

УДК 546.682:548.734:669.18

ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМ $RNiIn_{2-x}Ga_x$ ($R = Y, Gd$)

М. Горяча*, Г. Ничипорук, І. Савчук, П. Демченко, В. Заремба

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: goryacha_muroslava@ukr.net*

Методами рентгенівського фазового та, частково, локального рентгеноспектрального аналізів досліджено взаємодію компонентів у системах $RNiIn_{2-x}Ga_x$ ($R = Y, Gd$) у повному концентраційному інтервалі при 873 К. Визначено межі розчинності відповідних елементів у вихідних сполуках, а також кристалічні структури та параметри елементарних комірок твердих розчинів. Кристалічну структуру сполуки $GdNiIn_{1,06}Ga_{0,94}$ (СТ $PrNiIn_2$, ПГ *Стсм*, $oS80$; $a = 0,4220(2)$, $b = 1,7168(6)$, $c = 2,0896(8)$ нм; $R_{Bragg} = 0,099$; $R_f = 0,090$) уточнено методом порошку. Обговорено характер взаємодії компонентів та проведено кристалохімічний аналіз структур фаз у досліджених системах.

Ключові слова: індій, твердий розчин, метод порошку, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.073>

1. Вступ

Інтерметалічні сполуки складу $RNiIn_2$ (R – рідкісноземельний метал) достатньо добре вивчені і є представниками структурних типів $MgCuAl_2$ [1] ($R = Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb$) [2–5] та $PrNiIn_2$ [6] ($R = Ce, Pr, Nd, Sm$) [6,7], які структурно пов'язані між собою укладкою подібних фрагментів та детально описані авторами [8]. Для сполуки $GdNiIn_2$ характерний температурний поліморфізм – НТМ– $GdNiIn_2$ належить до типу $MgCuAl_2$, а ВТМ– $GdNiIn_2$ кристалізується у власному структурному типі [9], який з геометричної точки зору можна розглядати як укладку деформованих фрагментів типу $MgCuAl_2$. Цікавими є фізичні властивості деяких сполук цих серій. Парамагнетиком Кюрі-Вайса є сполука $CeNiIn_2$ з магнітним моментом 2,44 μ_B/Se , яка при 3,4 К впорядковується феро- чи феримагнітно [7]. Поміри магнітної сприйнятливості в області низьких температур для НТМ– $GdNiIn_2$ виявили чотири фазові переходи – з пара- до феромагнітного стану при $T_c=60,5$ К та три інші переходи при 19,4 К, 12,2 К та 4,0 К [10].

Мета нашої праці – вивчити заміщення індію іншим p -елементом Ша групи галієм у сполуках $RNiIn_2$ ($R = Y, Gd$) зі структурою типу $MgCuAl_2$ з можливістю утворення твердих розчинів (чи нових тетраїчних сполук), а також уточнити їхні структурні характеристики.

2. Матеріали та методика експерименту

Для дослідження взаємодії компонентів у системах $RNiIn_{2-x}Ga_x$ ($R = Y, Gd$) методом електродугової плавки шихти з металів високої чистоти (не менше 99,9 мас. % основного компонента) в атмосфері очищеного аргону виготовлено 15 та 17 зразків вагою до 1 г у системах з ітрієм та гадолінієм, відповідно. Отримані сплави піддано гомогенізуючому відпалу у вакуумованих кварцових ампулах при 873 К протягом місяця. Для визначення фазового складу зразки досліджено рентгенівським методом порошку (дифрактометри ДРОН-2.0М, Fe $K\alpha$ -випромінювання; PANalytical X'Pert Pro, Cu $K\alpha$ -випромінювання; STOE Stadi P, Cu $K\alpha_1$ -випромінювання), а окремі з них – методом скануючої електронної мікроскопії (електронний мікроскоп РЕММА-102-02). Фазовий аналіз та структурні розрахунки проведено з використанням програм Powder Cell [11], STOE WinXPOW [12] та FullProf [13].

3. Результати досліджень та їх обговорення

Згідно з результатами дослідження, у системі $YNiIn_{2-x}Ga_x$ при 873 К галій та індію частково розчиняються у вихідних сполуках $YNiIn_2$ [2] та $YNiGa_2$ [14] з утворенням обмежених твердих розчинів заміщення зі структурою типу $MgCuAl_2$: $YNiIn_{2,00-1,50}Ga_{0-0,50}$ ($a = 0,4314-0,4284(1)$, $b = 1,0406-1,0351(2)$, $c = 0,7276-0,7136(2)$ нм; $V = 0,3266-0,3164(1)$ нм³) та $YNiGa_{2,00-1,50}In_{0-0,50}$ ($a = 0,4130-0,4179(1)$, $b = 1,0050-1,0166(1)$, $c = 0,6620-0,6787(1)$ нм; $V = 0,2748-0,2884(1)$ нм³). З'ясовано, що у межах концентрацій ~30–19 ат. % індію існує нова тетрарна фаза змінного складу $YNiIn_{1,25-0,75}Ga_{0,75-1,25}$ зі структурою типу $PrNiIn_2$ [6] ($a = 0,4223(2)-0,4187(2)$, $b = 1,7278(1)-1,7078(8)$, $c = 2,0910(1)-2,0773(9)$ нм; $V = 1,5256(2)-1,4855(1)$ нм³). Чимало зразків із високим вмістом галію містять у рівновазі незначну кількість фази із структурою типу $CaCu_5$.

На рис. 1 подано результати локального рентгеноспектрального аналізу трьох зразків цієї системи, а на рис. 2 – дифрактограми цих зразків.

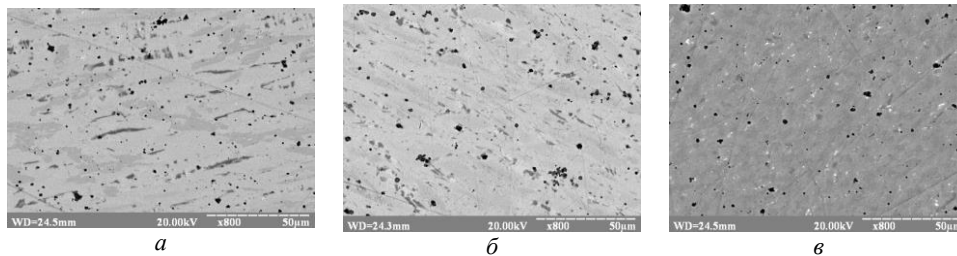


Рис. 1. Фотографії поверхонь шліфів сплавів: *a* – $YNiIn_{1,5}Ga_{0,5}$ (світла фаза – $Y_{0,27}Ni_{0,26}In_{0,36}Ga_{0,11}$; сіра фаза – $Y_{0,26}Ni_{0,28}In_{0,27}Ga_{0,19}$; темна фаза – $Y_{0,23}Ni_{0,39}In_{0,05}Ga_{0,33}$); *b* – $YNiInGa$ (світла фаза – $Y_{0,25}Ni_{0,27}In_{0,29}Ga_{0,19}$; світло-сіра фаза – $Y_{0,26}Ni_{0,25}In_{0,29}Ga_{0,20}$; темно-сіра фаза – $Y_{0,28}Ni_{0,25}In_{0,18}Ga_{0,29}$; темна фаза – $Y_{0,22}Ni_{0,44}In_{0,02}Ga_{0,32}$); *e* – $YNiIn_{0,3}Ga_{1,7}$ (світла фаза – $Y_{0,32}Ni_{0,22}In_{0,07}Ga_{0,39}$; темна фаза – $Y_{0,26}Ni_{0,25}In_{0,08}Ga_{0,41}$)

Fig. 1. Electron microphotographs of the $YNiIn_{1,5}Ga_{0,5}$ (*a*) (light phase – $Y_{0,27}Ni_{0,26}In_{0,36}Ga_{0,11}$; gray phase – $Y_{0,26}Ni_{0,28}In_{0,27}Ga_{0,19}$; dark phase – $Y_{0,23}Ni_{0,39}In_{0,05}Ga_{0,33}$); $YNiInGa$ (*b*) (light phase – $Y_{0,25}Ni_{0,27}In_{0,29}Ga_{0,19}$; light gray phase – $Y_{0,26}Ni_{0,25}In_{0,29}Ga_{0,20}$; dark gray phase – $Y_{0,28}Ni_{0,25}In_{0,18}Ga_{0,29}$; dark phase – $Y_{0,22}Ni_{0,44}In_{0,02}Ga_{0,32}$); $YNiIn_{0,3}Ga_{1,7}$ (*e*) (light phase – $Y_{0,32}Ni_{0,22}In_{0,07}Ga_{0,39}$; dark phase – $Y_{0,26}Ni_{0,25}In_{0,08}Ga_{0,41}$) alloys

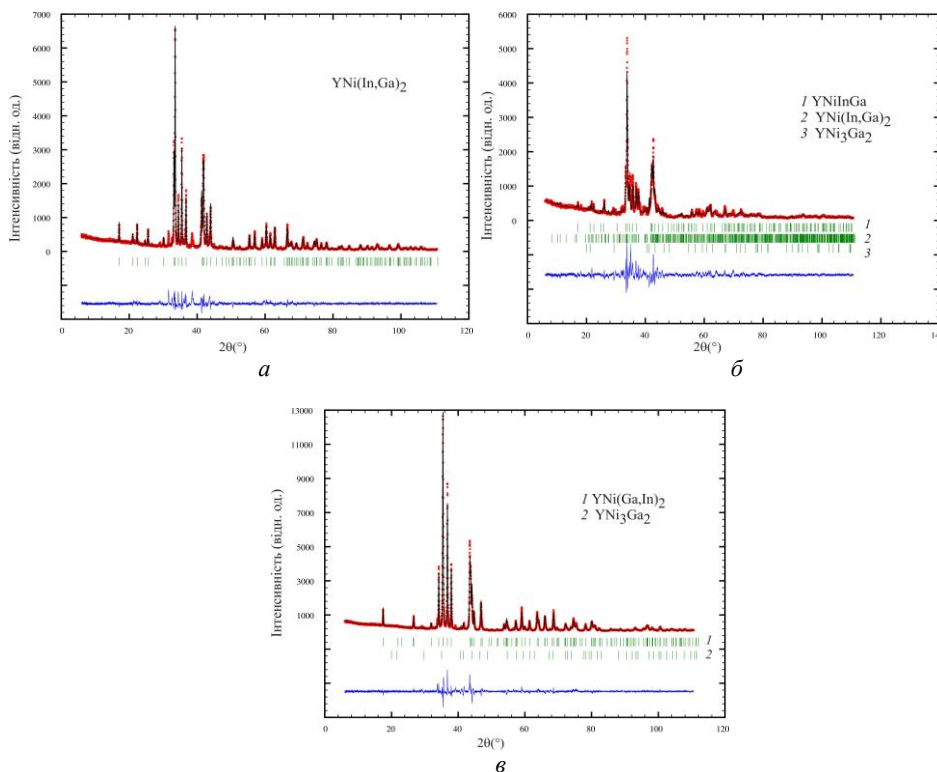


Рис. 2. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницєва (знизу) дифрактограми сплавів: *a* – $\text{YNiIn}_{1.7}\text{Ga}_{0.3}$; *b* – $\text{YNiIn}_{1.25}\text{Ga}_{0.75}$; *c* – $\text{YNiIn}_{0.3}\text{Ga}_{1.7}$ (дифрактометр STOE Stadi P, $\text{Cu K}\alpha_1$ -випромінювання)
 Fig. 2. Experimental (circles), calculated (continuous line) and difference (bottom) X-ray patterns of the $\text{YNiIn}_{1.7}\text{Ga}_{0.3}$ (*a*); $\text{YNiIn}_{1.25}\text{Ga}_{0.75}$ (*b*); $\text{YNiIn}_{0.3}\text{Ga}_{1.7}$ (*c*) alloys (STOE Stadi P, $\text{Cu K}\alpha_1$ -radiation)

Взаємодія компонентів у системі $\text{GdNiIn}_{2-x}\text{Ga}_x$ при 873 К є подібною до системи з ітрієм. Галій частково заміщає індій у сполуці GdNiIn_2 з утворенням твердого розчину зі структурою типу MgCuAl_2 ($\text{GdNiIn}_{2.00-1.50}\text{Ga}_{0-0.50}$; $a = 0,4335-0,4273(3)$, $b = 1,0452-1,0351(6)$, $c = 0,7327-0,7288(5)$ нм; $V = 0,3320-0,3223(3)$ нм³). Внаслідок розчинення індію у сполуці GdNiGa_2 простежується утворення обмеженого твердого розчину заміщення зі структурою типу NdNiGa_2 [15] ($\text{GdNiGa}_{2.00-1.50}\text{In}_{0-0.50}$; $a = 0,4120-0,4152(1)$, $b = 1,7540-1,7546(6)$, $c = 0,4082-0,4074(1)$ нм; $V = 0,2950-0,2967(2)$ нм³). У межах концентрацій ~30–18 ат. % індію у дослідженій системі встановлено існування нової тетравної фази змінного складу $\text{GdNiIn}_{1.25-0.70}\text{Ga}_{0.75-1.30}$ зі структурою типу PrNiIn_2 [6] ($a = 0,4258(1)-0,4238(1)$, $b = 1,7038(23)-1,7239(4)$, $c = 2,0454(6)-2,1019(5)$ нм; $V = 1,4837(8)-1,5358(6)$ нм³). Зразки з високим вмістом галію містять у рівновазі незначні кількості фази зі структурою типу CaCu_5 .

На рис. 3 подано результати локального рентгеноспектрального аналізу трьох зразків цієї системи, а на рис. 4 зображено дифрактограми цих зразків.

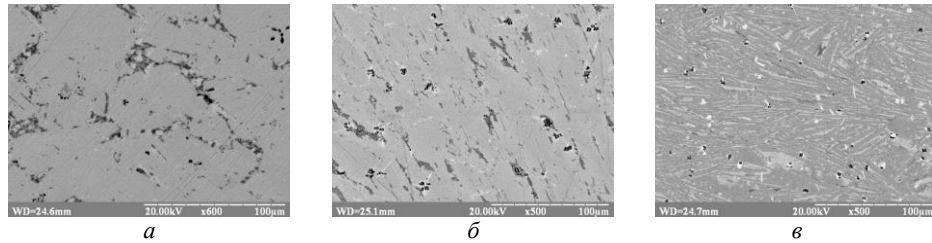


Рис. 3. Фотографії поверхонь шліфів сплавів: *a* – $\text{GdNiIn}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}$ (сіра фаза – $\text{Gd}_{0.26}\text{Ni}_{0.24}\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.04}$; світла фаза – $\text{Gd}_{0.26}\text{NiIn}_{0.74}\text{Ga}_0$); *b* – $\text{GdNiIn}_{0.75}\text{Ga}_{1.25}$ (сіра фаза – $\text{Gd}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.33}$; темна фаза – $\text{Gd}_{0.17}\text{Ni}_{0.44}\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.36}$); *v* – $\text{GdNiIn}_{0.25}\text{Ga}_{1.75}$ (світла фаза – $\text{Gd}_{0.26}\text{Ni}_{0.24}\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.33}$; сіра фаза – $\text{Gd}_{0.26}\text{Ni}_{0.26}\text{In}_{0.13}\text{Ga}_{0.45}$; темна фаза – $\text{Gd}_{0.17}\text{Ni}_{0.41}\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.40}$)

Fig. 3. Electron microphotographs of the $\text{GdNiIn}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}$ (*a*) (gray phase – $\text{Gd}_{0.26}\text{Ni}_{0.24}\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.04}$; light phase – $\text{Gd}_{0.26}\text{NiIn}_{0.74}\text{Ga}_0$); $\text{GdNiIn}_{0.75}\text{Ga}_{1.25}$ (*b*) (gray phase – $\text{Gd}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.33}$; dark phase – $\text{Gd}_{0.17}\text{Ni}_{0.44}\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.36}$); $\text{GdNiIn}_{0.25}\text{Ga}_{1.75}$ (*v*) (light phase – $\text{Gd}_{0.26}\text{Ni}_{0.24}\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.33}$; gray phase – $\text{Gd}_{0.26}\text{Ni}_{0.26}\text{In}_{0.13}\text{Ga}_{0.45}$; dark phase – $\text{Gd}_{0.17}\text{Ni}_{0.41}\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.40}$) alloys

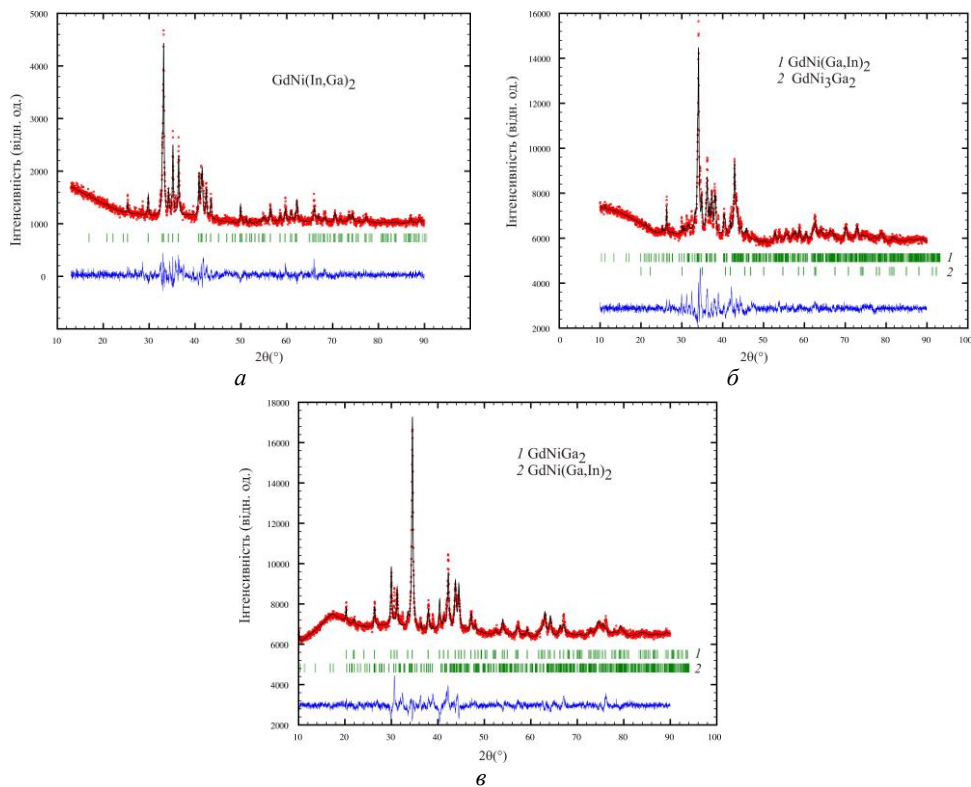


Рис. 4. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницєва (знизу) дифрактограми зразків: *a* – $\text{GdNiIn}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}$; *b* – $\text{GdNiIn}_{0.6}\text{Ga}_{1.4}$; *v* – $\text{GdNiIn}_{0.1}\text{Ga}_{1.9}$ (дифрактометр PANalytical X'Pert Pro, $\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання)

Fig. 4. Experimental (circles), calculated (continuous line) and difference (bottom) X-ray patterns of the $\text{GdNiIn}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}$ (*a*); $\text{GdNiIn}_{0.6}\text{Ga}_{1.4}$ (*b*); $\text{GdNiIn}_{0.1}\text{Ga}_{1.9}$ (*v*) alloys (PANalytical X'Pert Pro, $\text{Cu K}\alpha$ -radiation)

Кристалічну структуру тетравної сполуки $\text{GdNiIn}_{1,06}\text{Ga}_{0,94}$ досліджено на основі аналізу масиву експериментальних даних, отриманих на автоматичному порошковому дифрактометрі STOE Stadi P з відпаленого при 873 К сплаву складу $\text{GdNiIn}_{0,75}\text{Ga}_{1,25}$ (рис. 5), й уточнено в рамках моделі структурного типу PrNiIn_2 [6]. Результати подано в табл. 1, а уточнені координати атомів – у табл. 2.

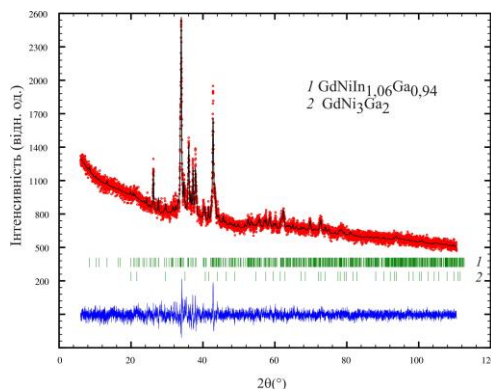


Рис. 5. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (знизу) дифрактограми зразка $\text{GdNiIn}_{0,75}\text{Ga}_{1,25}$

(дифрактометр STOE Stadi P, $\text{Cu K}\alpha_1$ -випромінювання)

Fig. 5. Experimental (circles), calculated (continuous line) and difference (bottom) X-ray patterns of the $\text{GdNiIn}_{0,75}\text{Ga}_{1,25}$ alloy (STOE Stadi P, $\text{Cu K}\alpha_1$ -radiation)

Таблиця 1

Результати уточнення кристалічної структури сполуки $\text{GdNiIn}_{1,06}\text{Ga}_{0,94}$

Table 1

Crystal data and structure refinement for $\text{GdNiIn}_{1,06}\text{Ga}_{0,94}$

Емпірична формула	$\text{GdNiIn}_{1,06}\text{Ga}_{0,94}$
Просторова група, Z	$Cmcm$, 20
Символ Пірсона	$oS80$
Параметри комірки, нм	$a = 0,4220(2)$ $b = 1,7168(6)$ $c = 2,0896(8)$
Об'єм комірки, V , нм^3	1,514(1)
Дифрактометр	STOE Stadi P
Випромінювання, λ , нм	$\text{Cu K}\alpha_1$; 0,154060
Розрахована густина, D_x , г/см^3	8,847
Межі 2θ , °	6,0–110,6
Крок, час знімання	0,015 °, 40 с
Кількість відбиттів / параметрів	6976 / 29
Фактор добротності	1,2
Фактори достовірності	$R_p = 0,033$, $wR_F = 0,042$, $R_{\text{Bragg}} = 0,099$, $R_f = 0,090$

Таблиця 2

Координати атомів у структурі сполуки $\text{GdNiIn}_{1,06}\text{Ga}_{0,94}$

Table 2

Atomic coordinates for $\text{GdNiIn}_{1,06}\text{Ga}_{0,94}$ structure				
Атом	ПСТ	x	y	z
Gd1	8f	0	0,2196(9)	0,1278(7)
Gd2	8f	0	0,4475(11)	0,0750(8)
Gd3	4c	0	0,4934(13)	1/4
Ni1	8f	0	0,005(3)	0,1533(17)
Ni2	8f	0	0,3344(19)	0,5510(18)
Ni3	4c	0	0,308(3)	1/4
M1	8f	0	0,0723(13)	0,0503(10)
In2	8f	0	0,1365(11)	0,66653(9)
In3	8f	0	0,2029(10)	0,5237(7)
Ga1	8f	0	0,6015(20)	0,1432(14)
M2	4c	0	0,1220(19)	1/4
M3	4c	0	0,720(2)	1/4

$M1 = 0,34(3) \text{ In} + 0,66(3) \text{ Ga}$; $M2 = 0,25(3) \text{ In} + 0,75(3) \text{ Ga}$;
 $M3 = 0,38(3) \text{ In} + 0,62(3) \text{ Ga}$; $V_{\text{overall}} = 1,07 \text{ nm}^2$

Результати експериментального дослідження свідчать про складність взаємодії компонентів у системах $R\text{NiIn}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($R = \text{Y, Gd}$) при 873 К у повному концентраційному інтервалі.

Як і варто було очікувати, індій та галій частково розчиняються у вихідних сполуках $R\text{NiX}_2$ ($R = \text{Y, Gd}$; $X = \text{In, Ga}$) з утворенням обмежених твердих розчинів заміщення. Характер зміни параметрів елементарної комірки добре корелює з розмірами атомів p -елементів (In, Ga) ($r_{\text{In}} = 0,166 \text{ nm}$, $r_{\text{Ga}} = 0,141 \text{ nm}$) [16]: простежуємо закономірне їх зменшення під час заміщення атомів більшого розміру (In) атомами меншого розміру (Ga) в межах твердих розчинів. У досліджених системах зі збільшенням концентрації галію відбувається структурна трансформація фаз структурного типу MgCuAl_2 у фази зі структурою типу PrNiIn_2 [6], які пов'язані між собою топологічно. Ці фази існують у доволі широких концентраційних інтервалах, характер зміни параметрів елементарної комірки також добре корелює з розмірами атомів p -елементів. Схематичну діаграму розподілу фаз у досліджених системах зображено на рис. 6.

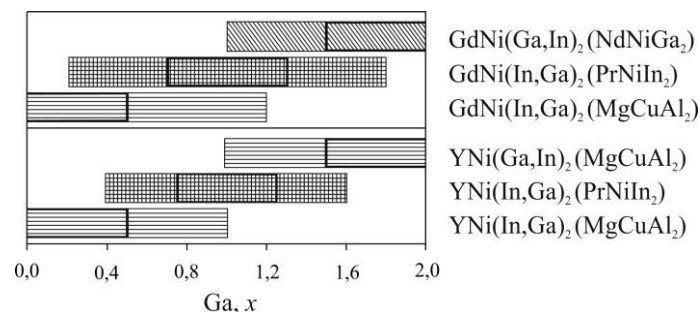


Рис. 6. Схематична діаграма розподілу фаз складу $R\text{NiX}_2$ у системах $R\text{NiIn}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($R = \text{Y, Gd}$; $X = \text{In, Ga}$)

Fig. 6. Schematic diagram of the distribution of the $R\text{NiX}_2$ phases in the $R\text{NiIn}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($R = \text{Y, Gd}$; $X = \text{In, Ga}$) systems

Кристалічні структури сполук, які належать до структурних типів $MgCuAl_2$ та $PrNiIn_2$, мають різну метрику та подібну будову. Структуру сполуки НТМ– $GdNiIn_2$ (СТ $MgCuAl_2$) можна розглядати як укладку фрагментів центрованих пента-, тетра- та тригональних призм. Пентагональні призми з атомів індію центровані атомами Gd, з'єднуючись спільними гранями, утворюють ланцюги вздовж напрямку Z (рис. 7). Подібна укладка різного роду призм характерна й для сполуки $GdNiIn_{1,06}Ga_{0,94}$ (СТ $PrNiIn_2$). Ланцюги центрованих пентагональних призм такі самі, як у структурі $GdNiIn_2$, а тетрагональні і тригональні призми утворюють мозаїчну укладку. На відміну від структур сполук $GdNiIn_{1,06}Ga_{0,94}$ (СТ $PrNiIn_2$) та $GdNiIn_2$ (СТ $MgCuAl_2$), кристалічна структура сполуки $GdNiGa_2$ (СТ $NdNiGa_2$) характеризується укладкою гексагональних призм, центрованих атомами Gd, та тетра- і тригональних призм, центрованих атомами меншого розміру.

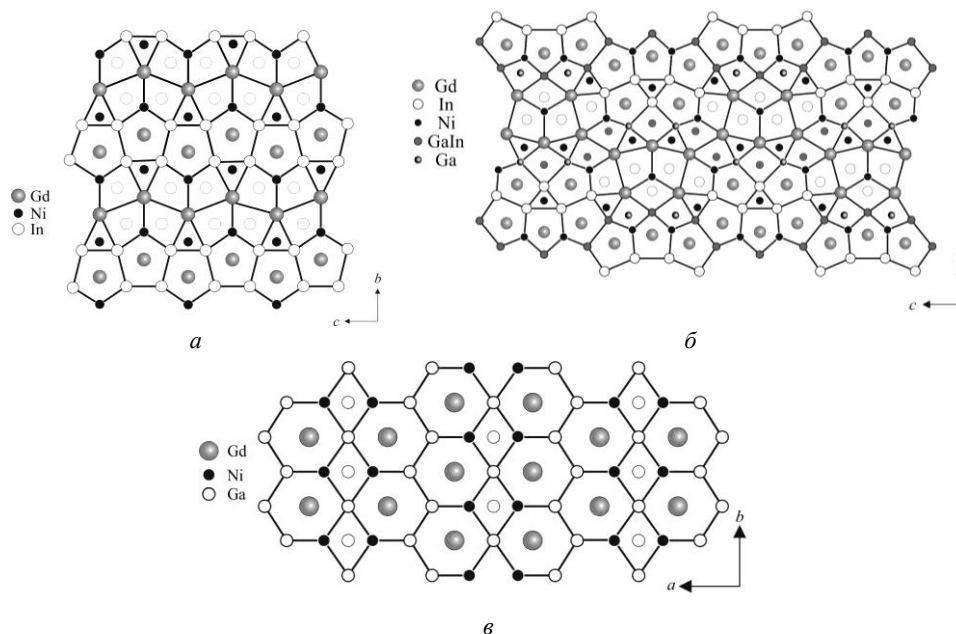


Рис. 7. Укладка фрагментів пента-, тетра-, тригональних призм у структурах сполук $GdNiIn_2$ (а) і $GdNiIn_{1,06}Ga_{0,94}$ (б) та гекса- та тетрагональних призм – у структурі сполуки $GdNiGa_2$ (в)

Fig. 7. Stacking of penta-, tetra-, trigonal prisms in $GdNiIn_2$ (a) and $GdNiIn_{1,06}Ga_{0,94}$ (b) structures; hexa- and tetragonal prisms in $GdNiGa_2$ (c) structure

4. Висновки

Унаслідок заміщення p -елементів у сполуках $RNiX_2$ ($R = Y, Gd$; $X = In, Ga$) простежується утворення обмежених твердих розчинів зі структурами вихідних сполук, у рівновазі з якими існує нова тетрарна фаза зі структурою типу $PrNiIn_2$.

5. Подяка

Автори вдячні працівнику університету Сергію Роману Ярославовичу, старшому науковому співробітнику Міжфакультетської лабораторії низькотемпературних досліджень ЛНУ ім. І. Франка за допомогу у дослідженні мікросплавів окремих сплавів.

1. *Perlitz H., Westgren A.* The crystal structure of MgCuAl_2 // *Ark. Kemi Mineral. Geol.* 1943. Vol. 16B (13). P. 1–5.
2. *Zaremba V. I., Zakharko O. Ya., Kalychak Ya. M., Bodak O. I.* The crystal structure of RNiIn_2 ($R = \text{Y, Gd, Tb, Dy}$) and CaNiIn_2 compounds // *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. B.* 1987. No. 12. P. 44–46 (in Ukrainian).
3. *Hlukhyy V., Zaremba V. I., Kalychak Ya. M., Pöttgen R.* Synthesis and structures of YNiIn_2 and $\text{Y}_4\text{Ni}_{11}\text{In}_{20}$ // *J. Solid St. Chem.* 2004. Vol. 177. P. 1359–1364.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.11.017>
4. *Kalychak Ya. M., Galadzhun Ya. V., Stepien-Damm J.* Crystal structure of europium nickel diindide, EuNiIn_2 // *Z. Kristallogr. NCS.* 1997. Vol. 212. P. 292.
DOI: <https://doi.org/10.1524/ncrs.1997.212.jg.292>
5. *Zaremba V. I., Muts I. R., Rodewald U. Ch., Hlukhyy V. V., Pöttgen R.* Synthesis and structures of $\text{RE}_{10}\text{Ni}_{9+x}\text{In}_{20}$ ($\text{RE} = \text{Tb, Dy}$) and YbNiIn_2 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004. Vol. 630. P. 1903–1907. DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.200400187>
6. *Zaremba V. I., Kalychak Ya. M., Dubenskiy V. P., Hoffmann R.-D., Pöttgen R.* Indides LnNiIn_2 ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm}$) and Ferromagnetic PrRhIn // *J. of Solid St. Chem.* 2000. Vol. 152. P. 560–567. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8731>
7. *Zaremba V. I., Kalychak Ya. M., Tyvanchuk Yu. B., Hoffmann R.-D., Möller M. H., Pöttgen R.* Synthesis, Structure and Magnetic Properties of CeNiIn_2 // *Z. Naturforsch.* 2002. Vol. 57b. P. 791–797. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2002-0711>
8. *Pöttgen R., Lukachuk M., Hoffmann R.-D.* Re_3B type intermetallics-crystal chemistry, bonding and properties // *Z. Kristallogr.* 2006. Vol. 221. P. 435–444.
DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.2006.221.5-7.435>
9. *Zaremba V. I., Hlukhyy V., Pöttgen R.* The High-temperature modification of GdNiIn_2 – An Intergrowth Structure of MgCuAl_2 -Related Slabs // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005. Vol. 631. P. 327–331. DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.200400142>
10. *Łątka K., Kmiec R., Pacyna A. W., Gurgul J., Zaremba V. I., Pöttgen R.* Magnetic properties and ^{155}Gd Mössbauer spectroscopy of LT-GdNiIn_2 // *Solid St. Sci.* 2006. Vol. 8. P. 548–555. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.11.005>
11. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
12. *STOE WinXPOW.* Version 1.2, STOE & CIE GmbH. Darmstadt, 2001.
13. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent Developments of the Program FULLPROF // *Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter.* 2001. Vol. 26. P. 12–19.
14. *Yarmoluyk Ya. P., Grin Y.* Intermetallic compounds RGa_2Ni and RGa_4Ni in ($\text{Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$)- Ga-Ni system // *Russ. Metall.* 1981. Vol. 5. P. 179–183 (in Russian).
15. *Grin Y., Yarmoluyk Ya. P.* Crystal structure of the RGa_2Ni compounds ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd}$) // *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR. Ser. A.* 1982. No. 3. P. 69–72 (in Ukrainian).
16. *Teatum E. T., Gschneidner K. Jr., Waber J. T.* Compilation of calculated data useful in predicting metallurgical behaviour of the elements in binary alloy systems. USAEC Report LA-2345. Washinton, DC: United States Atomic Energy Commission, 1960. 225 p. DOI: <https://doi.org/10.2172/4789465>

INVESTIGATION OF $RNiIn_{2-x}Ga_x$ ($R = Y, Gd$) SYSTEMS

M. Horiacha*, G. Nychyporuk, I. Savchuk, P. Demchenko, V. Zaremba

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: goryacha_muroslava@ukr.net

The interaction of the components in $RNiIn_{2-x}Ga_x$ ($R = Y, Gd$) systems at 873 K by means of X-ray phase and partially local X-ray analysis was investigated in full concentration range. The samples for the investigation were synthesized by arc-melting technique with subsequent annealing at 873 K for a month. Phase analysis was carried out by X-ray powder diffraction (DRON-2.0M, Fe $K\alpha$ -radiation, PANalytical X'Pert Pro, Cu $K\alpha$ -radiation and Stoe Stadi P, Cu $K\alpha_1$ -radiation) and, partially, EDX analysis (REMMA-102-02). The limit of solubility of respective p -elements in $RNiX_2$ ($R = Y, Gd$; $X = In, Ga$) compounds were determined and parameters of unit cell were refined:

$YNiIn_{2.00-1.50}Ga_{0.50}$ (MgCuAl₂-type structure): $a = 0.4314-0.4284(1)$, $b = 1.0406-1.0351(2)$, $c = 0.7276-0.7136(2)$ nm; $V = 0.3266-0.3164(1)$ nm³;

$YNiIn_{1.25-0.75}Ga_{0.75-1.25}$ (PrNiIn₂-type structure): $a = 0.4223(2)-0.4187(2)$, $b = 1.7278(1)-1.7078(8)$, $c = 2.0910(1)-2.0773(9)$ nm; $V = 1.5256(2)-1.4855(1)$ nm³;

$YNiGa_{2.00-1.50}In_{0.50}$ (MgCuAl₂-type structure): $a = 0.4130-0.4179(1)$, $b = 1.0050-1.0166(1)$, $c = 0.6620-0.6787(1)$ nm; $V = 0.2748-0.2884(1)$ nm³;

$GdNiIn_{2.00-1.50}Ga_{0.50}$ (MgCuAl₂-type structure): $a = 0.4335-0.4273(3)$, $b = 1.0452-1.0351(6)$, $c = 0.7327-0.7288(5)$ nm; $V = 0.3320-0.3223(3)$ nm³;

$GdNiIn_{1.25-0.70}Ga_{0.75-1.30}$ (PrNiIn₂-type structure): $a = 0.4258(1)-0.4238(1)$, $b = 1.7038(23)-1.7239(4)$, $c = 2.0454(6)-2.1019(5)$ nm; $V = 1.4837(8)-1.5358(6)$ nm³;

$GdNiGa_{2.00-1.50}In_{0.50}$ (NdNiGa₂-type structure): $a = 0.4120-0.4152(1)$, $b = 1.7540-1.7546(6)$, $c = 0.4082-0.4074(1)$ nm; $V = 0.2950-0.2967(2)$ nm³.

The substitution of indium atoms by gallium atoms leads to structure transformation: from phases with MgCuAl₂-type structure to phases with PrNiIn₂-type structure. These phases have a different metric but similar structure. The phases with MgCuAl₂-type structure can be presented as penta-, tetra- and trigonal prisms stacking. Pentagonal prisms are centred by Gd atoms and form infinity chains along z axis when tetragonal and trigonal prisms form a mosaic stacking. A similar stacking of these types of prisms is also characteristic for the $GdNiIn_{1.06}Ga_{0.94}$ compound with PrNiIn₂-type structure. The increasing of gallium concentration leads to second structure transformation: phases with PrNiIn₂-type structure transform to phase with MgCuAl₂ and NdNiGa₂-type structure in $YNiIn_{2-x}Ga_x$ and $GdNiIn_{2-x}Ga_x$ systems respectively.

The crystal structure of $GdNiIn_{1.06}Ga_{0.94}$ compound was refined from powder X-ray diffraction data (PrNiIn₂-type structure, space group $Cmcm$, $a = 0.4220(2)$, $b = 1.7168(6)$, $c = 2.0896(8)$ nm; $R_{Bragg} = 0.099$; $R_T = 0.090$). The formation of solid solutions, new quaternary phases and character of the unit cell parameters variation in the studied systems were briefly discussed.

Keywords: indium, solid solution, powder method, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2018

Прийнята до друку 23.01.2019