

УДК 54-19:669.018+548.736

СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ НА ПЕРЕРІЗИ 7,14 ат. % Pr СИСТЕМИ Pr–Ni–Ga ПРИ 600 °C

І. Чернюх¹, Г. Демченко², П. Демченко¹, Р. Гладішевський¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: demchenko@lnu.edu.ua

² Наукова консультаційна компанія “Структура–Властивості”,
вул. Сахарова, 33, 79026 Львів, Україна

Систему Pr–Ni–Ga повторно досліджено на ізоконцентраті 7,14 ат. % Pr при 600 °C. Підтверджено структуру сполуки $\text{PrNi}_{9,0-8,5}\text{Ga}_{4,0-4,5}$ (структурний тип $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$, $I4/mcm$), уточнено області гомогенності та визначено кристалічну структуру сполук $\text{PrNi}_{8,25-6,50}\text{Ga}_{4,75-6,50}$ (LaNi_7In_6 , $Ibam$), $\text{PrNi}_{6,25-6,00}\text{Ga}_{6,75-7,00}$ ($\text{PrNi}_{6,5}\text{Ga}_{6,5}$, $Fmmm$) та $\text{PrNi}_{5,75-5,50}\text{Ga}_{7,25-7,50}$ ($\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$, $I4/mcm$). Проаналізовано структурні перетворення зі збільшенням вмісту галію у складі сполук. У рамках теорії функціонала густини розраховано електронну структуру сполук на підставі експериментальних даних рентгенівської дифракції.

Ключові слова: інтерметалічні сполуки, похідні NaZn_{13} , рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура, електронна структура.

У системі Pr–Ni–Ga на ізоконцентраті 7,14 ат. % Pr при 600 °C [1] та при 800 °C [2] виявлено існування п'яти інтерметалідів. Сполука 1 змінного складу ($\text{PrNi}_{9,5-8,8}\text{Ga}_{3,5-4,2}$ при 600 °C, $\text{PrNi}_{11,2-8,8}\text{Ga}_{1,8-4,2}$ при 800 °C) кристалізується у структурному типі (СТ) $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$ (тетрагональний похідний тип від NaZn_{13} , просторова група (ПГ) $I4/mcm$) [3]; параметри елементарної комірки не наведені. Для сполуки 5 $\text{PrNi}_{5,7}\text{Ga}_{7,3}$, згідно з [1, 2, 4, 5], визначено кубічну структуру вихідного типу NaZn_{13} (ПГ $Fm-3c$) [6, 7], тоді як для сполуки 2 $\sim\text{PrNi}_{8,1}\text{Ga}_{4,9}$, сполуки 3 $\sim\text{PrNi}_{7,7-6,8}\text{Ga}_{5,3-6,2}$ та сполуки 4 $\sim\text{PrNi}_{6,5-6,0}\text{Ga}_{6,5-7,0}$ структуру не визначено. Сучасний розвиток експериментальної та обчислювальної техніки дав змогу на сучасному етапі проводити більш прецизійні структурні дослідження. Наприклад, автори [8] у ході дослідження перерізів $\{\text{La,Ce}\}(\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}_x)_{13}$ з'ясували, що для фаз $\text{La}\{\text{Ce}\}\text{Ni}_{5,75}\text{Ga}_{7,25}$ та $\text{CeNi}_{5,5}\text{Ga}_{7,5}$ структура є не кубічною, а тетрагонально або ромбічно деформованою; для фази $\text{LaNi}_{9,5}\text{Ga}_{3,5}$ запропоновано нову модель структури – моноклінний (ПГ $I2/m$) похідний тип від NaZn_{13} . Ми [9] знайшли низку нових представників похідних СТ NaZn_{13} , зокрема, $\text{PrNi}_{6,5}\text{Ga}_{6,5}$ – новий ромбічний (ПГ $Fmmm$) похідний тип від NaZn_{13} (за температури відпалювання 800 °C). Наша мета – повторно дослідити сплави перерізу $\text{Pr}(\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}_x)_{13}$ при 600 °C, визначити кристалічну та електронну структуру сполук, виконати кристалохімічний аналіз.

Для синтезу 22 сплавів складів $\text{PrNi}_{12,0-4,5}\text{Ga}_{1,0-8,5}$ (7,14–60,71 ат. % Ga) використали компактні матеріали такої чистоти: празеодим (ПрМ-1, 99,75 мас. %), нікель (Н-0, 99,99 мас. %), галій (ГЛ-0, 99,99 мас. %). Зразки для дослідження

отримали сплавленням шихти з вихідних компонентів, зважених з точністю до 0,001 г, в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді за допомогою вольфрамового електрода, що не витрачається, в атмосфері аргону (99,998 об. % Ar) під тиском 98 кПа, додатково очищеного за допомогою титанового гетера. Зразки переплавляли двічі для повної взаємодії компонентів. Втрати під час плавлення не перевищували 0,5 % від загальної маси шихти (1 г). Термічне оброблення сплавів полягало в гомогенізувальному відпалюванні у вакуумованих кварцових ампулах (муфельна електропіч VULCAN A-550) при 600 ± 5 °C протягом двох місяців та подальшому гартуванні в холодній воді без попереднього розбивання ампул. Сканувальна електронна мікроскопія та локальний рентгеноспектральний аналіз окремих зразків виконані на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЭММА-102-02 (прискорювальна напруга 20 кВ, *K*- та *L*-лінії спектра, режим пружно відбитих електронів, збільшення 400, глибина проникнення електронів – до 3 мкм).

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбиття від полікристалічних зразків отримували, використовуючи автоматичний дифрактометр STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінье, метод на проходження ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінювання, увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна, $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів 2θ $6,000 \leq 2\theta \leq 110,625$ із кроком $0,015$ ° 2θ , крок детектора – $0,480$ ° 2θ , час сканування в кроці – 50-760 с) [10]. Оскільки на дифрактограмах таких об'єктів дослідження в разі утворення деформованих похідних фаз базові рефлекси вихідного кубічного типу NaZn_{13} у деяких випадках показують мале розщеплення, то прилад було налаштовано на підвищену роздільну здатність. Параметри триплету кварцу $\alpha\text{-SiO}_2$ становили 67,7452(3)/0,120, 68,1470(3)/0,116 та 68,3152(5)/0,115 (кут дифракції 2θ /повна ширина на половині висоти (FWHM), град.). Аналітичне індексування дифрактограм та визначення просторових груп виконано програмою N-TREOR09 [11]. Кристалічну структуру сполук розшифровано прямими методами за допомогою програми EXPO2014 [12]. Структуру в ізотропному наближенні для параметрів зміщення атомів уточнено методом Рітвельда з використанням функції профілю *pseudoVoigt* за допомогою програми FullProf.2k (версія 5.40) [13] з пакета програм FullProf Suite [14]. Стандартизацію структурних даних виконано програмою STRUCTURE TIDY [15], візуалізацію структур – програмою DIAMOND [16].

Розрахунки електронної структури проведено в рамках теорії функціонала густини (DFT) у наближенні повнопотенціального методу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (FP-LAPW) з узагальненою градієнтною апроксимацією (GGA) електронної густини обмінно-кореляційного функціонала PBEsol [17], з використанням програмного коду exciting Boron [18]. Інтегрування зони Бріллюена у незвідній частині виконано сіткою $7 \times 7 \times 7$ (40, 64 *k*-точки), обмеження енергії для плоских хвиль становило 217,7 еВ, критерій збіжності для загальної енергії – 0,0003 еВ. Значення функції локалізації електрона (ELF) візуалізовано програмою VESTA [19].

Результати досліджень дали змогу визначити області гомогенності сполук на перерізі $\text{Pr}(\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}_x)_{13}$ при 600 °C та вивчити їхню кристалічну структуру. Інформацію наведено у табл. 1 і показано на рис. 1.

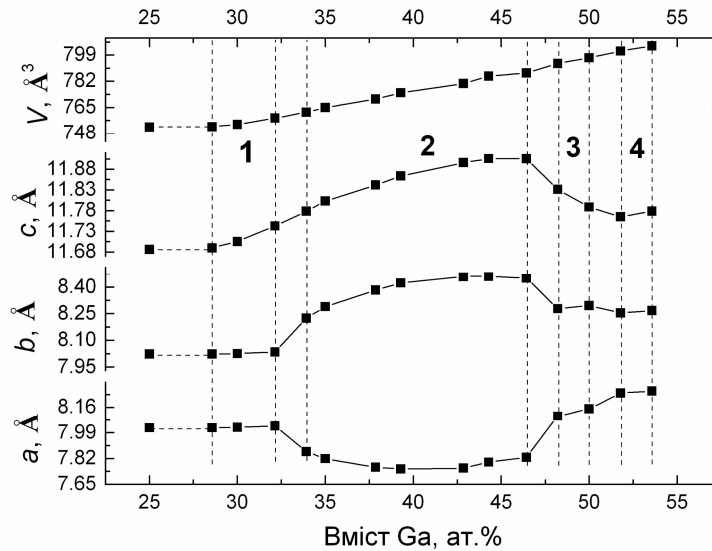


Рис. 1. Зміна параметрів і об'єму елементарних комірок в областях гомогенності сполук на ізоконцентрації 7,14 ат. % Pr при 600 °С:
1 – $\text{PrNi}_{9,0-8,5}\text{Ga}_{4,0-4,5}$, **2** – $\text{PrNi}_{8,25-6,50}\text{Ga}_{4,75-6,50}$, **3** – $\text{PrNi}_{6,25-6,00}\text{Ga}_{6,75-7,00}$ та **4** – $\text{PrNi}_{5,75-5,50}\text{Ga}_{7,25-7,50}$.
 Для сполуки **3** параметри a і b графічно зображені як $a/\sqrt{2}$, $b/\sqrt{2}$, об'єм V як $V/2$.

Таблиця 1
 Кристалграфічні параметри сполук на перерізі $\text{Pr}(\text{Ni}_{1-x}\text{Ga}_x)_{13}$ при 600 °С

Сполука ¹	СТ ПГ	Ni/Ga ²	Параметри та об'єм елементарних комірок				R_f , %
			a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	
1	$\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$ $I4/mcm$	9/4	8,0228(2)	–	11,6899(3)	752,41(4)	3,76
		8,8/4,2	8,02534(11)	–	11,70509(18)	753,879(19)	3,26
		8,5/4,5	8,0347(2)	–	11,7427(4)	758,06(4)	6,25
2	LaNi_7In_6 $Ibam$	8,25/4,75	7,8655(5)	8,2246(5)	11,7782(8)	761,93(8)	6,65
		8,1/4,9	7,81829(18)	8,2896(2)	11,8029(3)	764,95(3)	3,87
		7,7/5,3	7,76219(16)	8,3826(2)	11,8417(3)	770,50(3)	3,21
		7,5/5,5	7,7508(3)	8,4233(3)	11,8638(4)	774,56(5)	3,99
		7/6	7,75647(19)	8,4590(2)	11,8960(3)	780,52(4)	3,50
		6,8/6,2	7,7955(2)	8,4607(3)	11,9057(3)	785,25(4)	5,48
		6,5/6,5	7,8274(2)	8,4504(3)	11,9054(4)	787,48(4)	5,14
3	$\text{PrNi}_{6,5}\text{Ga}_{6,5}$ $Fmmm$	6,25/6,75	11,4580(3)	11,7064(3)	11,8312(3)	1586,96(6)	4,00
		6/7	11,5282(4)	11,7318(4)	11,7888(4)	1594,40(10)	3,41
4	$\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$ $I4/mcm$	5,75/7,25	8,25444(9)	–	11,76504(15)	801,619(16)	4,29
		5,5/7,5	8,26700(18)	–	11,7786(3)	804,99(3)	6,46

Примітки: **1** $\text{PrNi}_{9,0-8,5}\text{Ga}_{4,0-4,5}$, **2** $\text{PrNi}_{8,25-6,50}\text{Ga}_{4,75-6,50}$, **3** $\text{PrNi}_{6,25-6,00}\text{Ga}_{6,75-7,00}$,
4 $\text{PrNi}_{5,75-5,50}\text{Ga}_{7,25-7,50}$; 2. Співвідношення Ni/Ga у сплавах $\text{PrNi}_x\text{Ga}_{13-x}$.

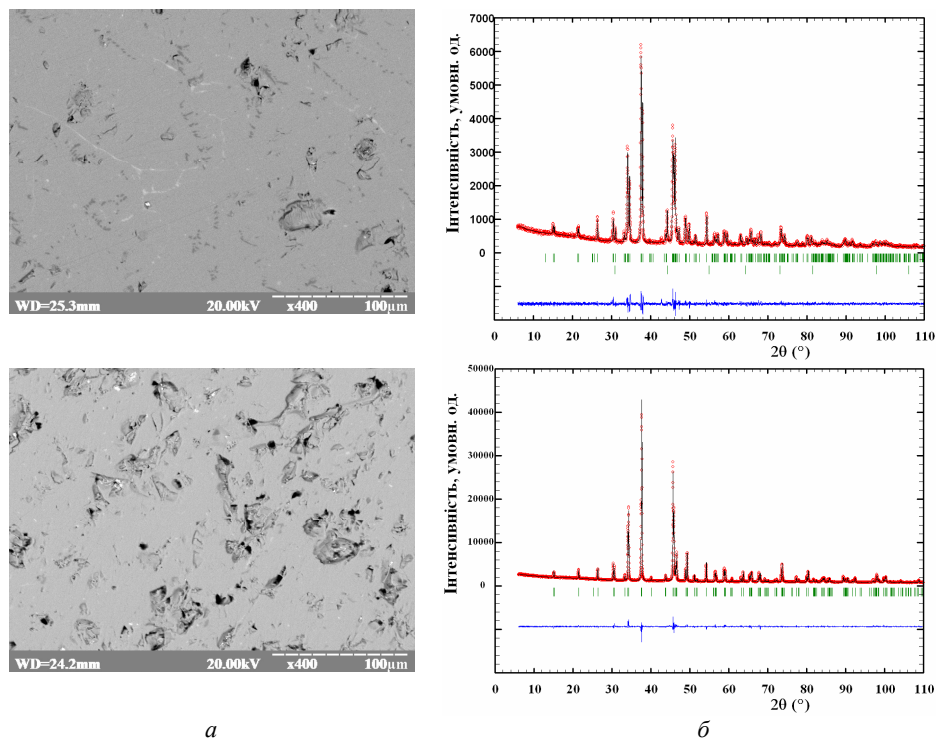


Рис. 2. Морфологія поверхні зразків PrNi_6Ga_7 (угорі) (розраховано, ат. %: Pr 7,14; Ni 42,86; Ga 50,00. Знайдено, ат. % (точність $\pm 2,5$ ат. %): Pr 7,2; Ni 43,2; Ga 49,6) та $\text{PrNi}_{5,75}\text{Ga}_{7,25}$ (унизу) (розраховано, ат. %: Pr 7,14; Ni 41,07; Ga 51,79. Знайдено, ат. %: Pr 7,2; Ni 41,4; Ga 51,4) у режимі пружно відбитих електронів (а). Експериментальна (кільця), теоретична (суцільна лінія) та різницева (унизу) дифрактограми зразків PrNi_6Ga_7 (угорі) та $\text{PrNi}_{5,75}\text{Ga}_{7,25}$ (унизу) (б). Зразок PrNi_6Ga_7 містить домішки (1,8 ваг. %) другої фази NiGa (темно-сірі вкраплення на фоні основної фази сірого кольору, нижній ряд відміток рефлексів на дифрактограмі); для мікроструктури зразків також характерні ями та тріщини внаслідок підвищеної крихкості сплавів у разі полірування.

Як і очікували, з огляду на значення атомних радіусів галію та нікелю ($r_{\text{Ga}} = 1,35$, $r_{\text{Ni}} = 1,246 \text{ \AA}$ [20]) об'єм елементарних комірок сполук лінійно збільшується зі збільшенням вмісту галію. Параметри елементарних комірок у межах областей гомогенності сполук також збільшуються, за винятком параметра a для сполуки **2**, який зменшується, проходить через мінімум, і знову збільшується, та параметра c для сполуки **3** ромбічної структури, який зменшується до значень, характерних для параметра c сполуки **4** тетрагональної структури.

Зазначимо, що двофазові області між областями гомогенностей сполук **1–4** не зафіксовані. Наприклад, у разі порівняння даних для двох зразків PrNi_6Ga_7 та $\text{PrNi}_{5,75}\text{Ga}_{7,25}$ (збільшення вмісту галію на 1,8 ат. %) (рис. 2) бачимо, що за цього інтервалу концентрацій галію сполуки **3** і **4** є чітко розділеними, і взаємних домішок їх у відповідних сплавах не ідентифіковано. Подальше зменшення кроку співвідношення Ni/Ga у сплавах $\text{PrNi}_x\text{Ga}_{13-x}$ є необхідною умовою для додаткових досліджень.

У випадку порівняння одержаних результатів з літературними даними можна зазначити таке:

– область гомогенності сполуки **1** $\text{PrNi}_{9,0-8,5}\text{Ga}_{4,0-4,5}$ є дещо меншою та з більшим вмістом Ga порівняно з $\text{PrNi}_{9,5-8,8}\text{Ga}_{3,5-4,2}$ [1], а ідеальний склад $\text{PrNi}_{8,5}\text{Ga}_{4,5}$, який відповідає СТ $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$, є граничним для цієї області гомогенності;

– сполука **2** $\text{PrNi}_{8,25-6,50}\text{Ga}_{4,75-6,50}$ має найбільшу область гомогенності, яка охоплює $\sim\text{PrNi}_{8,1}\text{Ga}_{4,9}$ та $\sim\text{PrNi}_{7,7-6,8}\text{Ga}_{5,3-6,2}$ [1, 2]. Сполука кристалізується у СТ LaNi_7In_6 (ромбічний похідний тип від NaZn_{13} , ПГ *Ibam*) [21], як і сполука з церієм [9];

– область гомогенності сполуки **3** $\text{PrNi}_{6,25-6,00}\text{Ga}_{6,75-7,00}$ при 600 °С є меншою порівняно з $\sim\text{PrNi}_{6,5-6,0}\text{Ga}_{6,5-7,0}$ [1, 2], і не охоплює ідеальний склад, який відповідає повністю впорядкованому СТ $\text{PrNi}_{6,5}\text{Ga}_{6,5}$ (ПГ *Fmmm*) [9] (за температури відпалювання 800 °С). Однак збільшення об'єму елементарної комірки від 1586,20 Å³ (для $\text{PrNi}_{6,5}\text{Ga}_{6,5}$) до 1586,96 Å³ (для $\text{PrNi}_{6,25}\text{Ga}_{6,75}$) є закономірним;

– кубічна структура типу NaZn_{13} для сполуки $\text{PrNi}_{5,7}\text{Ga}_{7,3}$ не ідентифікована, натомість, утворюється сполука **4** $\text{PrNi}_{5,75-5,50}\text{Ga}_{7,25-7,50}$ з невеликою областю гомогенності, яка охоплює склад $\text{PrNi}_{5,7}\text{Ga}_{7,3}$ і кристалізується в тетрагональному СТ $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$, як і сполука **1**.

Основним структурним мотивом, який відповідає за збільшення параметрів *a*, *b* (див. табл. 1, рис. 1), є плоска сітка (3545)₄3535 при *z* = 0, 1/2. Зі збільшенням вмісту галію у сполуках змінюється співвідношення Ni/Ga у складі сітки, що призводить до її розтягування по площині XY (рис. 3). Зазначимо, що статистичні суміші атомів (Ga,Ni) у структурах досліджених сполук переважно простежуються саме у кристалографічних позиціях, які генерують плоскі сітки при *z* = 0, 1/2. Зокрема, аналізуючи кристалографічні дані сполуки **4** для складу $\text{PrNi}_{5,75(3)}\text{Ga}_{7,25(3)}$ (табл. 2) бачимо, що статистичні суміші атомів (Ga,Ni) є у позиціях 16*k* та 4*d*, які в ізоструктурній сполуці **1** PrNi_9Ga_4 (ідеальний склад для повністю впорядкованої структури) зайняті винятково атомами нікелю. Також відбувається повний перерозподіл атомів Ni та Ga між двома позиціями 16*l*, однак зберігаються найближчі контакти між атомами різного сорту, Ni та Ga (див. рис. 4). У структурі PrNi_9Ga_4 шар атомів галію у *z* = 0,1224 є ближчим до сітки Ni_{20} при *z* = 0 (див. рис. 3), тоді як у структурі $\text{PrNi}_{5,75}\text{Ga}_{7,25}$ ближчим до сітки $\text{Ni}_7\text{Ga}_{13}$ є шар атомів нікелю (*z* = 0,1133). У структурі PrNi_7Ga_6 (ПГ *Ibam*) шар атомів галію у *z* = 0,1318 також є ближчим до сітки $\text{Ni}_{12}\text{Ga}_8$ при *z* = 0, ніж шар атомів нікелю у *z* = 0,1747, водночас у структурі $\text{PrNi}_{6,5}\text{Ga}_{6,5}$ (ПГ *Fmmm*) шари атомів нікелю і галію є гофрованими, і загалом розміщені приблизно на однакових відстанях до сітки $\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{20}$, із незначним наближенням атомів галію до неї.

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $\text{PrNi}_{5,75(3)}\text{Ga}_{7,25(3)}$ (СТ $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$, *Z* = 4, *tI56*, *I4/mcm*, *a* = 8,25444(9), *c* = 11,76504(15) Å, *V* = 801,619(16) Å³)¹

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{ізо} , Å ²
Pr	4 <i>a</i>	0	0	1/4	0,54(2)
Ni1	16 <i>l</i>	0,16886(13)	0,66886(13)	0,11327(12)	0,71(4)
Ga1	16 <i>l</i>	0,63558(11)	0,13558(11)	0,18295(9)	0,95(3)
(Ga,Ni)2 ²	16 <i>k</i>	0,06762(18)	0,19282(18)	0	1,40(3)
(Ga,Ni)3 ³	4 <i>d</i>	0	1/2	0	1,40(3)

Примітки: 1) 159 виміряних рефлексів, 21 параметр уточнення, фактори достовірності *R*₁ = 0,0429, *R*_F = 0,0342, *R*_p = 0,0324, *R*_{wp} = 0,0428, *R*_{exp} = 0,0254, χ^2 = 2,86; 2) 0,639(4)Ga2+0,361(4)Ni2; 3) 0,694(15)Ga3+0,306(15)Ni3.

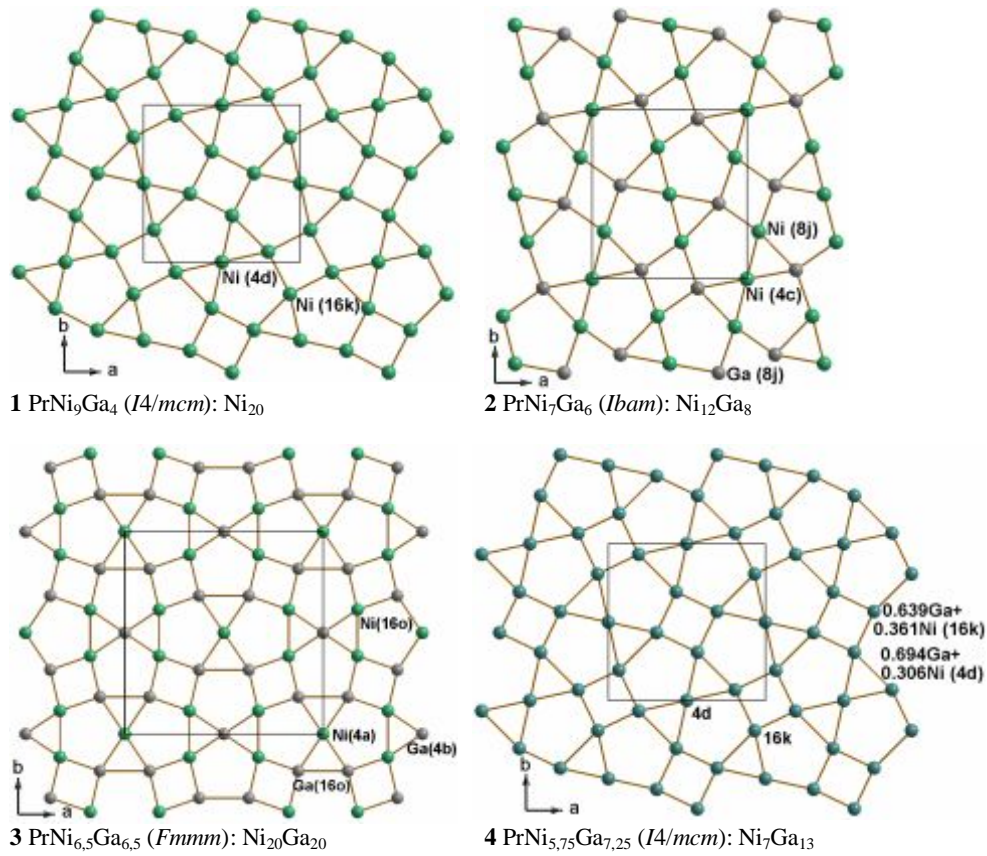


Рис. 3. Сітка $(3545)_43535$ при $z = 0$ та її склад у структурах сполук 1–4.

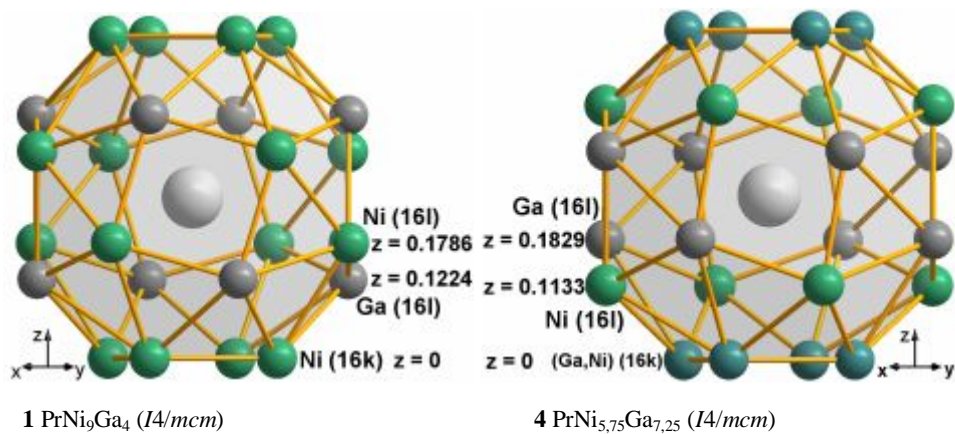


Рис. 4. Перерозподіл атомів Ni та Ga у сполуках PrNi_9Ga_4 і $\text{PrNi}_{5.75}\text{Ga}_{7.25}$ (СТ $\text{CeNi}_{8.5}\text{Si}_{4.5}$) на прикладі координаційного поліедра атома празеодиму: snub-куб $\text{Pr}[\text{Ga}_8\text{Ni}_{16}]$ та псевдо Франк-Касперівський 24-вершинник $\text{Pr}[\text{Ga}_{13.1}\text{Ni}_{10.9}]$, відповідно.

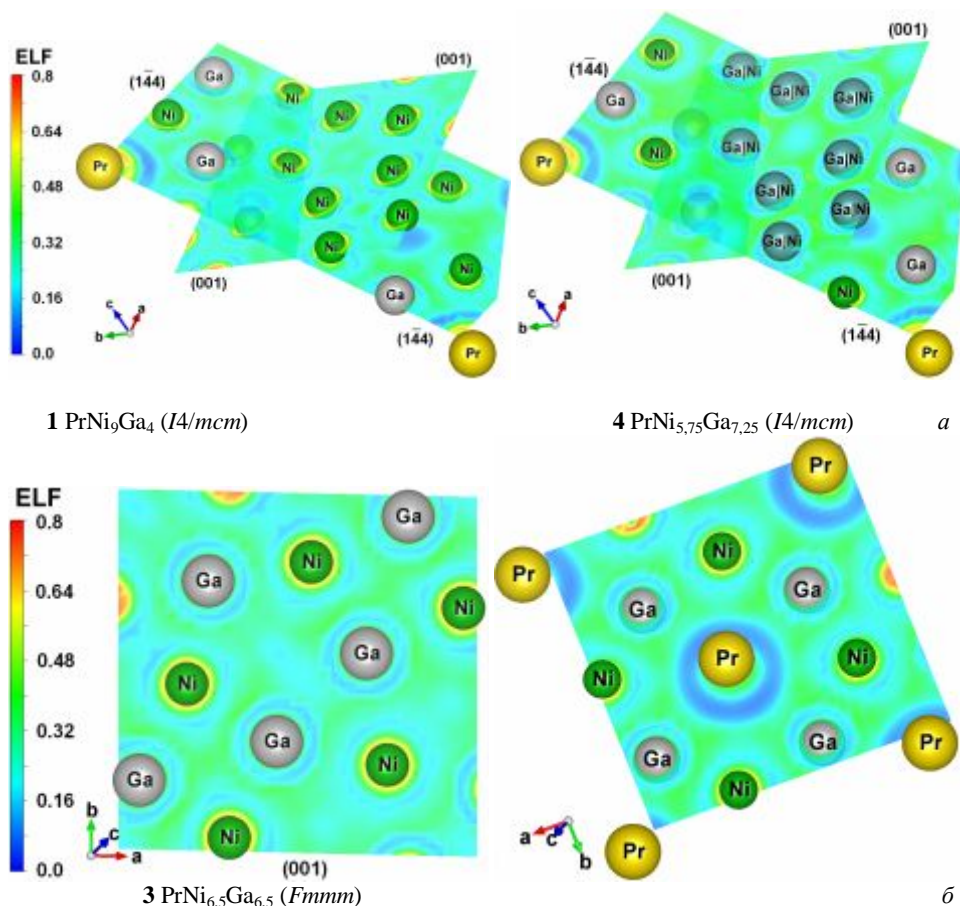


Рис. 5. Розподіл електронної густини у сполуках **1**, **3** і **4**. Зображено два перерізи функції локалізації електрона (ELF) площинами (001) (плоскі сітки на рис. 3) та (1-44) примітивної ґратки (ПГ $P1$) (а) і площиною (001) та площиною при $z \sim 0,165$ (гофровані шари атомів нікелю і галію) (б).

У ході аналізування розподілу електронної густини не виявлено максимумів значень функції локалізації електрона (ELF) між атомами (рис. 5). Високі значення ELF простежуються навколо центрів атомів, що свідчить про оболонкову структуру електронів внутрішніх рівнів, тоді як загалом по об'єму комірки значення ELF є приблизно 0,5 і менші (електронний газ). З огляду на розподіл ELF навколо Pr атоми празеодиму у структурах сполук частково іонізовані. Привертає увагу гексагональний "максимум" ELF між атомами деформованого гексагона $(\text{Ga},\text{Ni})_3\text{NiGaNi}$ площини (1-44) у структурі сполуки **4** $\text{PrNi}_{5.75}\text{Ga}_{7.25}$. Збільшення вмісту галію в структурах сполук, очевидно, спричиняє збільшення внеску ковалентної складової взаємодії, і в ідеалі цей гексагональний максимум відповідатиме секстету атомів галію Ga_6 , описаному у [22]. Розподіл густини електронних станів (DOS) у досліджених сполуках подібний за характером, він показаний на рис. 6 на прикладі сполуки **3**.

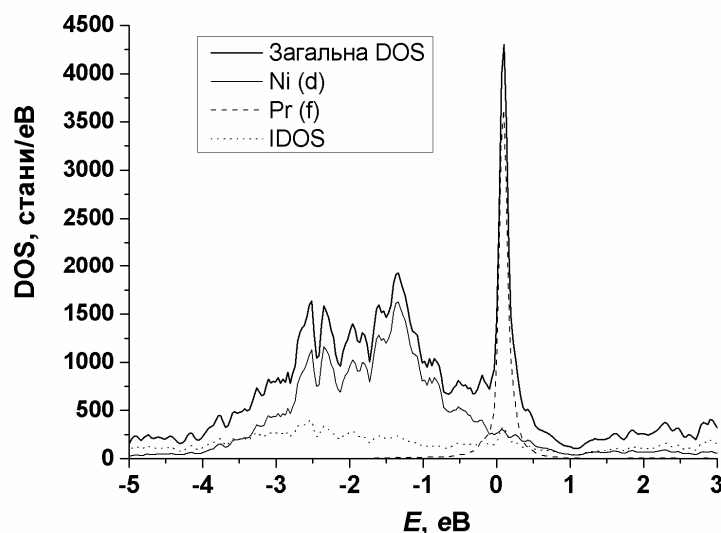


Рис. 6. Розподіл густини електронних станів (DOS) у сполуці $3 \text{PrNi}_{6.5}\text{Ga}_{6.5}$. Рівень Фермі є при $E = 0 \text{ eV}$.

Результати розрахунку розподілу DOS свідчать про металічний характер провідності, оскільки рівень Фермі є в зоні неперервних енергій. Переважний внесок у загальну DOS дають $3d$ -стани атомів Ni (у валентній зоні та в зоні провідності) та чітко локалізовані внутрішні $4f$ -стани атомів Pr (переважно у зоні провідності, з максимумом парціальної DOS при $E = 0,098 \text{ eV}$). Енергетичні зони для зовнішніх електронів атомів сильно уширені та роблять незначний внесок у загальну DOS.

Роботу виконано в рамках держбюджетної теми № 0112U001279 та проекту № НХ-010313 “Пошук нових структурних типів”. Енергодисперсійну рентгеновську спектроскопію проведено у Науково-технічному і навчальному центрі низькотемпературних досліджень, розрахунки електронної структури – на кластері паралельних і розподілених обчислень Міжфакультетської лабораторії комп’ютерних інформаційних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка.

1. *Гринь Ю. Н.* Кристаллохимия тернарных галлидов редкоземельных и переходных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Львов, 1980. 23 с.
2. *Gladyshevsky E. I., Bodak O. I., Pecharsky V. K.* Phase equilibria and crystal chemistry in ternary rare earth systems with metallic elements // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring. Elsevier Science Publishers B.V. 1990. Vol. 13. Ch. 88. P. 59–60.
3. *Бодак О. И.* Кристаллическая структура $\text{CeNi}_{8.5}\text{Si}_{4.5}$ // Кристаллография. 1979. Т. 24. Вып. 6. С. 1280–1282.
4. *Ким Сун Ге* Новые тернарные галлиды со структурой типа NaZn_{13} // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 1984. Вип. 25. С. 14–16.
5. *Гринь Ю. Н., Гладышевский Р. Е.* Галлиды. М.: Металлургия, 1989. 304 с.

6. *Ketelaar J. A.* The crystal structure of alloys of zinc with the alkali and alkaline earth metals and of cadmium with potassium // *J. Chem. Phys.* 1937. Vol. 5. P. 668.
7. *Zintl E., Hauke W.* Konstitution der intermetallischen Phasen NaZn_{13} , KZn_{13} , KCd_{13} , RbCd_{13} und CsCd_{13} // *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 1938. Vol. 44. P. 104–111.
8. *Vasylechko L., Prots Yu., Burkhardt U.* et al. New distorted variants of the NaZn_{13} type of structure // 14 European Conference on Solid State Chemistry. Book of Abstracts. Bordeaux (France), July 7–10, 2013. P. 118.
9. *Демченко П.* Нові представники похідних структурного типу NaZn_{13} // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2014. Вип. 55. Ч. 1. С. 124–134.
10. STOE WinXPOW, version 3.03. Darmstadt: Stoe & Cie GmbH, 2010.
11. *Altomare A., Campi G., Cuocci C.* et al. Advances in powder diffraction pattern indexing: N-TREOR09 // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. Vol. 42. P. 768–775.
12. *Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C.* et al. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data // *J. Appl. Crystallogr.* 2013. Vol. 46. P. 1231–1235.
13. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent developments of the program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
14. *Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J.* WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // *Mater. Sci. Forum.* 2001. Vol. 378–381. P. 118–123.
15. *Gelato L. M., Parthé E.* STRUCTURE TIDY – a computer program to standardize crystal structure data // *J. Appl. Crystallogr.* 1987. Vol. 20. P. 139–143.
16. *Brandenburg K.* DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g. Bonn: Crystal Impact, 2011.
17. *Perdew J. P., Ruzsinszky A., Csonka G. I.* et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 100. P. 136406-1–136406-4.
18. *Gulans A., Kontur S., Meisenbichler C.* et al. exciting: a full-potential all-electron package implementing density-functional theory and many-body perturbation theory // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2014. Vol. 26. P. 363202-1–363202-24.
19. *Momma K., Izumi F.* VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis // *J. Appl. Crystallogr.* 2008. Vol. 41. P. 653–658.
20. *Emsley J.* The Elements: 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1991. 251 p.
21. *Kalychak Y. M., Zaremba V. I., Galadzhun Y. V.* et al. A new $^1_{\infty}[\text{Ni}_7]$ cluster in LaNi_7In_6 and distorted bcc indium cubes in LaNiIn_4 // *Chem. Eur. J.* 2001. Vol. 7. P. 5343–5349.
22. *Федорчук А. О.* Інтерметаліди галію та рідкісноземельних елементів. Синтез, структура, властивості: Автореф. дис. ... д-ра хім. наук. Львів, 2006. 36 с.

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN THE 7.14 at. % Pr CROSS-SECTION OF THE Pr–Ni–Ga SYSTEM AT 600 °C

I. Chernyukh¹, G. Demchenko², P. Demchenko¹, R. Gladyshevskii¹

¹ Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: demchenko@lnu.edu.ua

² Scientific Consulting Company “Structure-Properties”,
Sakharova Str., 33, 79026 Lviv, Ukraine

Five ternary compounds have been found in the 7.14 at. % Pr cross-section of the Pr–Ni–Ga system at 600 °C during earlier studies. PrNi_{9.5–8.8}Ga_{3.5–4.2} crystallizes in the CeNi_{8.5}Si_{4.5} structure type with unreported lattice parameters, PrNi_{5.7}Ga_{7.3} has a cubic structure of the NaZn₁₃-type, while for the ~PrNi_{8.1}Ga_{4.9}, ~PrNi_{7.7–6.8}Ga_{5.3–6.2}, ~PrNi_{6.5–6.0}Ga_{6.5–7.0} compounds the crystal structures are not known. The present paper reports on a reinvestigation of Pr(Ni_{1–x}Ga_x)₁₃ alloys at 600 °C, crystal and electronic structures of the compounds.

The crystal structure of the PrNi_{9.0–8.5}Ga_{4.0–4.5} compound (structure type CeNi_{8.5}Si_{4.5}, *I4/mcm*, $a = 8.0228(2)–8.0347(2)$, $c = 11.6899(3)–11.7427(4)$ Å) was confirmed. Homogeneity regions and crystal structures were determined for three compounds: PrNi_{8.25–6.50}Ga_{4.75–6.50} (LaNi₇In₆, *Ibam*, $a = 7.8655(5)–7.8274(2)$, $b = 8.2246(5)–8.4504(3)$, $c = 11.7782(8)–11.9054(4)$ Å), PrNi_{6.25–6.00}Ga_{6.75–7.00} (PrNi_{6.5}Ga_{6.5}, *Fmmm*, $a = 11.4580(3)–11.5282(4)$, $b = 11.7064(3)–11.7318(4)$, $c = 11.8312(3)–11.7888(4)$ Å), and PrNi_{5.75–5.50}Ga_{7.25–7.50} (CeNi_{8.5}Si_{4.5}, *I4/mcm*, $a = 8.25444(9)–8.26700(18)$, $c = 11.76504(15)–11.7786(3)$ Å).

The volume of the unit cells of the compounds increases linearly with increasing gallium content. The basic structural motif, which is responsible for the increase of the a and b lattice parameters, is a planar net (3545)₄3535 at $z = 0, 1/2$. The Ni/Ga ratio in the net decreases with increasing gallium content in the compound and, therefore, the net is stretched (in the XY plane). Statistical mixtures of (Ni,Ga) atoms are mainly observed in the crystallographic positions that generate the planar nets at $z = 0, 1/2$. In the structures of the two isostructural compounds, PrNi_{9.0–8.5}Ga_{4.0–4.5} and PrNi_{5.75–5.50}Ga_{7.25–7.50}, a complete redistribution of Ni and Ga atoms is observed between the two positions 16(*l*), maintaining the nearest contacts between atoms of different species. No high values of electron localization function (ELF) were detected between the atoms; typical values are 0.5 and lower in the unit cell. The density of states (DOS) indicates metallic type of conductivity.

Key words: intermetallic compounds, NaZn₁₃-type derivatives, X-ray diffraction, crystal structure, electronic structure.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2014
Прийнята до друку 30.12.2014