоду  $c$ , тобто на половину висоти тригональної призми. Граничним випадком цієї серії структур (коли  $n = \infty$ ) можна вважати структуру типу  $\text{YbPtP}$ , у якій усі тригональні призми утворені атомами  $R$ -компонента, а  $M$ - і  $X$ -атоми по чергово центрують ці тригональні призми [15].

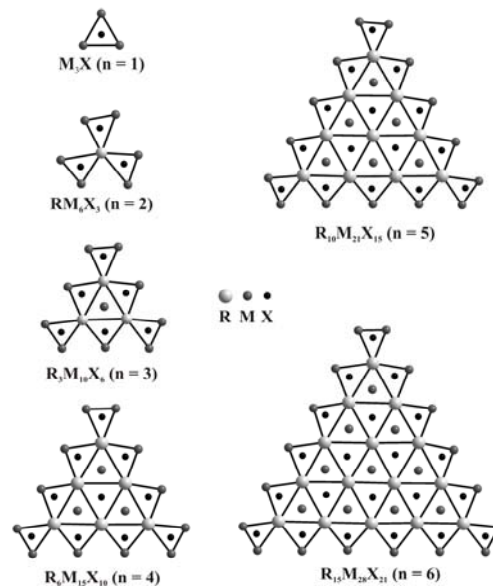


Рис. 3. Структурні фрагменти складу  $R_{n(n-1)/2}M_{(n+1)(n+2)/2}X_{n(n+1)/2}$

Таблиця 3

Міжатомні віддалі  $\delta$  та координаційні числа атомів у структурі  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ 

Атоми	$\delta$ , нм	КЧ	Атоми	$\delta$ , нм	КЧ	Атоми	$\delta$ , нм	КЧ	Атоми	$\delta$ , нм	КЧ
Hf1 – 6P2	0,2699(5)	18	Ni2 – 1P1	0,2126(8)	12	Ni4 – 2P1	0,2410(5)	14	P2 – 1Ni3	0,2066(9)	9
6Ni3	0,2894(5)		1P3	0,2174(4)		1P2	0,2422(8)		2Ni1	0,2242(5)	
3Ni2	0,3039(4)		2P2	0,2382(5)		2P3	0,2454(3)		1Ni3	0,2265(9)	
3Ni1	0,3092(5)		2Ni3	0,2491(5)		2Ni2	0,2644(4)		2Ni2	0,2382(5)	
Hf2 – 6P1	0,2859(5)	15	1Ni1	0,2495(7)		2Ni2	0,2677(4)		1Ni4	0,2422(8)	
6Ni1	0,2965(4)		2Ni4	0,2644(4)		1Ni3	0,2720(7)		2Hf1	0,2699(5)	
3Ni3	0,3192(6)		2Ni4	0,2677(4)		2Ni1	0,2792(5)		P3 – 3Ni2	0,2174(4)	9
Ni1 – 1P1	0,2204(9)	12	1Hf1	0,3039(4)		2Ni4	0,2927(6)		6Ni4	0,2454(3)	
2P2	0,2242(5)		Ni3 – 1P2	0,2066(9)	12	P1 – Ni2	0,2126(8)	9			
1P1	0,2409(9)		1P2	0,2265(9)		Ni1	0,2204(9)				
1Ni2	0,2495(7)		2P1	0,2376(6)		2Ni3	0,2376(6)				
2Ni3	0,2590(6)		2Ni2	0,2491(5)		Ni1	0,2409(9)				
2Ni4	0,2792(5)		2Ni1	0,2590(6)		2Ni4	0,2410(5)				
2Hf2	0,2965(4)		1Ni4	0,2720(7)		2Hf2	0,2859(5)				
1Hf1	0,3092(5)		2Hf1	0,2894(5)							
			1Hf2	0,3192(6)							

Автори вдячні ст. наук. співроб. П.Ю. Демченку (міжфакультетська науково-навчальна лабораторія рентгеноструктурного аналізу ЛНУ ім. І. Франка) за допомогу в отриманні дифрактограм зразків.

Роботу виконано за грантом Міністерства освіти і науки України 0112U001278.

1. Ломницькая Я.Ф., Кузьма Ю.Б. Новые фосфиды гафния со структурой типа  $\text{TiNiSi}$  // Укр. хим. журн. 1981. Т. 47. С. 103–104.
2. Kleinke H., Franzen H.F. Synthesis, crystal structure, and properties of  $\text{HfM}'\text{P}$  ( $M' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) in comparison to  $\text{ZrNiP}$  // Z. Anorg. Allg. Chem. 1996. Vol. 622. P. 1893–1900.
3. El Ghadraoui E.H., Pivan J.Y., Guerin R. et al. Preparation, structure, and properties of new ternary arsenides and phosphides:  $\text{Ni}_3\text{Zr}_2\text{P}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Zr}_2\text{As}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Hf}_2\text{P}_3$ , and  $\text{Ni}_3\text{Hf}_2\text{As}_3$  // J. Less-Common Met. 1985. Vol. 105. P. 187–196.
4. Pivan J.Y., Guerin R., El Ghadraoui E.H., et al. Tetrahedral  $\text{Ni}_4$  clusters in a marcasite-type host structure: The preparation and crystal structure of  $M\text{Ni}_4X_2$  compounds ( $X = \text{P}, \text{As}$ ;  $M = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) // J. Less-Common Met. 1989. Vol. 153. P. 285–292.
5. Kleinke H., Franzen H.F. Structure and properties of the new phosphides  $M_2M'\text{P}$  ( $M = \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $M' = \text{Co}, \text{Ni}$ ) and their relations to  $\text{ZrNi}$  and  $\text{HfNi}$  // J. Solid State Chem. 1997. Vol. 131. P. 379–386.
6. Kleinke H., Franzen H.F.  $\text{Hf}_2\text{NiP}$ : The planned modification of an intermetallic phase by (formal) substitution of nickel by phosphorus // Angew. Chem. 1997. Vol. 36. P. 513–516.
7. Kleinke H., Franzen H.F.  $\text{HfNi}_x\text{P}$  – Intercalation of Ni into the three-dimensional compound  $\text{HfP}$  // Z. Anorg. Allg. Chem. 1996. Vol. 622. P. 1342–1348.

8. *Kleinke H., Franzen H.F.* Intercalation of nickel into the new ternary phosphide  $\text{Hf}_3\text{Ni}_3\text{P}$  // *Chem. Mater.* 1997. Vol. 9. P. 1030–1035.
9. *Ломницькая Я.Ф., Кузьма Ю.Б.* Новые фосфиды со структурой типа  $\text{Nb}_4\text{CoSi}$  // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1980. Т. 16. С. 1022–1024.
10. *Ломницька Я.Ф., Кузьма Ю.Б.* Взаємодія компонентів у системі  $\text{Zr-Ni-P}$  // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 1991. Вип. 31. С. 24–28.
11. *Wiberg N.* *Lehrbuch der Anorganischen Chemie.* Berlin–New-York: Walter de Gruyter, 1995. P. 1838–1841.
12. *Akselrud L., Grin Yu., Pecharsky V.* et al. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // *Materials Science Forum, Proceedings of the Second European Powder Diffraction Conference (EPDIC 2), Enschede, The Netherlands, Trans. Tech. Pub.* 1993. Pt. 1. P. 335–340.
13. *Guérin R., Ghadraoui E.H., Pivan J.* et al. Nouveau type structural dans la chimie des phosphures: le composé ternaire  $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_6\text{P}_{13}$ . Preparation, structure et propriétés // *Mater. Res. Bull.* 1984. Vol. 19. P. 1257–1270.
14. *Кузьма Ю.Б., Ломницькая Я.Ф.* Новые фосфиды со структурой типа  $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$  и  $\text{Hf}_2\text{Co}_4\text{P}_3$  // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1980. Т. 16. № 5. С. 852–855.
15. *Kuz'ma Yu.B., Chykhrij S.I.* Phosphides // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* Amsterdam: Elsevier Science B.V. 1996. Vol. 23. P. 285–434.
16. *Villars P.* *Pearson's Handbook Desk Edition, Crystallographic Data for Intermetallic Phases.* ASM International, Materials Park (OH 44073), 1997. Vol. 1–2.
17. *Кривякевич П.И.* Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977.

## CRYSTAL STRUCTURE OF THE NEW PHOSPHIDE $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$

**O. Zhak, O. Shved, V. Babyzhetsky**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,  
e-mail: olgazhak@yahoo.com*

Crystal structure of the new ternary phosphide  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$  has been studied by powder X-ray method:  $\text{Zr}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$  type structure, space group  $P\bar{6}$ ,  $a = 0.90042(1)$  nm,  $c = 0.35598(1)$  nm,  $R_1 = 0.0596$ ,  $R_p = 0.1112$ . The structure of  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$  belongs to the family of flat hexagonal two-net structures with a metal/non-metal ratio equal or close to 2. The general chemical formula of this series may be written as  $R_{n(n-1)}M_{(n+1)(n+2)}X_{n(n+1)+1}$ .

*Key words:* crystal structure, transition metal, nickel, hafnium, phosphide.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ФОСФИДА $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$

О. Жак, Е. Швед, В. Бабижецкий

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,  
e-mail: olgazhak@yahoo.com*

Кристаллическую структуру нового тройного фосфида  $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$  исследовано рентгеноструктурным методом порошка: структурный тип  $Zr_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ , пространственная группа  $P\bar{6}$ ,  $a = 0,90042(1)$  нм,  $c = 0,35598(1)$  нм,  $R_1 = 0,0596$ ,  $R_p = 0,1112$ . Структура нового фосфида принадлежит к гомологической серии плоских двухслойных гексагональных структур с соотношением металл : металлоид = 2:1, состав которых описывает формула  $R_{n(n-1)}M_{(n+1)(n+2)}X_{n(n+1)+1}$ .

*Ключевые слова:* кристаллическая структура, переходный металл, никель, гафний, фосфид.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013