

УДК 546.831.74.181.1

*Ольга ЖАК*

## УТОЧНЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ СПОЛУКИ $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$

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

*Рентгеноструктурним методом полікристала вперше вивчено кристалічну структуру раніше відомого тернарного фосфіду  $ZrNi_{0,75}P_2$  і за результатами уточнення коефіцієнтів заповнення кристалографічних позицій у структурі визначено, що його склад описує уточнена формула  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  ( $x = 0,2$ ): просторова група  $P4/nmm$ , структурний тип  $HfCuSi_2$ ,  $a = 0,35806(2)$  нм,  $c = 0,88711(5)$  нм,  $R_1 = 0,0417$ ,  $R_p = 0,0390$ ,  $R_{wp} = 0,0526$ .*

*Ключові слова: кристалічна структура, цирконій, нікель, фосфід.*

Потрійну систему Zr–Ni–P неодноразово вивчали різні автори, ізотермічний переріз її діаграми стану при 1070 K за вмісту 0–0,67 мол. част. P побудовано у праці [1]. У цій системі за температури дослідження виявлено 13 тернарних сполук, які, зазвичай, характеризуються сталими складами та відсутністю помітних областей гомогенності. Натомість простежується утворення твердих розчинів заміщення фосфору на нікель на основі бінарних сполук  $Zr_{14}P_9$  та  $\beta$ -ZrP, і навпаки – нікелю на фосфор у разі твердого розчину на основі інтерметаліду  $Zr_2Ni$ .

Варто зазначити, що кристалічну структуру багатьох тернарних сполук, які відомі в системі Zr–Ni–P, повністю досліджено за допомогою рентгеноструктурного методу монокристала, причому для багатьох фосфідів виявлено, що вони кристалізуються у власних структурних типах (СТ):  $Zr_2NiP$  [2],  $Zr_2Ni_{0,48}P$  [3],  $Zr_6Ni_{20}P_{13}$  [4],  $Zr_2Ni_3P_3$  [5],  $Zr_9Ni_2P_4$  [6]. Фосфід  $Zr_9Ni_2P_4$  виявлено значно пізніше, ніж опубліковано ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Ni–P, тому на діаграмі фазових рівноваг в [1] цю сполуку не наведено.

Методом монокристала вивчено й структуру сполук, що є представниками відомих раніше структурних типів, це, зокрема,  $ZrNi_4P_2$  (СТ  $ZrFe_4Si_2$ ) [7, 8] і  $Zr_2Ni_{12}P_7$  (СТ  $Zr_2Fe_{12}P_7$ ). Сполуку  $Zr_2Ni_{12}P_7$  вперше синтезовано і вивчено її кристалічну структуру методом порошку у праці [9], згодом опубліковано дані монокристалічного уточнення структури цієї сполуки [4].

Фосфід  $Zr_2NiP_2$  має гексагональну структуру типу  $Zr_2NiAs_2$ , що є похідною включення до типу  $TiP$  [10]. Кристалічну структуру тернарного арсеніду вивчено методом монокристала, водночас координат атомів у структурі фосфіду не уточнювали, в літературі наведено лише параметри його елементарної комірки. Сполуку

еквімолярного складу  $ZrNiP$  досліджено методом порошку [11] та визначено, що вона кристалізується у структурі типу  $ZrBeSi$  (упорядкована надструктура до  $AlB_2$ ).

За результатами дослідження полікристалічних зразків системи  $Zr-Ni-P$  сполучі з найменшим умістом фосфору приписують склад  $Zr_3Ni_4P_2$  [12] або  $Zr_3Ni_{4,5}P_{1,5}$  [1] та гексагональну структуру типу  $Fe_2P$ . Невідомими сьогодні залишаються кристалічні структури тернарних фосфідів цирконію та нікелю, яким автори [1] приписують приблизні склади  $\sim Zr_5Ni_8P_6$  та  $\sim ZrNi_4P_3$ .

Сполуку складу  $ZrNi_2P_2$  вперше виявили під час систематичного вивчення взаємодії компонентів у системі  $Zr-Ni-P$  і за результатами рентгенофазового аналізу методом порошку припустили для неї тетрагональну структуру типу  $CeAl_2Ga_2$  (просторова група (ПГ)  $I4/mmm$ ,  $a = 0,3580$  нм,  $c = 0,8877$  нм) [7]. Згодом автори праці [13] рентгеноструктурним методом монокристала вивчили кристалічну структуру тернарного арсеніду  $ZrNi_{0,75}As_2$  (ПГ  $P4/nmm$ ), яку описали як дефектну похідну від структури типу  $CaBe_2Ge_2$ . Зазначимо, що наведений у праці [13] спосіб розподілу атомів у структурі арсеніду  $ZrNi_{0,75}As_2$  аналогічний до раніше вивченого для типу  $HfCuSi_2$  (ПГ  $P4/nmm$ ) з частковим заповненням позиції  $2b$  атомами перехідного металу [14]. У цій же праці [13] повідомляють про утворення тернарного фосфіду з такою ж тетрагональною структурою, якому приписано приблизний склад  $ZrNi_{0,75}P_2$  (ПГ  $P4/nmm$ ,  $a = 0,3589$  нм,  $c = 0,8859$  нм), проте детального вивчення структури не проведено.

Варто зазначити, що типи  $CeAl_2Ga_2$ ,  $CaBe_2Ge_2$  та його дефектна похідна  $HfCuSi_2$  є спорідненими, тому дифрактограми сполук  $ZrNi_2P_2$  та  $ZrNi_{0,75}P_2$  будуть відрізнятися лише наявністю слабких ліній з  $h+k+l = 2n+1$ , що притаманні примітивній коміріці. Під час повторного дослідження цього фосфіду в праці [1] підтверджено дані [13] про існування лише однієї сполуки приблизного складу  $ZrNi_{0,75}P_2$ .

Оскільки координат атомів та коефіцієнтів заповнення правильних систем точок у структурі фосфіду  $ZrNi_{0,75}P_2$  раніше не уточнювали, то мета нашої праці – синтезувати цю сполуку і детально вивчити її кристалічну структуру за допомогою рентгенівських методів аналізу.

#### Матеріали та методика дослідження

Як вихідні матеріали використовували порошки цирконію, нікелю та червоного фосфору (усі чистотою понад 0,9995 масової 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 фосфору 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 ( $\sim 200$  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, ретельно перетирали спечені брикети, знову спресовували, запаювали у вакуумовані ампули і гомогенізували при 1070 К протягом 1000–1200 год. Гомогенізовані зразки гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул.

Усі зразки досліджували за допомогою порошкового дифрактометра ДРОН-3М (Cu  $K_\alpha$ -випромінювання, кроковий метод реєстрації дифракційної картини,  $\theta/2\theta$ -сканування, інтервал кутів  $15 \leq 2\theta \leq 100$  із кроком  $0,05 2\theta$ , час сканування в точці

15 с). Рентгеновський профільний аналіз та рентгенофазовий аналіз виконано за допомогою пакета програм WinCSD [15].

#### Результати дослідження та їхнє обговорення

Дифрактограма зразка вихідного складу  $Zr_{27}Ni_{20}P_{53}$  містила відбиття головної фази, які проіндексували в тетрагональній сингонії з параметрами елементарної комірки, наведеними в табл. 1. Спосіб розташування відбиттів на дифрактограмі та їхні інтенсивності свідчили про можливу належність цієї структури до типу  $HfCuSi_2$ . Оскільки кристалічну структуру фосфіду приблизного складу  $ZrNi_{0,75}P_2$  раніше детально не вивчено [1, 13], а отримана дифрактограма була хорошої якості та не містила відбиттів від домішкових фаз, то ми визначили параметри атомів у структурі цього фосфіду рентгеноструктурним методом порошку, використавши повнопрофільний метод уточнення.

Кристаліграфічні характеристики вивченої сполуки та умови експериментального дослідження її кристалічної структури наведено в табл. 1, а уточнені координати атомів, коефіцієнти заповнення правильних систем точок (ПСТ) і параметри теплового зміщення атомів в ізотропному наближенні – у табл. 2. Уточнений склад сполуки описує формула  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$ , де  $x = 0,2$ , що відрізняється від наведеної в праці [13] вищим умістом нікелю та дефектністю однієї з кристаліграфічних позицій, зайнятих атомами фосфору.

Таблиця 1

Кристаліграфічні характеристики та умови уточнення структури сполуки  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  ( $x = 0,2$ )

Table 1

Experimental details and crystallographic data for  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  ( $x = 0.2$ ) compound

Структурний тип	$HfCuSi_2$
Просторова група	$P4/nmm$
Кількість формульних одиниць, $Z$	2
Параметри комірки: $a$ , нм	0,35806(2)
$c$ , нм	0,88711(5)
Об'єм елементарної комірки, $V$ , $nm^3$	113,73(2)
Обчислена густина, $g/cm^3$	5,6480(8)
Абсорбційний коефіцієнт, $cm^{-1}$	563,40
Дифрактометр	ДРОН-3М
Випромінювання і довжина хвилі, нм	$Cu K\alpha$ , 0,154185
Кількість атомів у комірці	7,2
Кількість атомних позицій/параметрів для уточнення	4/12
$2\theta_{max}$ і $(\sin\theta/\lambda)_{max}$	100,50 0,499
Кінцеві $R$ -фактори: $R_1$	0,0417
$R_p$	0,0390
$R_{wp}$	0,0526
Скалярний фактор	0,18250(1)

Отримані результати підтверджують належність вивченої структури фосфіду  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  ( $x = 0,2$ ) до типу  $HfCuSi_2$  з частково упорядкованим розташуванням атомів у кристаліграфічних позиціях просторової групи  $P4/nmm$ . Ми підтвердили часткове заповнення позиції  $2b$  атомами нікелю ( $G = 80(1)\%$ ), як раніше повідомляли для структури тернарного арсеніду  $ZrNi_{0,75}As_2$  та ізоструктурного фосфіду в [13].

Таблиця 2

Координати і параметри теплового зміщення атомів у структурі сполуки  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  ( $x = 0,2$ )

Table 2

Atomic positional and isotropic displacement parameters for  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  ( $x = 0.2$ ) structure

Атом	ПСТ	$G, \%$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{130} \times 10^2, \text{нм}^2$
Zr1	$2c$	100	1/4	1/4	0,2333(3)	0,59(8)
Ni1	$2b$	80(1)	3/4	1/4	1/2	0,7(2)
P1	$2a$	80(2)	3/4	1/4	0	0,8(3)
P2	$2c$	100	1/4	1/4	0,6533(9)	1,2(2)

Примітка. ПСТ – правильна система точок;  $G$  – коефіцієнт заповнення позиції.

Крім того, за умови повного заселення позицій  $2a$  і  $2c$  атомами фосфору, у першій з них простежувалося вдвічі більше значення параметра теплового зміщення атома P1 ( $B_{130} = 2,5 \text{ \AA}^2$ ), тоді як для атома P2 ця величина становила близько  $1,2 \text{ \AA}^2$ . Ми уточнили величину коефіцієнта заповнення,  $G$ , позиції  $2a$  атомами фосфору й отримали значення  $G = 80(2) \%$ , у цьому разі величина параметра  $B_{130}$  стає значно меншою, як наведено в табл. 2. Уточнення коефіцієнта заповнення позиції  $2c$  атомами фосфору не виявило дефектності у цьому положенні ( $G = 100 \%$ , див. табл. 2).

Отже, на підставі отриманих результатів обчислень уточнений склад сполуки можна описати формулою  $ZrNi_{0,8}P_{1,6}$  або  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$ , де  $x = 0,2$ . Простежується добре узгодження між теоретично розрахованою дифрактограмою сполуки  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  та експериментально отриманою для зразка вихідного складу  $Zr_{27}Ni_{20}P_{53}$  (рис. 1).

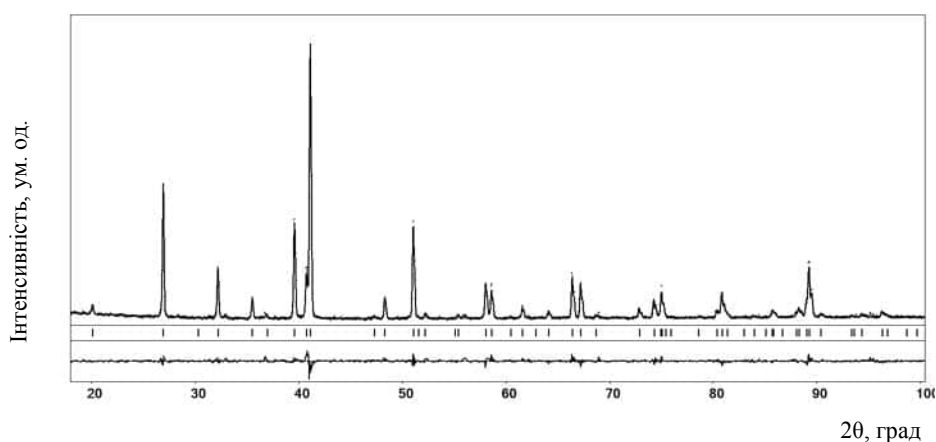


Рис. 1. Експериментальна (точки) і розрахована (суцільна лінія) дифрактограми сполуки  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  ( $x = 0,2$ ) та різницева діаграма (внизу рисунка).

Fig. 1. Observed (points), calculated (solid line) and difference X-ray diffraction patterns of  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  ( $x = 0.2$ ) compound.

Міжатомні віддалі  $\delta$  та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  ( $x = 0,2$ ) наведено у табл. 3. Міжатомні віддалі у структурі фосфіду добре узгоджуються з сумами відповідних атомних радіусів чистих компонентів:  $r_{Zr} = 0,1660 \text{ нм}$ ,  $r_{Ni} = 0,1246 \text{ нм}$ ,  $r_P = 0,110 \text{ нм}$  [15]. Скорочення віддалей між

атомами металів і фосфору не сягає 5 % від суми відповідних радіусів, що засвідчує переважний внесок металевого типу зв'язку у цій сполуці.

Таблиця 3

Міжатомні віддалі  $\delta$  та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  ( $x = 0,2$ )

Table 3

Interatomic distances  $\delta$  and coordination numbers (CNs) of atoms in the structure of  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  ( $x = 0.2$ ) compound

Атоми	$\delta$ , нм	КЧ	Атоми	$\delta$ , нм	КЧ
Zr – 4P2	0,2725(3)	12	Ni – 4P2	0,2248(5)	12
4P1	0,2737(2)		4Ni1	0,25319(1)	
4Ni	0,2967(2)		4Zr1	0,2967(2)	
P1 – 4P1	0,25319(1)	8	P2 – 4Ni	0,2248(5)	8
4Zr	0,2737(2)		4Zr	0,2725(3)	

Проекцію структури сполуки  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  ( $x = 0,2$ ) на площину  $YZ$  та координаційні поліедри атомів наведено на рис. 2. Атоми цирконію та нікелю розташовані в центрах ромбічних призм з чотирма додатковими атомами навпроти прямокутних граней, відповідно, їхні координаційні числа (КЧ) дорівнюють 12. КЧ усіх атомів фосфору становить 8. Поліедри атомів P2 – це тетрагональні антипризми, утворені виключно атомами металів; атоми P1 розташовані в центрах здвоєних тригональних призм, сполучених через прямокутну грань, утворену атомами P1.

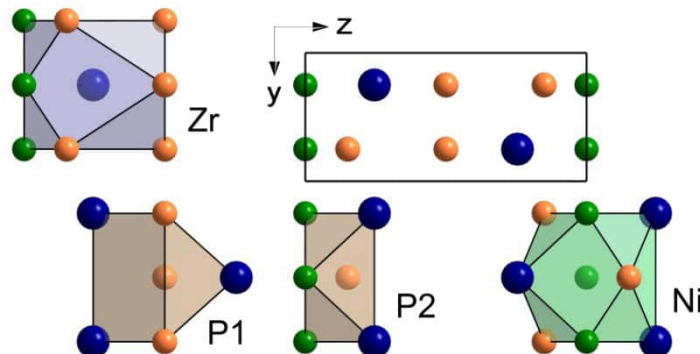
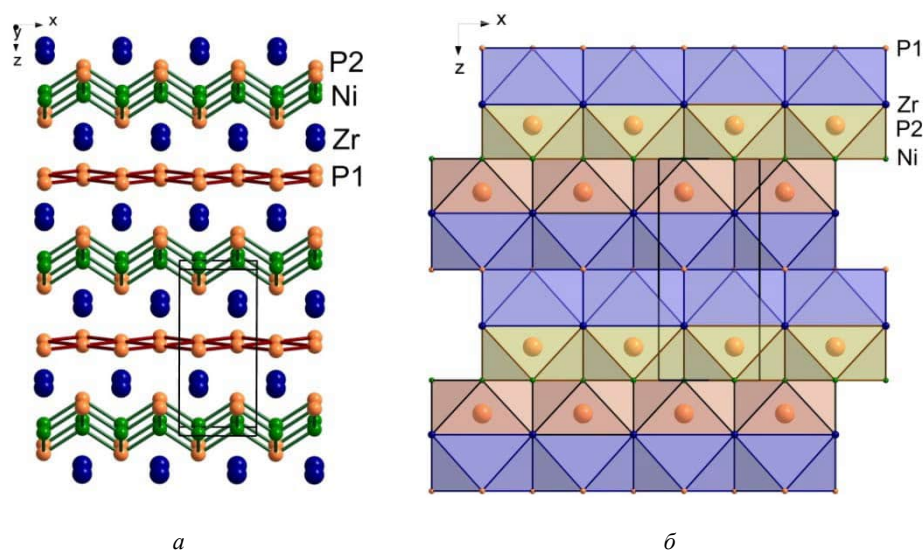


Рис. 2. Проекція структури  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  ( $x = 0,2$ ) на площину  $YZ$  та координаційні поліедри атомів.

Fig. 2. Projection of  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  ( $x = 0.2$ ) structure on  $YZ$ -plane and coordination polyhedra of atoms.

У структурі фосфіду  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  ( $x = 0,2$ ) можна виділити гофровані шари, утворені атомами Ni та P2, які розділені плоскими сітками з атомів P1 (рис. 3, а). З іншого боку, цю структуру можна також описати як укладання шарів тетрагональних антипризм складу  $[4Ni4Zr]$ , центрованих атомами P2, і порожніх антипризм складу  $[4P14Zr]$ , що чергуються вздовж осі  $Z$  (рис. 3, б).



**Рис. 3.** Структура фосфіду  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  ( $x = 0,2$ ):  
*a* – гофровані шари з атомів Ni та P2, розділені плоскими сітками з атомів P1;  
*б* – спосіб укладання заповнених і порожніх тетрагональних антипризм уздовж осі Z.

**Fig. 3.** Structure of  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  ( $x = 0.2$ ) phosphide:  
*a* – puckered layers of Ni and P2 atoms, separated by flat nets formed by P1 atoms;  
*b* – mode of the filled and empty tetragonal antiprisms packing along Z-axis.

Як було зазначено, кристалічна структура фосфіду  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  ( $x = 0,2$ ) та ізо-структурного арсеніду  $ZrNi_{0,75}As_2$  належить до типу  $HfCuSi_2$  (або  $ZrCuSi_2$ ) [14], що є близькоспорідненим з типом  $CaBe_2Ge_2$ : обидва типи характеризуються однаковою просторовою групою та близькими величинами параметрів елементарних комірок і відрізняються лише наявністю однієї додаткової позиції  $2c$  у структурі типу  $CaBe_2Ge_2$ . Останній, своєю чергою, є деформованим похідним від бінарного типу  $BaAl_4$  або його упорядкованої надструктури  $CeAl_2Ga_2$  [17]. Цікаво, що часткове заповнення однієї з кристалографічних позицій атомами перехідного металу у структурі типу  $HfCuSi_2$  виявлено для багатьох тернарних інтерметалідів [14], зокрема, це стосується низки тернарних антимонідів рідкісноземельних і перехідних металів, наприклад, антимоніду  $NdPd_{0,85}Sb_2$  [18], натомість часткове заповнення позиції  $2a$  атомами фосфору виявлено у структурі тернарного фосфіду  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  вперше і може бути предметом подальших досліджень у споріднених системах.

### Висновок

Методом полікристала вперше уточнено параметри атомів у кристалічній структурі раніше відомого тернарного фосфіду приблизного складу  $ZrNi_{0,75}P_2$  (просторова група  $P4/nmm$ , структурний тип  $HfCuSi_2$ ) та виявлено часткове заповнення атомами нікелю кристалографічної позиції  $2b$  ( $G = 80(1)\%$ ), а також атомами фосфору – позиції  $2a$  ( $G = 80(2)\%$ ), унаслідок чого склад сполуки описано уточне-

ною формулою  $ZrNi_{0,8}P_{2-x}$  ( $x = 0,2$ ). Уточнені величини параметрів елементарної комірки дослідженої сполуки добре узгоджуються з літературними даними.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Heeger A. J.* Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials // *Curr. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 1. – P. 247–267.
2. *Ломницька Я. Ф., Кузьма Ю. Б.* Взаємодія компонентів у системі Zr–Ni–P // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 1991. – Вип. 31. – С. 24–28.
3. *Kleinke H., Franzen H. F.* Structure and properties of the new phosphides  $M_2M'P$  ( $M = Zr, Hf; M' = Co, Ni$ ) and their relations to ZrNi and HfNi // *J. Solid State Chem.* – 1997. – Vol. 131. – P. 379–386.
4. *Брусков В. А., Ломницька Я. Ф., Кузьма Ю. Б.* Кристаллическая структура соединения  $Zr_2Ni_{1-x}P$  // *Кристаллография.* – 1988. – Т. 33. – № 2. – С. 341–344.
5. *Guerin R., El Chadraoui E. H., Pivan J. Y., Padiou J., Sergent M.* Nouveau type structural dans la chimie des phosphures: Le compose ternaire  $Ni_{20}Zr_6P_{13}$ . Preparation, structure et propriétés // *Mater. Res. Bull.* – 1984. – Vol. 19. – P. 1257–1270.
6. *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.
7. *Kleinke H., Franzen H. F.*  $Zr_9Co_2P_4$  and  $Zr_9Ni_2P_4$ : a new 3D structure type, consisting of edge- and vertex-condensed Zr6 octahedra // *Inorg. Chem.* – 1996. – Vol. 35. – P. 5272–5277.
8. *Ломницька Я. Ф., Кузьма Ю. Б.* Новые фосфиды  $ZrNi_4P_2$  и  $ZrNi_2P_2$  // *Журн. неорган. химии.* – 1986. – Т. 31. – № 9. – С. 2412–2414.
9. *Pivan J. Y., Guerin R., El Ghadraoui E. H., Rafiq M.* Tetrahedral Ni4 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.
10. *Кузьма Ю. Б., Ломницька Я. Ф.* Новые фосфиды со структурами типа  $Zr_2Fe_{12}P_7$  и  $Hf_2Co_4P_3$  // *Журн. неорган. химии.* – 1980. – Т. 16. – № 5. – С. 852–854.
11. *El Chadraoui E. H., Pivan J. Y., Guerin R., Sergent M.* New ternary pnictides  $Ln_2NiX_2$  ( $X = P, As$ ) with a filled TiP-type structure // *Mater. Res. Bull.* – 1988. – Vol. 23. – P. 891–898.
12. *Кузьма Ю. Б., Палфий Я. Ф.* Новый фосфид  $ZrNiP$  // *Журн. неорган. химии.* – 1979. – Т. 24. – № 9. – С. 2556–2557.
13. *Ломницька Я. Ф.* Кристаллическая структура соединения  $Zr_3Ni_4P_2$  // *Вестн. Львов. ун-та. – Серия хим.* – 1984. – Вып. 25. – С. 23–24.
14. *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.
15. *Villars P.* Pearson's Handbook Desk Edition, Crystallographic Data for Intermetallic Phases. ASM International, Materials Park (OH 44073), 1997. – Vol. 1–2. – 2886 p.
16. *Akselrud L., Grin Yu.* WinCSD: Software Package for Crystallographic Calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr.* – 2014. – Vol. 47. – P. 803–805.
17. *Wiberg N.* Lehrbuch der Anorganischen Chemie. – Berlin: Walter de Gruyter, 1995. – P. 1838–1841.
18. *Крипьякевич П.И.* Структурные типы интерметаллических соединений. – М.: Наука, 1977. – 288 с.

19. Zhak O., Oryshchyn S., Malanyak Kh., Babizhetskyy V., Köhler J. Crystal structure of neodymium palladium antimonide  $NdPd_{0.85}Sb_2$  // Z. Kristallogr. NCS. – 2012.– Vol. 227. – P. 287–288.

#### SUMMARY

Olga ZHAK

#### REFINEMENT OF THE $ZrNi_{0.8}P_{2-x}$ CRYSTAL STRUCTURE

*Ivan Franko National University of Lviv  
Kyryla and Mefodia Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: olgzhak@yahoo.com*

Crystal structure of the earlier known ternary phosphide with approximate composition  $ZrNi_{0.75}P_2$  was refined by X-ray powder diffraction method and atomic positional parameters were calculated that leading to the exact composition described by a formula  $ZrNi_{0.8}P_{2-x}$  ( $x = 0.2$ ): space group  $P4/nmm$ , HfCuSi<sub>2</sub>-type structure, lattice parameters  $a = 0.35806(2)$  nm,  $c = 0.88711(5)$  nm, residual values  $R_1 = 0.0417$ ,  $R_p = 0.0390$ ,  $R_{wp} = 0.0526$ .

Starting materials for the samples preparation were powders of zirconium, nickel, and red phosphorus, 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 grounded, pressed again into pellets, and then were annealed within evacuated fused silica tubes 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 phosphide  $ZrNi_{0.8}P_{2-x}$  ( $x = 0.2$ ) was found to be isotypic with the earlier known ternary arsenide  $ZrNi_{0.75}As_2$  (HfCuSi<sub>2</sub>-type structure, defective derivative from the tetragonal  $CaBe_2Ge_2$  structure) with the partial occupation by Ni and P1 atoms of the crystallographic positions  $2b$  and  $2a$ , respectively.

Interatomic distances in the structure of the  $ZrNi_{0.8}P_{2-x}$  phosphide are nearly the same as the respective sum of the atomic radii of the components. Distances reducing being observed between atoms of metals and phosphorus  $d_{Ni-P2} = 0.2248(5)$  nm, and  $d_{Zr-P2} = 0.2725(3)$  nm are less than 5 % of the respective sum of the atomic radii values, so can indicate predominantly metallic type of bonding between metals and phosphorus atoms.

Peculiarities of the  $ZrNi_{0.8}P_{2-x}$  structure and its relationship with the  $CaBe_2Ge_2$ -type structure have been discussed.

*Keywords:* crystal structure, transition metal, nickel, zirconium, phosphide.

Стаття надійшла: 03.07.2017.  
Після доопрацювання: 10.08.2017.  
Прийнята до друку: 20.08.2017.