

УДК 546.3-866.711.682

## ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У ПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ {Gd, Dy}–Mn–In

М. Демчина, І. Бігун, Б. Белан, М. Маняко, М. Дзевенко, Я. Каличак

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: marta.dem.85@gmail.com*

Методами рентгенівського порошкового аналізу та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії досліджено взаємодію компонентів та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем {Gd, Dy}–Mn–In у повному концентраційному інтервалі при 870 К. За температури відпалу в системах існує по три тернарні сполуки, відповідно:  $Gd_3(Mn_xIn_{1-x})$  ( $0 < x \leq 0,12$ ) (структурний тип  $AuCu_3$ ),  $GdMn_{1,46-1,20}In_{0,54-0,80}$  (структурний тип  $MgZn_2$ ),  $GdMn_{0,70-0,50}In_{1,30-1,50}$  (структурний тип  $CaIn_2$ );  $\sim Dy_7Mn_{1,5}In_{1,5}$ ,  $DyMn_{1,58-1,16}In_{0,42-0,84}$  (структурний тип  $MgZn_2$ ) та  $DyMn_{0,71-0,35}In_{1,29-1,65}$  (структурний тип  $AlB_2$ ). В обох системах утворюються тверді розчини заміщення на основі бінарних сполук  $P3MMn_2$  зі структурою типу  $MgCu_2$  протяжністю до 0,17 ат. частки In у системі з гадолінієм та до 0,10 ат. частки In у системі з диспрозієм.

*Ключові слова:* рідкісноземельний метал (РЗМ), Індій, Манган, тернарна сполука, кристалічна структура, фазові рівноваги.

Дослідження взаємодії компонентів у системах {Gd,Dy}–Mn–In є продовженням праць з систематичного вивчення потрійних систем РЗМ–перехідний метал–Індій [1]. Для систем РЗМ–Mn–In ізотермічні перерізи в повному концентраційному інтервалі побудовані для РЗМ = Y, Sm, Tb [2,3]. У системах з Gd та Er детально досліджено тільки розрізи 0,333 ат. частки РЗМ [4,5]. Решту потрійних систем досліджували лише з метою пошуку сполук для вивчення їхніх фізичних властивостей [4,6–8]. Аналіз наведених вище літературних даних засвідчує, що системи з манганом досить сильно відрізняються за характером взаємодії компонентів від систем нікелю, кобальту чи міді [1]. У той час, як у зазначених системах тернарні сполуки існують по всьому концентраційному трикутнику, більшість відомих сполук мангану утворюється на розрізі 0,333 ат. частки РЗМ, а їхній склад можна описати загальною формулою  $P3M(Mn,In)_2$  і вони є ізоструктурними до бінарних типів фаз Лавеса ( $MgCu_2$ ,  $MgZn_2$ ,  $MgNi_2$ ),  $AlB_2$  чи  $CaIn_2$ . Попередні дані щодо фазових рівноваг у системі Gd–Mn–In наведені у [9].

Наша мета – побудувати ізотермічні перерізи діаграм стану систем Gd–Mn–In та Dy–Mn–In у повному концентраційному інтервалі при  $T = 870$  К, визначити структуру та межі існування потрійних сполук.

Подвійні системи {Gd,Dy}–In [10,11], {Gd,Dy}–Mn [12] та Mn–In [13], які обмежують досліджувану потрійну, вивчені досить повно. Для них побудовано діаграми стану та визначено кристалічні структури сполук. Системи {Gd, Dy}–In схожі між собою, у них утворюється по п'ять бінарних сполук такого складу:  $P3M_2In$  (структурний тип (СТ)  $Ni_2In$ ),  $P3M_5In_3$  (СТ  $W_5Si_3$ ),  $P3MIn$  (СТ  $CsCl$ ),  $P3M_3In_5$  (СТ  $Pu_3Pd_5$ ),  $P3MIn_3$  (СТ  $AuCu_3$ ) [10, 11]. Подвійні системи {Gd,Dy}–Mn [12] також

близькі між собою за характером взаємодії компонентів, у них утворюються по три сполуки однакового складу, які є ізоструктурними:  $P3MMn_2$  (поліморфні модифікації з СТ  $MgCu_2$  та  $MgZn_2$ ),  $P3M_6Mn_{23}$  (СТ  $Th_6Mn_{23}$ ), та  $P3MMn_{12}$  (СТ  $ThMn_{12}$ ). У системі  $Mn-In$  існує лише одна бінарна сполука:  $Mn_3In$  (СТ  $Al_4Cu_9$ ).

Для дослідження систем  $Gd-Mn-In$  та  $Dy-Mn-In$  виготовлено 45 та 39 потрійних сплавів, відповідно. Зразки масою  $\sim 1$  г синтезували електродуговим плавленням шихти з компактних металів ( $P3M$  з вмістом 0,998 мас. частки  $P3M$ ; манган – 0,9992 мас. частки  $Mn$ , індій – 0,9999 мас. частки  $In$ ) у відповідних масових співвідношеннях в атмосфері очищеного аргону (гетер – губчатий титан). Втрати під час плавлення не перевищували 2 мас. % для кожного сплаву, тому склад сплавів приймали таким, що дорівнює складу шихти. Одержані зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах при 870 К протягом місяця. Фазовий аналіз сплавів проводили за рентгенограмами, отриманими на порошкових дифрактометрах (дифрактометр ДРОН-2.0М,  $FeK_{\alpha}$ -випромінювання; дифрактометр Philips X'Pert,  $CuK_{\alpha}$ -випромінювання). Для розрахунків порошкових дифрактограм використовували програму FullProf [14]. Окремі сплави досліджували на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕММА-102-02, обладнаному мікроаналізатором EDX (точність вимірювання – 2 ат. %).

За результатами рентгенофазового аналізу та, частково, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем  $\{Gd,Dy\}-Mn-In$  при 870 К у повному концентраційному інтервалі (рис. 1).

У досліджуваних системах підтверджено існування відомих з літератури бінарних сполук, які практично не розчиняють третього компонента. Виняток становлять бінарні сполуки  $P3MMn_2$  з СТ  $MgCu_2$ , які утворюють тверді розчини заміщення. Обидва тверді розчини простягаються вздовж ізоконцентрації 0,333 ат. частки  $P3M$  до 0,17 ат. частки  $In$  у системі з  $Gd$  та до 0,10 ат. частки  $In$  у системі з  $Dy$ . Параметри комірок для обох твердих розчинів закономірно зростають зі збільшенням вмісту  $In$ : у межах  $a = 0,77471(7)-0,8014(2)$  нм для твердого розчину  $GdMn_{2-1,50}In_{0-0,50}$  із позитивним відхиленням від правила Вегарда та  $a = 0,75818(7)-0,7805(1)$  для твердого розчину  $DyMn_{2-1,70}In_{0-0,30}$  з адитивною зміною параметрів (рис. 2, а, 4, а). Дані щодо твердого розчину в системі з гадолінієм добре корелюють з даними праці [4], у якій граничний склад описано формулою  $GdMn_{2-1,51}In_{0-0,49}$ .

На цьому ж розрізі в системі  $Gd-Mn-In$  підтверджено існування двох тернарних сполук, для яких визначено межі області гомогенності. Розріз  $Gd(Mn_{1-x}In_x)_2$  представлений у літературі, однак результати є суперечливими. Сполука зі структурою  $MgZn_2$  вперше виявлена авторами [8] за еквіатомного складу та температур 970 і 1 170 К. Однак, згідно з дослідженнями авторів [4], за температур 670 та 1 030 К склад сполуки є зміщеним до більшого вмісту Мангану і для неї характерна область гомогенності в межах  $GdMn_{1,46-1,20}In_{0,54-0,80}$ . В праці [4] також повідомлено, що сполука  $GdMnIn$  за температур понад 1 170 К кристалізується в структурному типі  $MgNi_2$ , а за нижчих температур не існує. Результати наших досліджень сплавів у цій області, відпалених при 870 К, практично збігаються з даними [4], і тому в ході побудови ізотермічного перерізу діаграми стану системи межі існування фази зі структурою типу  $MgZn_2$  подано за результатами цієї праці. За температури відпалу 870 К ми не виявили фази зі структурою типу  $MgNi_2$ , а у сплавах  $Gd(Mn_{1-x}In_x)_2$ , багатих на Індій, підтверджено існування ще однієї сполуки зі структурою  $CaIn_2$  [4] та вперше виявлено

для неї область гомогенності в межах  $\text{GdMn}_{0,70-0,50}\text{In}_{1,30-1,50}$ . Збільшення параметрів комірки твердого розчину відбувається згідно з правилом Вегарда ( $a = 0,48567(2) - 0,48576(3)$ ,  $c = 0,71820(6) - 0,72000(8)$  нм) (див. рис. 2, б). Раніше ми [6, 7] за складу  $\text{GdMn}_{0,67}\text{In}_{1,33}$ , однак у литому стані, виявили сполуку зі структурою типу  $\text{AlB}_2$ , близькоспорідненою до типу  $\text{CaIn}_2$ .

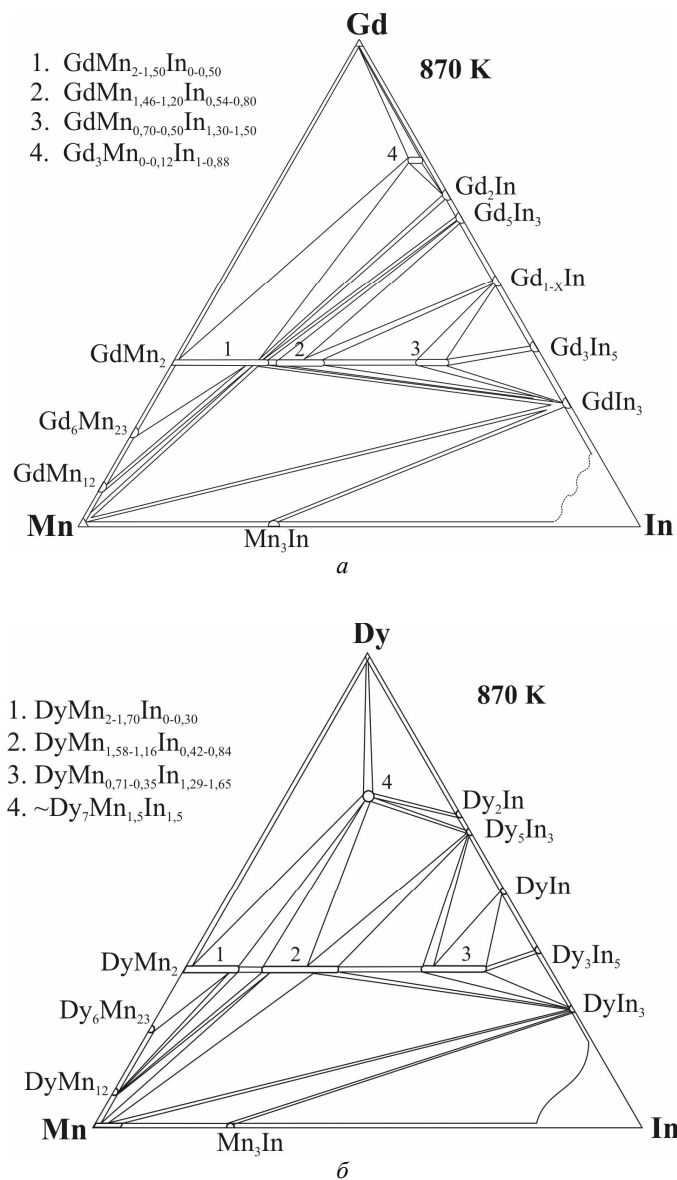


Рис. 1. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Gd–Mn–In (а) та Dy–Mn–In (б) при 870 К.

У потрійних сплавах з високим вмістом Гадолінію, відпалених за температур 870, 970 та 1 070 К ідентифікована сполука змінного складу  $Gd_3(Mn_xIn_{1-x})$  ( $0 < x \leq 0,12$ ). Імовірно, що невеликі кількості мангану стабілізують утворення фази  $Gd_3In$ , де він частково заміщує In, утворюючи твердий розчин з незначною областю гомогенності. Максимальний вміст Mn у сполуці за результатами ЕДРС аналізу становить 0,03 ат. частки (рис. 3). Дифрактограми сполуки проіндексовані у СТ  $AuCu_3$  з параметрами комірки  $a = 0,48370(1)–0,48557(7)$  нм для різних сплавів. Кристалографічні характеристики сполуки наведено в табл. 1.

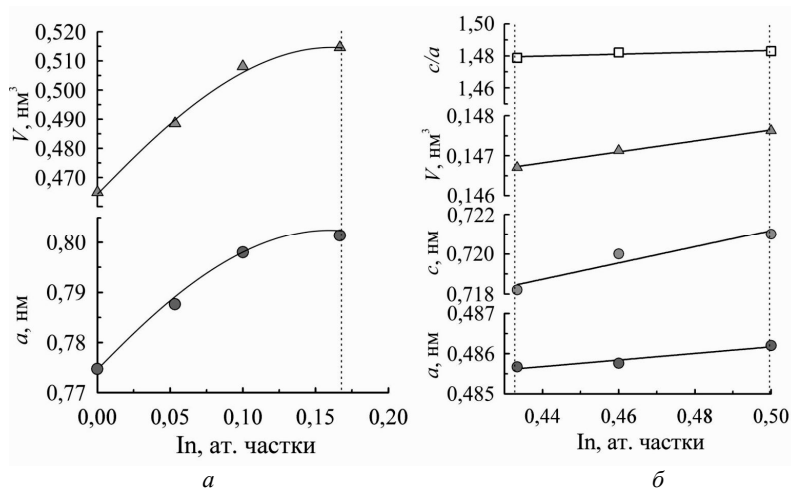


Рис. 2. Залежність параметрів та об'єму елементарних комірок твердих розчинів  $Gd(Mn_{1-x}In_x)_2$  зі структурами типів  $MgCu_2$  ( $x = 0-0,50$ ) (а) та  $CaIn_2$  ( $x = 1,30-1,50$ ) (б) від вмісту Індію.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики, умови знімання та розрахунку кристалічної структури сполуки  $Gd_3(Mn_xIn_{1-x})$  ( $0 < x \leq 0,12$ )

Формула сполуки	$Gd_3Mn_{0,05}In_{0,95}$
Структурний тип	$AuCu_3$
Просторова група	$Pm-3m$
Параметри комірки $a$ , нм	0,48485(4) нм
Об'єм комірки $V$ , нм <sup>3</sup> ; $Z$	0,11397(3); 1
Обчислена густина, г/см <sup>3</sup>	8,546
Дифрактометр; випромінювання	Philips X'PERT; $CuK\alpha_1$
Межі $2\theta$	15,00° – 110,00°
Крок, час знімання	0,02°, 10 с
$R_B$ ; $R_F$ ; $R_p$ ; $R_{wp}$ , %	6,32; 7,84; 10,7; 13,9
$3c$	0 1/2 1/2
$V_{i0}$ , нм <sup>2</sup>	0,0139(5)
$1a$	0 0 0
$V_{i0}$ , нм <sup>2</sup>	0,95In+0.05Mn
	0,004(1)

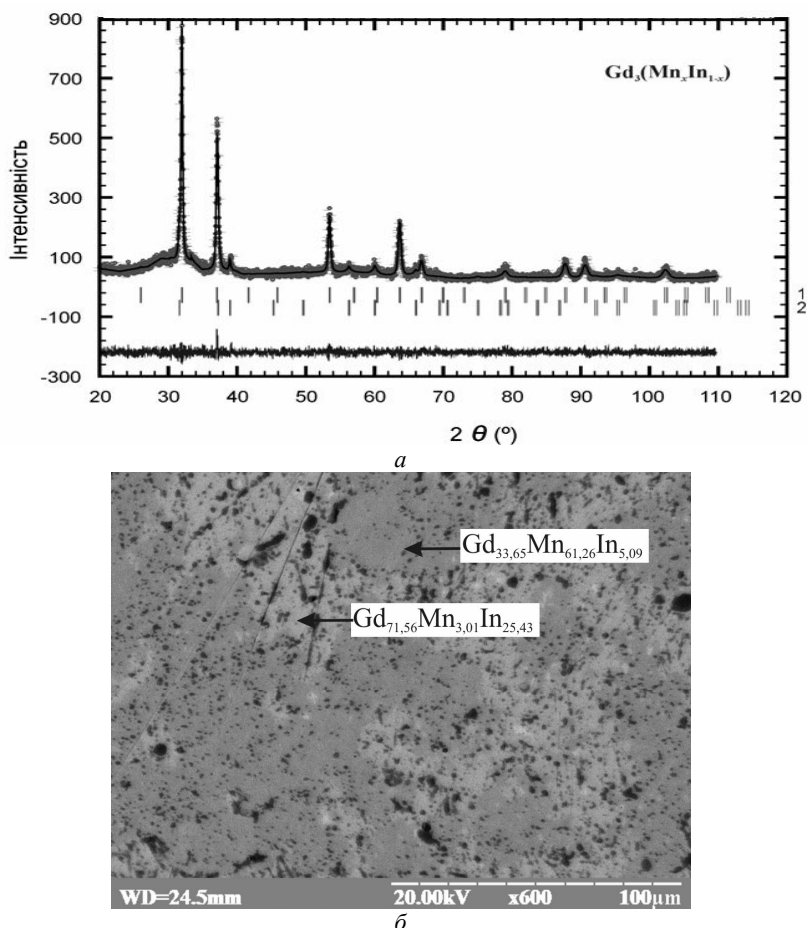


Рис. 3. Експериментальна (крапки), розрахункова (лінія) та різницева дифрактограми (а) та ЕДРС (б) сплаву  $Gd_{50}Mn_{40}In_{10}$  ( $Gd_{33,65}Mn_{61,26}In_{5,09}$  – фаза типу  $MgCu_2$ ;  $Gd_{71,56}Mn_{3,01}In_{25,43}$  – фаза типу  $AuCu_3$ ).

У системі  $Dy-Mn-In$  (див. рис. 1, б) за температури відпалу було підтверджено існування відомих раніше тернарних сполук зі СТ  $MgZn_2$  та  $AlB_2$  і вперше визначено межі їхнього існування. Тернарна сполука зі СТ  $MgZn_2$  утворюється в межах 0,14–0,28 ат. частки  $In$  (рис. 4, б), а її склад описує формула  $DyMn_{1,58-1,16}In_{0,42-0,84}$  ( $a = 0,55829(6)–0,56556(2)$ ,  $c = 0,91478(6)–0,92069(3)$  нм). Область гомогенності тернарної сполуки зі СТ  $AlB_2$  є в межах від 0,43 до 0,55 ат. частки  $In$  (див. рис. 4, в), а склад сполуки такий:  $DyMn_{0,71-0,35}In_{1,29-1,65}$  ( $a = 0,4850(1)–0,4861(1)$ ,  $c = 0,3496(3)–0,3568(1)$  нм). Також у досліджуваній системі виявлено існування нової тернарної сполуки приблизного складу  $Dy_7Mn_{1,5}In_{1,5}$ , кристалічну структуру якої визначити, на жаль, не вдалося. Кристалографічні характеристики фаз наведено в табл. 2.

Спільною рисою всіх досліджених систем є утворення сполук на розрізі  $R_3MMn_2$ –“ $R_3MIn_2$ ”. Черговість утворення сполук на цьому перерізі в системах  $R_3M-Mn-In$  відображено на рис. 5. Відомості про системи  $Ho$  та  $Tm$  наведені згідно з [15].

Як уже було зазначено, сполуки  $R_3MMn_2$  найчастіше належать до фаз Лавеса, кубічної  $MgCu_2$  або гексагональної  $MgZn_2$ , тому з боку цих бінарних сполук утворюються або тверді розчини зі структурою типу  $MgCu_2$  (системи  $\{Y, Gd, Dy\}$ – $Mn$ – $In$ ), або ж проміжні тернарні фази з цим типом структури (система  $Gd$ – $Mn$ – $In$ ).

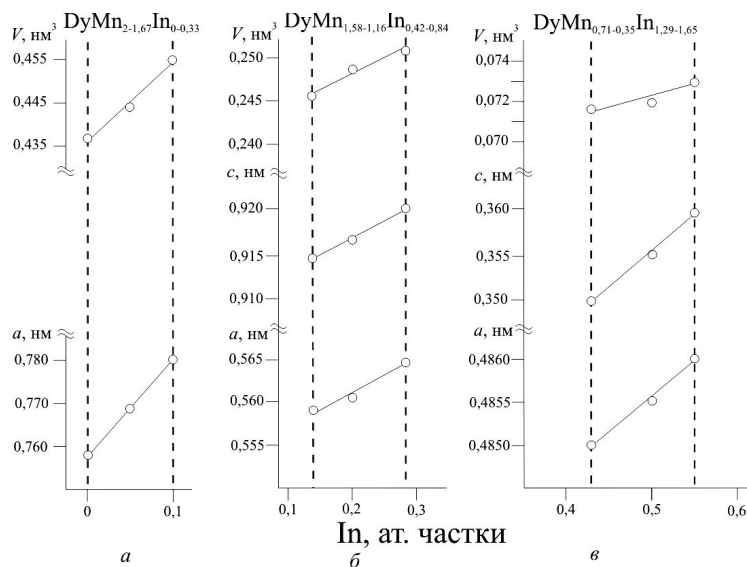


Рис. 4. Зміна параметрів елементарної комірки фаз системи  $Dy$ – $Mn$ – $In$  на перерізі 0,333 ат. частки  $Dy$ :  $a$  – СТ  $MgCu_2$ ;  $b$  – СТ  $MgZn_2$ ;  $v$  – СТ  $AlB_2$ .

Таблиця 2

Кристалографічні характеристики сполук систем  $\{Gd, Dy\}$ – $Mn$ – $In$ 

Сполука	СТ	ПГ	Параметри комірки, нм	
			$a$	$c$
$GdMn_{2-1,50}In_{0-0,50}$	$MgCu_2$	$Fd-3m$	0,77471(7)–0,8014(2)	-
$GdMn_{1,46-1,20}In_{0,54-0,80}$	$MgZn_2$	$P6_3/mmc$	0,5700–0,5725	0,9294–0,9336
$GdMn_{0,70-0,50}In_{1,30-1,50}$	$CaIn_2$	$P6_3/mmc$	0,48567(2)–0,48576(3)	0,71820(6)–0,72000(8)
$Gd_3Mn_{0-0,12}In_{1-0,88}$	$AuCu_3$	$Pm-3m$	0,48370(1)–0,48557(7)	-
$DyMn_{2-1,70}In_{0-0,30}$	$MgCu_2$	$Fd-3m$	0,7582(1)–0,7805(1)	-
$DyMn_{1,58-1,16}In_{0,42-0,84}$	$MgZn_2$	$P6_3/mmc$	0,55829(6)–0,56556(2)	0,91478(6)–0,92069(3)
$DyMn_{0,71-0,35}In_{1,29-1,65}$	$AlB_2$	$P6/mmm$	0,4850(1)–0,4861(1)	0,3496(3)–0,3568(1)

Однак у системі  $Tb$ – $Mn$ – $In$  твердий розчин належить до типу  $TbFe_2$ , який є ромбоедрично деформованим варіантом структури типу  $MgCu_2$ , а проміжна фаза з такою структурою існує за значно вищого вмісту індію і має практично сталий склад. За найвищого вмісту Індію на цій же ізоконцентраті РЗМ утворюються фази зі структурою типу  $AlB_2$  або  $CaIn_2$ . Фази, що існують на цьому перерізі, мають змінний

склад за манганом та індієм. У всіх випадках атоми Мангану та Індію утворюють статистичні суміші (Mn+In), які займають положення менших за розмірами атомів у структурах фаз Лавеса або ж у типах  $AlB_2$  чи  $CaIn_2$ . Збільшення вмісту індію приводить до зростання періодів і об'єму комірки, що узгоджується з розмірами атомів In ( $r = 0,1663$ ) та Mn ( $r = 0,1264$  нм) [16].

Споріднені системи РЗМ–Mn–Ga є значно багатшими на тернарні сполуки, ніж системи Індію. У системах Tb–Mn–Ga та Dy–Mn–Ga [17] утворюється, відповідно, сім та шість інтерметалідів, причому частина сполук виявлена в області низьких концентрацій рідкісноземельного металу, а саме – сполуки  $R_3M(Mn,Ga)_{12}$  (СТ  $ThMn_{12}$ ),  $R_3M_2(Mn,Ga)_{17}$  (СТ  $Th_2Ni_{17}$  та  $Th_2Zn_{17}$ ). На розрізі 0,333 ат. частки РЗМ замість фаз Лавеса утворюються сполуки зі структурами типів  $KHg_2$  та  $TiFeSi$ , а в частині трикутника, багатій на Галій, – сполуки зі структурою типу  $CaIn_2$  замість  $AlB_2$  у випадку систем Індію. Завдяки меншій різниці в розмірах атомів Ga ( $r = 0,141$  нм) та Mn ( $r = 0,135$  нм) системам РЗМ–Mn–Ga більше властиві утворення твердих розчинів на основі бінарних сполук та наявність областей гомогенності для тернарних сполук. Отже, у разі переходу від систем Ga до систем In тенденція до утворення тернарних сполук зменшується.

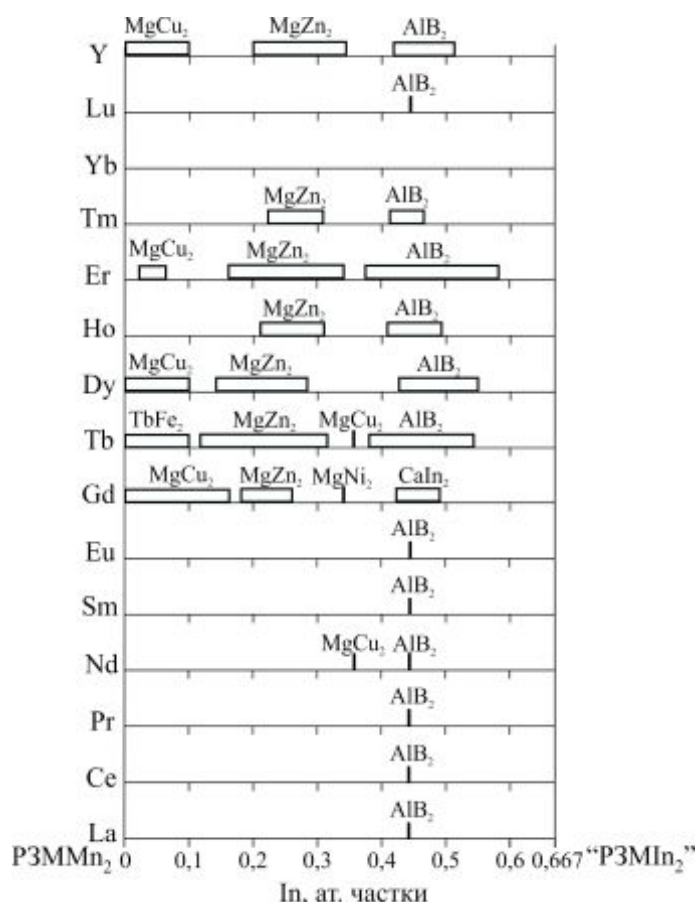


Рис. 5. Черговість утворення різних типів структур на розрізі 0,333 ат. частки РЗМ у системах РЗМ–Mn–In.

1. *Kalychak Ya. M., Zaremba V. I., Pöttgen R.* et al. Rare Earth-Transition Metal-Indides // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. K. A. Gschneider Jr., J.-C. Bünzli, V. K. Pecharsky. Amsterdam: Elsevier, 2004. Vol. 34. Ch. 218. P. 1–133.
2. *Пустовойченко М., Дзевенко М., Ничипорук Г.* та ін. Взаємодія компонентів у системах Y–Mn–In та Sm–Mn–In // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2008. Вип. 49. Ч. 1. С. 64–70.
3. *Демчина М. С., Белан Б. Д., Маняко М. Б.* та ін. Взаємодія компонентів у системі Tb–Mn–In при 870 К // Укр. хім. журн. 2011. Т. 77. № 5. С. 16–23.
4. *De Negri S., Kaczorowski D., Grytsiv A., Alleno E.* Gd(Mn<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>)<sub>2</sub>: crystal structure and physical properties // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 365. P. 58–67.
5. *Дзевенко М., Галаджун Я., Давидов В., Каличак Я.* Інтерметалічні фази на розрізі 0,333 атомні частки Ербію в системі Er–Mn–In // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2004. Вип. 44. С. 14–17.
6. *Dzevenko M. V., Galdzhun Y. V., Zaremba V. I., Kalychak Y. M.* New ternary indides of rare-earth metals and manganese with AlB<sub>2</sub>-type structure // J. Alloys Compd. 2005. Vol. 397. P. 161–164.
7. *Dzevenko M., Havela L., Prokleška J.* et al. Magnetic and electronic-transport properties of R(Mn, In)<sub>2</sub> (R – rare earth metals) with AlB<sub>2</sub>-structure type // J. Physica B. 2007. Vol. 393. P. 321–327.
8. *Dhar S. K., Mitra C., Manfrinetti P., Palenzona R.* Synthesis and magnetic properties of NdMnIn and some RMnIn (R – rare earth) // J. Phase Equilibria. 2002 Vol. 23.N 1. P. 79–82.
9. *Бігун І., Дзевенко М., Каличак Я.* Взаємодія компонентів у системі Gd–Mn–In при 870 К // Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи: Зб. наук. праць Всеукр. науково-практичної конф. молодих вчених та студентів. Луцьк, 2012. С. 28.
10. *Yatsenko S. P., Semyanikov A. A., Shakarov H. O., Fedorova E.G.* Phase Diagrams of Binary Rare Earth Metal–Indium // J. Less-Common Met. 1983. Vol. 90. N. 1. P. 95–108.
11. *Palenzona A., Cirafici S.* Gd–In (Gadolinium–Indium) System // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. Vol. 10. P. 234–240.
12. *Kirchmayr H. R., Lugscheider W.* Aufbau der binären Zustandsbilder von Gadolinium, Dysprosium, Holmium und Erbium mit Mangan // Z. Metallkd. 1967. Bd. 58. H. 3. S. 185–193.
13. *Okamoto H.* The In–Mn (Indium-Manganese) System // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. Vol. 11. N 3. P. 303–306.
14. *Rodriguez-Carvajal J.* Program Fullprof.2k (Version 2.90). 2004.
15. *Dzevenko M., Bigun I., Paukov M.* et al. Crystal structure and magnetic properties of RE(Mn, In)<sub>2</sub> (RE = Ho, Er, Tm) // Intermetallics. 2014. Vol. 46. P. 18–21.
16. *Emsley J.* The elements. Oxford: Clarendon Press, 1991.
17. *Гринь Ю. Н., Гладышевский Р. Е.* Галлиды. М.: Металлургия, 1989. 304 с.



## THE COMPONENT INTERACTION IN {Gd, Dy}–Mn–In TERNARY SYSTEMS

**M. Demchyna, I. Bigun, B. Belan, M. Manyako, M. Dzevenko, Ya. Kalychak**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: marta.dem.85@gmail.com*

Interaction of the components in {Gd, Dy}–Mn–In systems was investigated by X-ray powder and EDX methods and isothermal section of phase diagrams were constructed at 870 K in full concentration range. Three ternary compounds exist in each system at the temperature of annealing:  $\text{Gd}_3\text{Mn}_{0.012}\text{In}_{1.088}$  (AuCu<sub>3</sub>-type),  $\text{GdMn}_{1.46-1.20}\text{In}_{0.54-0.80}$  (MgZn<sub>2</sub>-type),  $\text{GdMn}_{0.70-0.50}\text{In}_{1.30-1.50}$  (CaIn<sub>2</sub>-type);  $\sim\text{Dy}_7\text{Mn}_{1.5}\text{In}_{1.5}$ ,  $\text{DyMn}_{1.58-1.16}\text{In}_{0.42-0.84}$  (MgZn<sub>2</sub>-type) and  $\text{DyMn}_{0.71-0.35}\text{In}_{1.29-1.65}$  (AlB<sub>2</sub>-type). Almost none of the binary compounds dissolve the third component. The exception is the existence of the solid solution based on RMn<sub>2</sub> binary compound, which dissolves up to 17 at. % of In in the Gd–Mn–In system, and up to 10 at. % of In in Dy–Mn–In system.

*Key words:* rare-earth, indium, manganese, ternary compound, crystal structure, phase equilibrium.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014