

## Неорганічна хімія

УДК 544:(344.3+015.35):546:(663'27'26):548.734

### ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ПРИ 870 К ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Zr–Pd–Ga В ОБЛАСТІ 45–75 АТ. % Ga

О. М'якуш<sup>1\*</sup>, В. Бабіжецький<sup>2</sup>, Б. Котур<sup>2</sup>, А. Федорчук<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Національний лісотехнічний університет України,  
вул. Чупринки, 105, 79057 Львів, Україна;

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

<sup>3</sup>Львівський національний університет ветеринарної медицини  
та біотехнологій ім. С. Гжицького,  
вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна  
e-mail: oksmyakush@gmail.com.ua

За результатами дослідження відпалених при 870 К зразків методами X-променевого, фазового і структурного аналізів та енергодисперсійної X-променевої спектроскопії побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Pd–Ga в області 45–75 ат. % Ga. Виявлено існування твердого розчину заміщення на основі бінарної сполуки ZrGa і методом монокристала визначено його кристалічну структуру:  $ZrPd_xGa_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 0,06$ ) (СТ MoB, ПГ  $I4_1/amd$ ,  $a=3,841(1)-3,8660(8)$  Å,  $c=20,42(1)-20,466(7)$  Å,  $R_1=0,048$  для зразка складу  $ZrPd_{0,06}Ga_{0,94}$ ). У системі Zr–Pd–Ga в досліджуваній області концентрацій підтверджено існування раніше відомих галідів ZrPdGa (СТ LaNiAl, ПГ  $Pnma$ ),  $Zr_6M_xGa_{23-x}$  ( $6,41 < x < 9,89$ ) (СТ  $Th_6Mn_{23}$ ) та виявлено дві нові тернарні сполуки  $ZrPd_{0,6}Ga_{2,4}$  та  $ZrPd_{0,7}Ga_{1,3}$ . Методом порошку вивчено їхню кристалічну структуру:  $ZrPd_{0,6}Ga_{2,4}$  (СТ AuCu<sub>3</sub>, ПГ  $Pm-3m$ ,  $a=4,06665(3)$  Å,  $R_1=0,0589$ ,  $R_p=0,0879$ );  $ZrPd_{0,7}Ga_{1,3}$  (СТ  $KHg_2$ , ПГ  $Imma$ ,  $a=4,2456(1)$ ,  $b=6,5387(1)$ ,  $c=7,5342(1)$  Å;  $R_1=0,0656$ ,  $R_p=0,1603$ ).

*Ключові слова:* потрійна система, фазові рівноваги, інтерметалічні сполуки, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.003>

#### 1. Вступ

Серед систем Zr–метал VIII групи–Ga систематично вивчали лише системи Zr–{Fe, Co, Ni}–Ga [1,2], інші системи досліджували лише на предмет утворення окремих сполук. У літературі є дані про кристалічну структуру галідів ZrMGa (M=Rh, Ir, Pd, Pt) (структурний тип (СТ) LaNiAl, просторова група (ПГ)  $Pnma$ ) [3–5],  $ZrRu_xGa_{2-x}$  ( $0,60 < x < 0,96$ ) (СТ  $MgZn_2$ , ПГ  $P6_3/mmc$ ) [6],  $Zr_6M_7Ga_{16}$  (M=Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os) (СТ  $Mg_6Si_7Cu_{16}$ , ПГ  $Fm-3m$ ) [7],  $ZrPd_2Ga$  (СТ  $MnCu_2Al$ , ПГ  $Fm-3m$ ) [8]. Раніше [9, 10] ми дослідили кристалічну структуру та області гомогенності сполук

$Zr_6M_xGa_{23-x}$  ( $6,41 < x < 9,89$ ) ( $M=Ru, Pd$ ) (СТ  $Th_6Mn_{23}$ , ПГ  $Fm-3m$ ) і з'ясували, що за складу  $Zr_6M_7Ga_{16}$  ( $M=Ru, Pd$ ) наявне впорядковане розміщення атомів компонентів у трьох правильних системах точок, що є характерним для структурного типу  $Mg_6Si_7Cu_{16}$  (надструктура до типу  $Th_6Mn_{23}$ ) та добре узгоджується з результатами [7]. Автори праць [10, 11] повідомляли про утворення тернарних фаз  $ZrPd_{0,6}Ga_{2,4}$  та  $ZrPd_{0,7}Ga_{1,3}$ , проте не навели результатів дослідження їхньої кристалічної структури. Мета нашої праці – вивчити характер взаємодії компонентів у системі  $Zr-Pd-Ga$  при 870 К та кристалічної структури сполук і твердих розчинів, що в ній утворюються.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Для уточнення і перевірки літературних відомостей та проведення фазового аналізу в системі  $Zr-Pd-Ga$  в області концентрацій 45–75 ат. % Ga синтезовано 14 подвійних та 36 потрійних сплавів. Зразки готували сплавлянням шихти з вихідних компонентів високої чистоти ( $\geq 99,9$  мас. % основного компонента) в електродуговій печі на мідному охолоджуваному водою поді з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Втрати під час сплавляння не перевищували 1 % від маси вихідної шихти. Для гомогенізації сплавів їх відпалювали у запаяних під вакуумом кварцових ампулах за температури 870 К протягом 1 400 год з подальшим гартуванням ампул у холодній воді.

Фазовий аналіз сплавів проводили за масивом даних дифракції X-випромінювання, одержаних за допомогою порошкових дифрактометрів ДРОН-2,0М ( $FeK_\alpha$ -випромінювання) та STOE STADI P ( $CuK_\alpha$ -випромінювання). Кристалічну структуру сполук уточнювали методом порошку з використанням пакета програм WinCSD [12].

Монокристали для структурного дослідження відбирали під мікроскопом з розбитих одержаних сплавів. X-променеві дифракційні дані одного з нерегулярно огранених монокристалів отримано за температури 300(2) К за допомогою монокристалного дифрактометра Bruker D8 Venture з монохроматизованим  $MoK_\alpha$ -випромінюванням. Структуру уточнено за допомогою програми SHELXL [13], версія 2018/3 (повноматричний МНК з анізотропними тепловими параметрами атомів). Отримані результати підтвердили для  $ZrPd_xGa_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 0,06$ ) структури типу  $MoV$ . Характеристики зйомки подано у табл. 1.

Для підтвердження атомного співвідношення елементів у кожній фазі використовували метод енергодисперсійної X-променевої спектроскопії (ЕДХС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом Tescan Vega 3 LMU, обладнаним детектором Oxford Si-detector X-Max N 60 LTE. Точність вимірювань ЕДРС аналізу становить 1 ат. % визначуваного елемента.

## 3. Результати досліджень та їх обговорення

За результатами дослідження відпалених зразків методами X-променевого фазового, структурного та ЕДХС аналізів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи  $Zr-Pd-Ga$  в області концентрацій 45–75 ат. % Ga, який наведено на рис. 1. У сплавах з високим вмістом Ga, температура плавлення якого  $\sim 300$  К за температури відпалювання 870 К, простежується витікання рідкої фази на основі галію зі сплавів. Тому частину фазових рівноваг в області з високим вмістом Ga зображено пунктирними лініями.

За температури відпалу в області досліджуваних концентрацій ми підтвердили існування в системі Pd–Ga сполуки PdGa (СТ FeSi, ПГ  $P2_13$ ) [14], а в системі Zr–Ga галідів: ZrGa<sub>3</sub> (СТ ZrAl<sub>3</sub>, ПГ  $I4/mmm$ ), ZrGa<sub>2</sub> (СТ ZrGa<sub>2</sub>,  $Cmmm$ ), Zr<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub> (СТ Pu<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub>, ПГ  $Cmmm$ ), Zr<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub> (СТ Zr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>,  $Fdd2$ ) [15]. Згідно з діаграмою стану системи Zr–Ga [14] за температури 1 730 К відбувається поліморфне перетворення  $\alpha$ -ZrGa (СТ MoB, ПГ  $I4_1/amd$ ) [16]  $\leftrightarrow$   $\beta$ -ZrGa (СТ CrB,  $Cmcm$ ) [17]. Ми підтвердили існування низькотемпературної модифікації  $\alpha$ -ZrGa і визначили утворення у потрійній системі твердого розчину заміщення на основі цієї фази ZrPd<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub> ( $0 \leq x \leq 0,06$ ; СТ MoB, ПГ  $I4_1/amd$ ,  $a=3,841(1)$ – $3,8660(8)$  Å,  $c=20,42(1)$ – $20,466(7)$  Å).

Граничну розчинність паладію в ZrGa підтверджено методами ЕДХС (рис. 2, а) та порошку. Інші бінарні сполуки практично не розчиняють третього компонента.

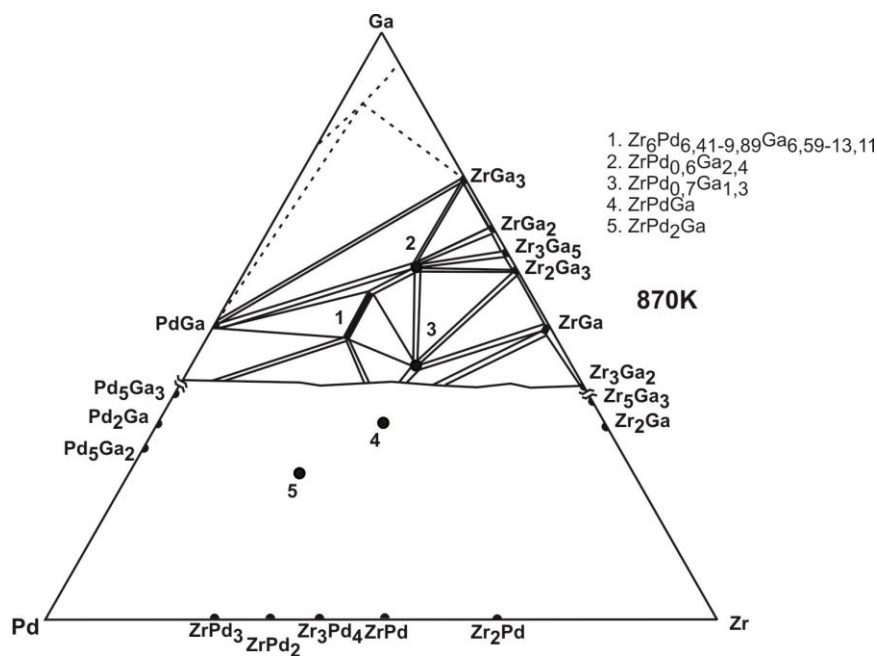


Рис. 1. Частина фазових рівноваг системи Zr–Pd–Ga в області концентрацій 45–75 ат. % Ga при 870 К із нанесеними складами відомих тернарних і бінарних сполук, що існують за температури дослідження

Fig. 1. Part of the phase equilibria of the Zr–Pd–Ga system in the concentration range 45–75 at. % Ga at 870 K with plotted compositions of known ternary and binary compounds existing at the temperature of the study

Кристалічну структуру фази ZrPd<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub> ( $0 \leq x \leq 0,06$ ) досліджено методом монокристала для зразка складу ZrPd<sub>0,06</sub>Ga<sub>0,94</sub>. Умови дослідження кристалічної структури зразка та її характеристики подано в табл. 1, координати та теплові параметри зміщення атомів у структурі – у табл. 2.

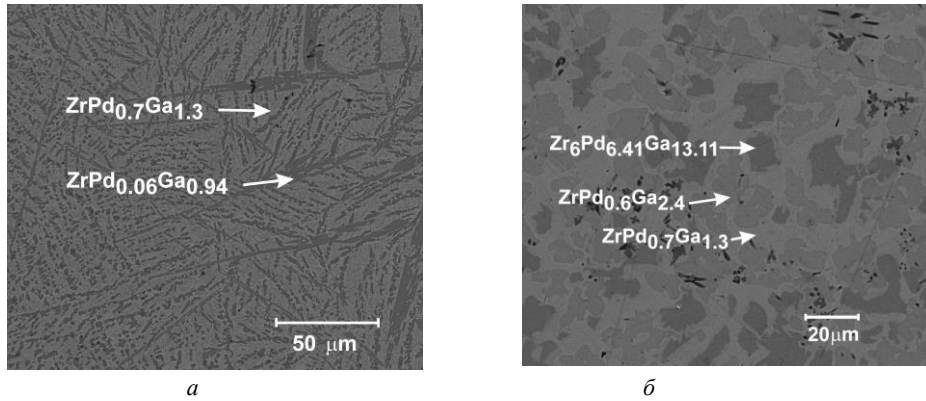


Рис. 2. Зображення мікроструктур сплавів:  $Zr_{40}Pd_{15}Ga_{45}$  (а) (темна фаза  $Zr_{55}Pd_3Ga_{42}-ZrPd_xGa_{1-x}$ ; сіра фаза  $Zr_{33}Pd_{23}Ga_{44}-ZrPd_{0,7}Ga_{1,3}$ ),  $Zr_{25}Pd_{20}Ga_{55}$  (б) (сіра фаза  $Zr_{21}Pd_{32}Ga_{47}-Zr_6Pd_3Ga_{23-x}$ ; темна фаза  $Zr_{25}Pd_{17}Ga_{58}-ZrPd_{0,6}Ga_{2,4}$ ), світло-сіра фаза  $Zr_{33}Pd_{22}Ga_{45}-ZrPd_{0,7}Ga_{1,3}$ )  
Fig. 2. SEM-images of the alloys:  $Zr_{40}Pd_{15}Ga_{45}$  (а) (dark phase  $Zr_{55}Pd_3Ga_{42}-ZrPd_xGa_{1-x}$ ; gray phase  $Zr_{33}Pd_{23}Ga_{44}-ZrPd_{0,7}Ga_{1,3}$ ), (б)  $Zr_{25}Pd_{20}Ga_{55}$  (gray phase  $Zr_{21}Pd_{32}Ga_{47}-Zr_6Pd_3Ga_{23-x}$ ; dark phase  $Zr_{25}Pd_{17}Ga_{58}-ZrPd_{0,6}Ga_{2,4}$ ), light gray phase  $Zr_{33}Pd_{22}Ga_{45}-ZrPd_{0,7}Ga_{1,3}$ )

Таблиця 1

Умови та результати дослідження кристалічної структури монокристала  $ZrPd_{0,06}Ga_{0,94}$ 

Table 1

Single crystal data and structure refinement for  $ZrPd_{0,06}Ga_{0,94}$ 

Формула	$ZrPd_{0,06}Ga_{0,94}$
Просторова група	$I4_1/amd$ (№ 141)
Символ Пірсона, Z	$i16, 8$
Уточнений склад	$ZrPd_{0,06(1)}Ga_{0,94(1)}$
Параметри комірки	
$a$ , Å	3,8660(8)
$c$ , Å	20,466(7)
Об'єм елементарної комірки, Å <sup>3</sup>	305, 9(1)
Обчислена густина, г/см <sup>3</sup>	7,786
Коефіцієнт адсорбції, 1/см	20,792
Розмір кристала, × мм <sup>3</sup>	0,034×0,036×0,012
Випромінювання і довжина хвилі, Å	$MoK\alpha$ ; 7,1073
Дифрактометр	Bruker D8 Venture
Кількість уточнених параметрів	10
Уточнення	$F^2$
$2\theta_{max}$ та $(\sin\theta/\lambda)_{max}$	65,12; 0,758
$h, k, l$	$-5 \leq h \leq 4$ $-5 \leq k \leq 5$ $-30 \leq l \leq 30$
Загальна кількість відбиттів	1616
Кількість незалежних відбиттів	173 ( $R_{int} = 0,0472$ )
Кількість відбиттів з $I_o \geq 2\sigma(I_o)$	133 ( $R_\sigma = 0,0236$ )
Фактор розбіжності $R_1$ ( $R_1$ всі відбиття) <sup>a</sup>	0,048 (0,056)
$wR_2$ ( $wR_2$ всі відбиття) <sup>b</sup>	0,110 (0,117)
$S$ по $F^2$	1,09
$\Delta\rho_{max}$ та $\Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	-1,47; +1,69

<sup>a</sup>  $R_1(F) = [\sum(|F_o| - |F_c|)] / \sum|F_o|$ .<sup>b</sup>  $wR_2(F^2) = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ ;  $[w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0,0815P)^2 + 0,433P]$ , де  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ .

Таблиця 2

Координати та параметри зміщення<sup>a</sup> (Å<sup>2</sup>) атомів у структурі ZrPd<sub>0,06</sub>Ga<sub>0,94</sub>

Table 2

Atomic coordinates and displacement parameters<sup>a</sup> (Å<sup>2</sup>) in the structure of ZrPd<sub>0,06</sub>Ga<sub>0,94</sub>

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{eq}/U_{iso}, \text{Å}^2$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$
Zr	8e	0	1/4	0,17768(4)	0,0065(4)	0,0069(6)	0,0063(6)	0,0061(5)
M*	8e	0	1/4	0,03988(5)	0,0071(4)	0,0082(7)	0,0061(7)	0,0071(6)

M\* = Статистична суміш 0,94(1)Ga+0,06(1)Pd.

<sup>a</sup> $U_{13} = U_{23} = U_{12} = 0$ .

Найкоротші міжатомні відстані становлять M–Zr = 2,8132(7) Å (M=0,94(1)Ga+0,06(1)Pd), Zr–Zr = 3,4819(13) Å і добре узгоджуються з сумою атомних радіусів компонентів.

У системі Zr–Pd–Ga в досліджуваній області концентрацій підтверджено існування раніше відомих галідів ZrPdGa (СТ LaNiAl, ПГ *Pnma*) [5], Zr<sub>6</sub>M<sub>x</sub>Ga<sub>23-x</sub> (6,41 < x < 9,89) (СТ Th<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>) [9, 10] та надструктури до неї Zr<sub>6</sub>Pd<sub>7</sub>Ga<sub>16</sub> (СТ Mg<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>Cu<sub>16</sub>, ПГ *Fm-3m*) [7]. Для сполук ZrPd<sub>0,6</sub>Ga<sub>2,4</sub> та ZrPd<sub>0,7</sub>Ga<sub>1,3</sub> [11] повністю визначено кристалічну структуру. Кристалографічні характеристики обох сполук подано в табл. 3.

Таблиця 3

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Zr–Pd–Ga

Table 3

Crystallographic characteristics of the ternary compounds in the Zr–Pd–Ga system

Сполука	СТ	ПГ	Параметри комірки			Література
			a, Å	b, Å	c, Å	
Zr <sub>6</sub> Pd <sub>x</sub> Ga <sub>23-x</sub> (6,41 < x < 9,89)	Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	<i>Fm-3m</i>	12,4633(1)– 12,5154(1)	–	–	9,10
ZrPd <sub>0,60(1)</sub> Ga <sub>2,40(1)</sub>	AuCu <sub>3</sub>	<i>Pm3m</i>	4,06665(3)	–	–	11, *
ZrPd <sub>0,70(1)</sub> Ga <sub>1,30(1)</sub>	KHg <sub>2</sub>	<i>Imma</i>	4,2456(1)	6,5387(1)	7,5342(1)	11, *
ZrPdGa	LaNiAl	<i>Pnma</i>	6,928 6,8727(2)	3,6994 3,7932(1)	16,019 15,7494(4)	5 *
ZrPd <sub>2</sub> Ga	MnCu <sub>2</sub> Al	<i>Fm-3m</i>	0,6379	–	–	8

\*Результати нашого дослідження.

У системі Zr–Pd–Ga на ізоконцентраті 25 ат. % цирконію знайдено сполуку ZrPd<sub>0,6</sub>Ga<sub>2,4</sub>. Її дифрактограму (рис. 3) проіндексували в кубічній сингонії з періодом a = 4,06665(3) Å. Розрахунок інтенсивностей і уточнення параметрів атомів підтвердили структуру типу AuCu<sub>3</sub> (ПГ *Pm-3m*, R<sub>1</sub> = 0,0589, R<sub>p</sub> = 0,0879). Координати та ізотропні теплові параметри атомів у структурі сполуки ZrPd<sub>0,6</sub>Ga<sub>2,4</sub> подано в табл. 4.

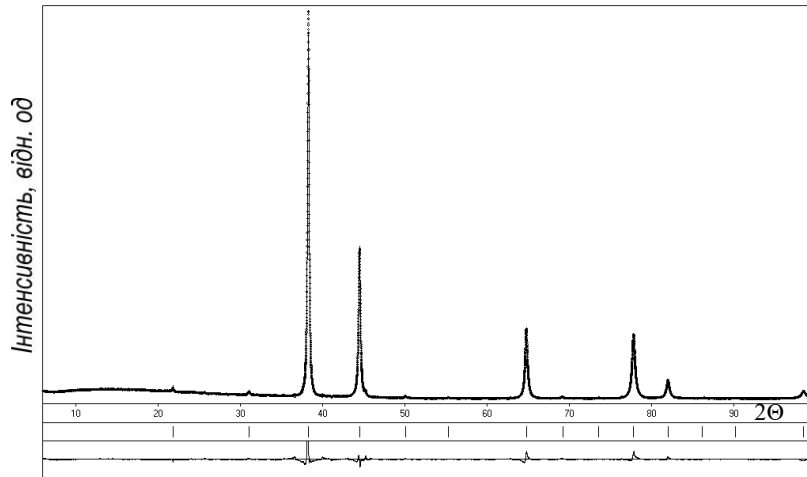


Рис. 3. Експериментальний (•), розрахований (—) та різницевий (внизу)  
X-променеві профілі дифрактограми зразка складу  $ZrPd_{0,6}Ga_{2,4}$   
Fig. 3. Experimental (•), calculated (—) and differential (bottom line)  
XRD profiles for  $ZrPd_{0,6}Ga_{2,4}$

Таблиця 4

Координати та параметри зміщення ( $B_{130}$ ,  $\text{\AA}^2$ ) атомів у структурі  $ZrPd_{0,6}Ga_{2,4}$

Table 4

Atomic coordinates and displacement parameters ( $B_{130}$ ,  $\text{\AA}^2$ ) in the structure of  $ZrPd_{0,6}Ga_{2,4}$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{130}$
Zr	1a	0	0	0	0,29(4)
M*	3c	1/2	1/2	0	0,34(2)

M\* = Статистична суміш  $0,80(1)Ga+0,20(1)Pd$ .

Автори праці [5] на ізоконцентраті 33,3 ат. % Zr знайшли сполуку еквіатомного складу  $ZrPdGa$  та методом монокристала вивчили її кристалічну структуру (СТ  $LaNiAl$ ). Під час систематичного дослідження системи Zr–Pd–Ga ми підтвердили існування цієї сполуки методом порошку та виявили ще одну тернарну сполуку на цій же ізоконцентраті, проте за меншого вмісту паладію –  $ZrPd_{0,7}Ga_{1,3}$ .

За аналогією до сполук  $ZrNi_{0,35-0,50}Ga_{1,65-1,50}$  [2] та  $YPd_{0,38}Ga_{1,62}$  [18] ми припустили можливу належність сполуки  $ZrPd_{0,7}Ga_{1,3}$  до структурного типу  $KHg_2$ . Дифрактограму сполуки  $ZrPd_{0,7}Ga_{1,3}$  (рис. 4) проіндексували в ромбічній сингонії з періодами:  $a = 4,2456(1)$ ,  $b = 6,5387(1)$ ,  $c = 7,5342(1)$   $\text{\AA}$ . Розрахунок інтенсивностей і уточнення параметрів атомів підтвердили структуру типу  $KHg_2$  (пр. група  $Imma$ ,  $R_1 = 0,0656$ ,  $R_p = 0,1603$ ). Координати та ізотропні теплові параметри атомів у структурі сполуки  $ZrPd_{0,7}Ga_{1,3}$  наведено в табл. 5, а міжатомні відстані та координаційні числа – в табл. 6.

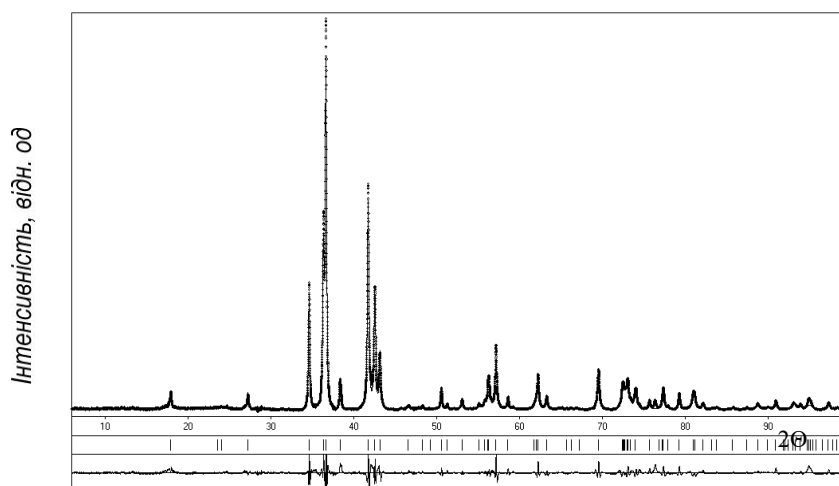


Рис. 4. Експериментальний (•), розрахований (–) та різницевий (внизу) X-променеві профілі дифрактограми зразка складу  $ZrPd_{0.7}Ga_{1.3}$   
 Fig. 4. Experimental (•), calculated (–) and differential (bottom line) XRD profiles for  $ZrPd_{0.7}Ga_{1.3}$

Таблиця 5

Координати та параметри зміщення ( $B_{iso}$ ,  $\text{\AA}^2$ ) атомів у структурі  $ZrPd_{0.7}Ga_{1.3}$

Table 5

Atomic coordinates and displacement parameters ( $B_{iso}$ ,  $\text{\AA}^2$ ) in the structure of  $ZrPd_{0.7}Ga_{1.3}$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{iso}$
Zr	4(e)	0	1/4	0,5395(1)	0,71(4)
M*	8(h)	0	0,0450(1)	0,1650(2)	0,89(3)

M\* = Статистична суміш 0,65(1) Ga + 0,35(1) Pd.

Таблиця 6

Міжатомні відстані ( $\delta$ ,  $\text{\AA}$ ) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки  $ZrPd_{0.7}Ga_{1.3}$

Table 6

Interatomic distances ( $\delta$ ) and coordination numbers (CN) of atoms for the  $ZrPd_{0.7}Ga_{1.3}$  compound

Атом	$\delta$	КЧ	Атом	$\delta$	КЧ
Zr –6M*	2,946(1)		M* –2M*	2,480(1)	
–4M*	3,021(1)		– M*	2,554(2)	
–2M*	3,124(2)	18	– M*	2,681(1)	10
–2Zr	3,323(1)		–3Zr	2,946(1)	
–2Zr	3,817(1)		–2Zr	3,020(1)	
–2Zr	4,246(1)		– Zr	3,124(2)	

M\* = Статистична суміш 0,65(1) Ga + 0,35(1) Pd.

За характером фазових рівноваг досліджувана система виявляє найбільшу подібність до системи Zr–Ni–Ga [2], яка містить замість Pd його електронний аналог Ni, а також до системи Y–Pd–Ga [20]. Найбільшу подібність між дослідженою та спорідненими системами виявлено на ізоконцентраті 33,3 ат. % Zr (Y), а також в області великого вмісту галію.

У системі Zr–Pd–Ga на ізоконцентраті 25 ат. % Zr утворюється сполука  $ZrPd_{0,6}Ga_{2,4}$  зі структурою типу  $AuCu_3$ . Сполуки з цією структурою кристалізуються у системах Zr–{Fe, Ni}–Ga [1, 2] за такого самого кількісного співвідношення компонентів. У системі Y–Pd–Ga утворюється сполука  $Y_4PdGa_{12}$  [19], структуру якої можна описати як структуру включення атомів *d*-металу в октаедричні пустоти найщільнішої кубічної упаковки (СТ  $AuCu_3$ ).

На ізоконцентраті 33,3 ат. % Zr (Y) характерне утворення тернарних галідів еквіатомного складу  $ZrPdGa$  (СТ  $LaNiAl$ ) [5],  $YPdGa$  (СТ  $TiNiSi$ ) [21],  $ZrNiGa$  (СТ  $ZrNiAl$ ) [2], а за меншого вмісту *d*-металу в усіх системах утворюються сполуки зі структурою типу  $KHg_2$ .

Незважаючи на те, що паладій та галій мають близькі атомні радіуси ( $r_{Pd} = 1,37 \text{ \AA}$ ,  $r_{Ga} = 1,39 \text{ \AA}$ ) [22], вони значно відрізняються своїми електронегативностями ( $\chi_{Pd} = 2,20$ ,  $\chi_{Ga} = 1,81$ ). Тому сполуки систем Zr–Pd та Zr–Ga належать до різних структурних типів. Вони також практично не розчиняють третього компонента. Максимальна розчинність паладію у сполуці  $ZrGa$  (СТ  $MoB$ ) сягає 3 ат. %, а в інших галідах не перевищує 1 ат. %. Зі зростанням вмісту Pd, які має менший атомний (металічний) радіус порівняно з атомом галію, параметри елементарної комірки твердого розчину  $ZrPd_xGa_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 0,06$ ) пропорційно зростають. Цей факт може свідчити про збільшення ковалентної складової зв'язків у сполуці  $ZrGa$ , оскільки ковалентний радіус галію становить  $1,26 \text{ \AA}$ . Аналогічні залежності можна простежити для сполук систем Y–{Ru, Pd}–Ga, в яких існування складних зв'язків було підтверджено результатами досліджень електричних властивостей [23].

#### 4. Висновки

1. Досліджено взаємодію компонентів у системі Zr–Pd–Ga при 870 К та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану в області в області 45–75 ат. % Ga.

2. Виявлено існування твердого розчину заміщення на основі бінарної сполуки  $ZrGa$  і методом монокристала вивчено його кристалічну структуру:  $ZrPd_xGa_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 0,06$ ) (СТ  $MoB$ , ПГ  $I4_1/amd$ ,  $a=3,841(1)–3,8660(8) \text{ \AA}$ ,  $c=20,42(1)–20,466(7) \text{ \AA}$ ,  $R_1=0,048$  для зразка складу  $ZrPd_{0,06}Ga_{0,94}$ ).

3. Методом порошку визначено кристалічну структуру двох тернарних сполук:  $ZrPd_{0,6}Ga_{2,4}$  (СТ  $AuCu_3$ , пр. група  $Pm-3m$ ,  $a=4,06665(3) \text{ \AA}$ ,  $R_1=0,0589$ ,  $R_p=0,0879$ ) та  $ZrPd_{0,7}Ga_{1,3}$  (СТ  $KHg_2$ , пр. група  $Imma$ ,  $a=4,2456(1)$ ,  $b=6,5387(1)$ ,  $c=7,5342(1) \text{ \AA}$ ;  $R_1=0,0656$ ,  $R_p=0,1603$ ).

4. Проведено порівняльний аналіз характеру взаємодії компонентів системи Zr–Pd–Ga зі спорідненими системами Zr–Ni–Ga та Y–Pd–Ga. За характером фазових рівноваг досліджувана система виявляє найбільшу подібність до Zr–Ni–Ga.

#### 5. Подяка

Ця робота була частково підтримана Фондом Сімонса (номер гранту: 1037973).



1. *Markiv V. Ya., Storozhenko A. I.* Investigation of systems Zr–Ni–Ga and Zr–Cu–Ga // *Dopov. AN Ukr. RSR. Ser. A.* 1974. No 10. P. 945–949 (in Ukrainian).
2. *Markiv V. Ya., Storozhenko A. I.* Investigation of systems Zr–Ni–Ga and Zr–Cu–Ga // *Izv. AN USSR. Metally.* 1974. No 4. P. 213–217 (in russian).
3. *Dwight A.* Alloying behaviour of zirconium, hafnium and the actinides in several series of isostructural compounds // *J. Less-Comm. Met.* 1974. Vol. 34. P. 279–284. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(74\)90170-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(74)90170-2)
4. *Zumdick M., Pöttgen R., Zaremba V., Hoffmann R.-D.* X-ray single-crystal studies of ZrRhGa, HfRhGa, and ZrRh<sub>0,710(4)</sub>In // *J. Solid State Chem.* 2002. Vol. 166. P. 305–310. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9591>
5. *Demchyna R., Prots Yu., Schwarz U., Grin Yu.* The crystal structure of the new ternary compounds TiPdGe, TiPdGa and ZrPdGa // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004. Vol. 630. P. 1717. DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.200470051>
6. *Myakush O. Ya., Fedorchuk A., Mokra I., Myakush O. R.* Crystal structure of compound ZrRu<sub>x</sub>Ga<sub>2-x</sub> (0.60 < x < 0.96) // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2006. Iss. 47. P. 36–40 (in Ukrainian).
7. *Markiv V. Ya., Storozhenko A. I.* New ternary compounds with the Mg<sub>6</sub>Cu<sub>16</sub>Si<sub>7</sub> type structure in some systems of two transition metals with aluminium and gallium // *Dopov. AN Ukr. RSR. Ser. A.* 1973. No. 10. P. 941–943 (in Ukrainian).
8. *Ramesh Kumar K., Chunchu V., Thamizhavel A.* Van Hove scenario and superconductivity in full Heusler alloy Pd<sub>2</sub>ZrGa // *J. Appl Phys* 2013. Vol. 113. P. 17E115/1–17E115/3. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4799620>
9. *Myakush O. Ya., Mokra I., Fedorchuk A., Myakush O. R.* Crystal structure of compound Zr<sub>6</sub>(M,Ga)<sub>23</sub> // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2007. Iss. 48. P. 67–71 (in Ukrainian).
10. *Myakush O. R., Babizhetskyy V. S., Kotur B. Ya., Fedorchuk A. O.* Phase equilibria in the system Zr–Pd–Ga in the concentration range Zr–PdGa–Ga // *Proc. II Internat. Sci. Conf. “Actual Problems of Chemistry, Material Science and Ecology”.* Lutsk, Ukraine, June 1–3, 2022. P. 85–88 (in Ukrainian).
11. *Myakush O. Ya., Mokra I. R., Shpyrka Z. M., Myakush O. R.* New ternary compounds in the Zr–Pd–Ga system // *IX International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds.* Ukraine, Lviv, September 20–24. 2005. P. 91.
12. *Akselrud L., Zavalii P., Grin Yu., Pecharsky V., Baumgartner B., Wolfel E.* Use of the CSD program package for structure determination from powder data // *Mater. Sci. Forum.* 1993. Vol. 133–136. P. 335–342.
13. *Sheldrick G. M.* Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr.* 2015. Vol. C71. P. 3–8. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
14. *Schubert K., Lukas H. G., Meißner H. G.* Zum Aufbau der Systeme Kobalt- Gallium, Palladium-Gallium, Palladium-Zinn // *Z. Metallkunde.* 1959. Bd. 50. S. 534–540.
15. *Pötzschke M., Schubert K.* Zum Aufbau einiger T(4)-B(3) homologer und quasihomoioger Systeme. I. Die Systeme Titan-Gallium, Zirkonium-Gallium und Hafnium-Gallium // *Z. Metallkunde.* 1962. Bd. 53. S. 474–488.
16. *Schubert K., Pötzschke M., Meißner H.-G., Rossteutscher W., Stolz E.* Einige strukturdaten metallischer Phasen // *Naturwissenschaften.* 1962. Bd. 49. S. 57–58.
17. *Zavodiani V. V.* Crystal structure of alloys and nature of interaction of metals in the systems {Ti, La, Ho}–Al–Ga, {Ti, Zr}–Si–Ga // *Abstract of Candidate’s Thesis (Chemical Sciences).* Kyiv, 1997. 23 p. (in Ukrainian).

18. *Myakush O. R., Fedorchuk A. A., Rykhal R. M.* Crystal structure of compounds  $\text{YRh}_{0.38}\text{Ga}_{1.62}$ ,  $\text{YPd}_{0.38}\text{Ga}_{1.62}$  and  $\text{YPd}_{0.32}\text{Ga}_{1.68}$  // *Zh. Inorgan. Chem.* 1998. Vol. 43. No. 4. P. 544–546 (in russian).
19. *Vasylechko L. O., Noga A. S., Grin Yu. N.* Crystal structure and some properties of compounds  $\text{R}_4\text{MGa}_{12}$  // *Izv. AN USSR. Metally.* 1988. No 5. P. 209–213. (in Russian)
20. *Myakush O. R., Fedorchuk A. A.* System Y–Pd–Ga // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2000. Iss. 39. P. 21–24 (in Ukrainian).
21. *Hovestreydt E., Engel N., Klepp K.* Equatomic ternary rare earth-transition metal silicides, germanides and gallides // *J. Less-Comm. Met.* 1982. Vol. 85. P. 247–274. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90075-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90075-3)
22. *Holleman A. F., Wiberg E., Wiberg N.* Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter. Berlin–New York, 1995. P. 1838–1840.
23. *Myakush O., Tokaychuk Ya., Fedorchuk A.* Intermetallic compounds of gallium as a basis for the synthesis of new materials // *Proc. Internat. Sci.-Pract. Conf. "Dynamics of Scientific Research"*. Chemistry. Dnipropetrovsk, October 28 – November 4, 2002. Vol. 16. P. 36–37 (in Ukrainian).

#### ISOTHERMAL SECTION AT 870 K OF Zr– Pd–Ga PHASE DIAGRAM IN THE RANGE 45–75 AT. % Ga

**O. Myakush<sup>1\*</sup>, V. Babizhetskyy<sup>2</sup>, B. Kotur<sup>2</sup>, A. Fedorchuk<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *National University of Forest and Wood Technology of Ukraine,  
Chuprynky Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine;*

<sup>2</sup> *Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

<sup>3</sup> *Stepan Gzhytskyi National University of Veterinary Medicine  
and Biotechnologies of Lviv,  
Pekarska Str., 50, 79010 Lviv, Ukraine  
e-mail: oksmyakush@gmail.com.ua*

The isothermal section of the Zr–Pd–Ga phase diagram in the range 45–75 at. % Ga at 870 K has been studied by means of X-ray phase and structural analyzes and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The existence of ternary compounds  $\text{ZrPdGa}$  (LaNiAl structure type, space group *Pnma*) and  $\text{Zr}_6\text{M}_x\text{Ga}_{23-x}$  ( $6.41 < x < 9.89$ ) ( $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$  structure type) have been confirmed.

The existence of solid solution of substitution  $\text{ZrPd}_x\text{Ga}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.06$ ) based on ZrGa binary compound has been detected and its crystal structure has been studied by single crystal method (MoB structure type, space group  $I4_1/amd$ ,  $a=3.841(1)$ – $3.8660(8)$  Å,  $c=20.42(1)$ – $20.466(7)$  Å,  $R_1=0.048$  for  $\text{ZrPd}_{0.06(1)}\text{Ga}_{0.94(1)}$  composition). New ternary compounds  $\text{ZrPd}_{0.6}\text{Ga}_{2.4}$  and  $\text{ZrPd}_{0.7}\text{Ga}_{1.3}$  have been synthesized and their crystal structures have been investigated by powder X-ray diffraction method.

The  $\text{ZrPd}_{0.6}\text{Ga}_{2.4}$  compound crystallizes with  $\text{AuCu}_3$  structure type (space group  $Pm\bar{3}m$ ,  $a=4.0667(1) \text{ \AA}$ ,  $R_1=0.0589$ ,  $R_p=0.0879$ ). The final atomic parameters are: Zr in  $1(a) 0 0 0$ ,  $B_{\text{iso}}=0.29(4) \text{ \AA}^2$ ; Ga\* ( $\text{Ga}^*=0.80(1) \text{ Ga} + 0.20(1) \text{ Pd}$ ) in  $3(c) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ,  $B_{\text{iso}}=0.34(2) \text{ \AA}^2$ . The  $\text{ZrPd}_{0.7}\text{Ga}_{1.3}$  compound belongs to  $\text{KHg}_2$  structure type (space group  $Im\bar{m}a$ ,  $a=4.2456(1)$ ,  $b=6.5387(1)$ ,  $c=7.5342(1) \text{ \AA}$ ,  $R_1=0.0656$ ,  $R_p=0.1603$ ). The final atomic parameters are: Zr in  $(4e) 0 \frac{1}{4} 0.5395(1)$ ,  $B_{\text{iso}}=0.71(4) \text{ \AA}^2$ ; Ga\* ( $\text{Ga}^*=0.65(1) \text{ Ga} + 0.35(1) \text{ Pd}$ ) in  $(8h) 0 0.0450(1) 0.1650(2)$ ,  $B_{\text{iso}}=0.89(3) \text{ \AA}^2$ .

Interaction of components in the Zr–d-metal VIII group–Ga ternary systems has been discussed and generalized.

*Keywords:* ternary system, phase equilibria, intermetallic compounds, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2022

Прийнята до друку 17.05.2023