

УДК 546.682:548.734:669.018

### СИСТЕМА $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_4\text{In}$

А. Хархаліс<sup>1</sup>, І. Гмерницька<sup>1</sup>, Г. Ничипорук<sup>1</sup>, І. Муць<sup>1</sup>,  
Р. Пьоттген<sup>2</sup>, В. Заремба<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

<sup>2</sup>Вестфальський університет, Інститут неорганічної та аналітичної хімії,  
Кореништрассе, 30, D-48149 Мюнстер, Німеччина  
e-mail: galka\_n@franko.lviv.ua

Методами рентгенівського фазового та, частково, локального рентгеноспектрального аналізу досліджено взаємодію компонентів у системі  $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_4\text{In}$  у повному концентраційному інтервалі при 770 К. Визначено утворення неперервного твердого розчину зі структурою типу  $\text{MgCu}_4\text{Sn}$  (просторова група  $F\bar{4}3m$ ) та характер зміни параметрів елементарної комірки.

Проведено монокристалне дослідження кристалічної структури сполуки  $\text{YbNi}_4\text{In}$  (структурний тип  $\text{MgCu}_4\text{Sn}$ , просторова група  $F\bar{4}3m$ ,  $a = 0,69960(6)$  нм,  $wR2 = 0,0326$ , 136 відбить  $hkl$ ).

*Ключові слова:* Індій, твердий розчин, метод порошку, метод монокристала, кристалічна структура.

Потрійні системи за участю РЗМ, перехідних  $d$ -металів та Індію, а також сполуки, які в них утворюються, вивчено достатньо повно. Автори [1] узагальнили результати цих досліджень, проаналізували структурні особливості та фізичні властивості тернарних індідів. Упродовж останніх років проводять дослідження чотириконтентних систем за участю індію: вивчають вплив заміни одного з компонентів  $f$ -,  $d$ - чи  $p$ -елементом на характер взаємодії, тип розчинності та структурні характеристики і фізичні властивості [2–7].

У системах РЗМ-перехідний  $d$ -метал-In поширені сполуки, що належать до родини фаз Лавеса, серед яких  $RE\text{T}_4\text{In}$  ( $\text{T} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pt}$ ) [8–10] зі структурою типу  $\text{MgCu}_4\text{Sn}$  [11]. Чимало таких сполук, зокрема з ітербієм, має цікаві фізичні властивості. Для сполуки  $\text{YbCu}_4\text{In}$  характерне поліморфне перетворення при 40 К, унаслідок якого простежується перехід від стану змінної валентності до стабільного тривалентного стану Ітербію [12]. У сполуці  $\text{YbNi}_4\text{In}$  відбувається феромагнітне упорядкування за низьких температур [13].

Вивчення впливу заміни одного рідкісноземельного металу (Yb) іншим (Pr) у сполуці  $\text{YbNi}_4\text{In}$  є продовженням досліджень у цьому напрямі.

Зразки для досліджень синтезували методом електродугового плавлення шихти з компактних металів (усі з чистотою основного компонента до 0,998 мас. частки) у відповідних масових співвідношеннях в атмосфері очищеного аргону (як

гетер, використовували пористий титан) масою ~1 г і відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах при 770 К протягом двох місяців. Оскільки ітербій характеризується низькими температурами плавлення і кипіння, його наважки розраховували із 3 % надлишком. Фазовий аналіз сплавів виконували за рентгенограмами, одержаними на порошкових дифрактометрах ДРОН–2.0М (Fe  $K\alpha$ -випромінювання) та PANalytical X’Pert Pro (Cu  $K\alpha$ -випромінювання), і даними локального рентгеноспектрального аналізу шліфів (електронний мікроскоп РЕММА–102–02). Розрахунок теоретичних дифрактограм та фазовий аналіз провели з використанням пакетів програм Powder Cell [14] та FULLPROF [15].

Сполуки  $YbNi_4In$  і  $PrNi_4In$  кристалізуються у структурному типі  $MgCu_4Sn$  (просторова група  $F\bar{4}3m$ ) і належать до родини фаз Лавеса, тому утворення неперервного твердого розчину складу  $Yb_{1-x}Pr_xNi_4In$  ( $0 < x < 1$ ), існування якого визначено за температури дослідження, було прогнозованим.

На рис. 1 зображено фотографії поверхонь шліфів окремих зразків, а в табл. 1 подано їхній склад згідно з результатами локального рентгеноспектрального аналізу. На рис. 2 наведено дифрактограми ще двох зразків досліджуваної системи.

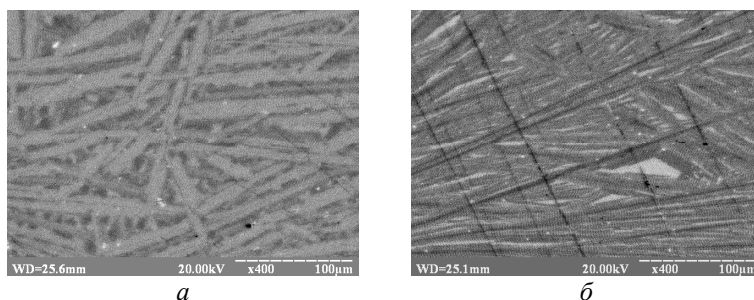


Рис. 1. Фотографії мікроструктур поверхонь шліфів сплавів:  
 а –  $Yb_{0,6}Pr_{0,4}Ni_4In$ ; б –  $Yb_{0,3}Pr_{0,7}Ni_4In$   
 (електронний мікроскоп РЕММА–102–02)

Таблиця 1

Хімічний аналіз фаз сплавів  $Yb_{0,6}Pr_{0,4}Ni_4In$  та  $Yb_{0,3}Pr_{0,7}Ni_4In$

$Yb_{0,6}Pr_{0,4}Ni_4In$	Загальний склад – $Yb_{0,08}Pr_{0,07}Ni_{0,69}In_{0,16}$
	Темна фаза – $Yb_{0,02}Pr_{0,08}Ni_{0,72}In_{0,18}$
	Сіра фаза – $Yb_{0,10}Pr_{0,05}Ni_{0,69}In_{0,16}$
$Yb_{0,3}Pr_{0,7}Ni_4In$	Загальний склад – $Yb_{0,05}Pr_{0,11}Ni_{0,67}In_{0,17}$
	Темна фаза – $Yb_{0,03}Pr_{0,13}Ni_{0,69}In_{0,15}$
	Сіра фаза – $Yb_{0,06}Pr_{0,09}Ni_{0,69}In_{0,16}$
	Світла фаза – $Yb_{0,02}Pr_{0,15}Ni_{0,38}In_{0,45}$

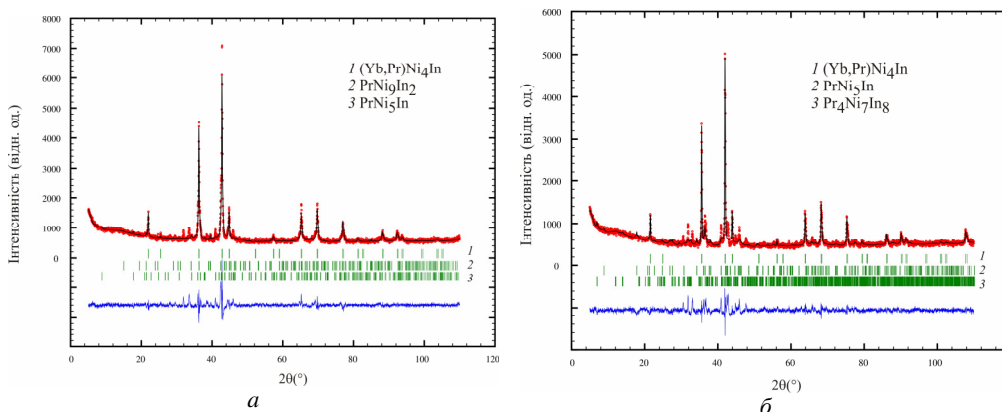


Рис. 2. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (внизу) дифрактограми зразків: *a* –  $\text{Yb}_{0,6}\text{Pr}_{0,4}\text{Ni}_4\text{In}$ ; *б* –  $\text{Yb}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{Ni}_4\text{In}$  (дифрактометр PANalytical X'Pert Pro,  $\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання)

Більшість зразків дослідженої системи мультифазові, проте вміст основної фази  $(\text{Yb,Pr})\text{Ni}_4\text{In}$  у них є домінуючим. У рівновазі з нею перебувають фази  $(\text{Yb,Pr})\text{Ni}_9\text{In}_2$  ( $\text{YNi}_9\text{In}_2$ ) [16],  $(\text{Yb,Pr})\text{Ni}_5\text{In}$  ( $\text{CeNi}_5\text{Sn}$ ) [17] і  $\text{Pr}_4\text{Ni}_7\text{In}_8$  ( $\text{Ce}_4\text{Ni}_7\text{In}_8$ ) [18]. Це добре узгоджується з результатами взаємодії компонентів у системі  $\text{Pr-Ni-In}$  [19], де сполуки  $\text{PrNi}_4\text{In}$ ,  $\text{PrNi}_9\text{In}_2$  ( $\text{YNi}_9\text{In}_2$ ) та  $\text{PrNi}_5\text{In}$  ( $\text{CeNi}_5\text{Sn}$ ) є в рівновазі.

У межах твердого розчину  $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_4\text{In}$  ( $0 < x < 1$ , структурний тип  $\text{MgCu}_4\text{Sn}$ ) зі збільшенням вмісту Празеодиму параметри елементарної комірки (табл. 2) зростають.

Таблиця 2

Параметри елементарної комірки твердого розчину  $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_4\text{In}$ 

Склад сплаву	Параметри комірки	
	<i>a</i> , нм	<i>V</i> , нм <sup>3</sup>
$\text{YbNi}_4\text{In}^*$	0,69750	0,33934
$\text{Yb}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Ni}_4\text{In}$	0,69817(2)	0,34032(2)
$\text{Yb}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Ni}_4\text{In}$	0,69935(6)	0,34205(5)
$\text{Yb}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{Ni}_4\text{In}$	0,70007(8)	0,34310(7)
$\text{Yb}_{0,6}\text{Pr}_{0,4}\text{Ni}_4\text{In}$	0,70027(5)	0,34339(5)
$\text{Yb}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Ni}_4\text{In}$	0,70174(11)	0,34556(10)
$\text{Yb}_{0,4}\text{Pr}_{0,6}\text{Ni}_4\text{In}$	0,70697(16)	0,35335(14)
$\text{Yb}_{0,3}\text{Pr}_{0,7}\text{Ni}_4\text{In}$	0,70834(16)	0,35541(14)
$\text{Yb}_{0,2}\text{Pr}_{0,8}\text{Ni}_4\text{In}$	0,71085(14)	0,35919(13)
$\text{Yb}_{0,1}\text{Pr}_{0,9}\text{Ni}_4\text{In}$	0,71359(4)	0,36337(4)
$\text{PrNi}_4\text{In}^*$	0,71370	0,36354

\* Літературні дані [8].

Автори [20] повідомили про уточнення кристалічної структури сполуки  $\text{YbNi}_4\text{In}$  на підставі даних нейтронної дифракції при 5 К як частини досліджень магнітної структури

цієї сполуки. Проте не подали інформації про методи синтезу та уточнення параметру комірки. Також у літературі немає даних про уточнення кристалічної структури сполуки  $\text{PrNi}_4\text{In}$ . Тому проведено синтез монокристалів сполук  $\text{YbNi}_4\text{In}$  і  $\text{PrNi}_4\text{In}$  з метою уточнення їхньої кристалічної структури. Наважки компактних металів складів  $\text{Yb}_{0,167}\text{Ni}_{0,666}\text{In}_{0,167}$  та  $\text{Pr}_{0,167}\text{Ni}_{0,666}\text{In}_{0,167}$  помістили в танталові контейнери і заварили у них в атмосфері очищеного аргону. Синтез проводили у високочастотній печі (Hüttinger Elektronik, Freiburg, type TIG 1.5/300) із застосуванням спеціального температурного режиму. Спочатку зразки нагріли до 1 400 К, витримали за цієї температури 5 хв, тоді повільно охолодили до 870 К протягом 4 год та витримали за цієї температури 4 год, далі піч вимкнули. Отримані зразки, з характерним металічним блиском, стійкі до дії атмосферного середовища. Ознак взаємодії сплавів з матеріалом тигля не виявили. Для подальших досліджень протестували декілька монокристалів (метод Лауе, прецизійна камера, Мо К-випромінювання) з обох сплавів. Якість монокристалів із празеодимом виявилась недостатньою для дифрактометричних досліджень. Монокристали зі сплаву  $\text{YbNi}_4\text{In}$  були кращої якості і придатні для подальших досліджень; для них підтвердили кубічну сингонію.

Масив експериментальних інтенсивностей одержано на монокристалічному дифрактометрі CAD-4 (Мо Ка-випромінювання, графітовий монохроматор) в лабораторії Інституту неорганічної та аналітичної хімії Вестфальського університету (м. Мюнстер, Німеччина). Розшифрування та уточнення кристалічної структури виконано з використанням програми SHELXL-97 [21] в рамках моделі структурного типу  $\text{MgCu}_4\text{Sn}$ : ПГ  $F\bar{4}3m$ ,  $a = 0,69960(6)$  нм,  $R1 = 0,0165$ ,  $wR2 = 0,0326$  для 136 незалежних відбить  $hkl$ . Результати розрахунків та уточнення кристалічної структури сполуки  $\text{YbNi}_4\text{In}$  подано в табл. 3, а уточнені координати та параметри теплового зміщення атомів – у табл. 4. Одержані значення параметрів атомів у структурі  $\text{YbNi}_4\text{In}$  добре корелюють з результатами структурного уточнення авторів [20].

Таблиця 3

Результати дослідження монокристала складу $\text{YbNi}_4\text{In}$	
Емпірична формула	$\text{YbNi}_4\text{In}$
Просторова група, Z	$F\bar{4}3m, 4$
Символ Пірсона	$cF24$
Параметр комірки, a, нм	0,69960(6);
Об'єм комірки, V, нм <sup>3</sup>	0,34241(5)
Випромінювання, λ, нм	Mo Kα; 0,071073
Розрахована густина, D <sub>x</sub> , г/см <sup>3</sup>	10,917
Коефіцієнт поглинання, μ, мм <sup>-1</sup>	56,423
F(000)	1004
Межі θ, °	5–39
Межі hkl	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 12
Загальна кількість відбить	2084
Кількість незалежних відбить / параметрів	136 / 7
Кількість відбить із I > 2σ(I)	135
Фактор добротності F <sup>2</sup>	1,110
Фактори достовірності (I > 2σ(I))	R1 = 0,0158, wR2 = 0,0324
Фактори достовірності (всі дані)	R1 = 0,0165, wR2 = 0,0326
Коефіцієнт загасання	0,034(2)
Найбільші пік і яма на кінцевому різнищевому синтезі	1,20 / -0,93
Фур'є,	
$\Delta\rho_{\text{макс.}}$ (e Å <sup>-3</sup> ) / $\Delta\rho_{\text{мін.}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	

Таблиця 4

Координати та параметри теплового зміщення атомів  
у структурі сполуки  $\text{YbNi}_4\text{In}$

Атом	ПСТ	Координати атомів			$U_{\text{екв}} \cdot 10^4, \text{нм}^2$
		$x$	$y$	$z$	
Yb	$4c$	1/4	1/4	1/4	0,64(2)
Ni	$16e$	0,62569(10)	0,62569(10)	0,62569(10)	0,72(2)
In	$4a$	0	0	0	0,74(2)

Атом	$U_{11} = U_{22} = U_{33}$	$U_{12} = U_{13} = U_{23}$
Yb	0,64(2)	0
Ni	0,72(2)	-0,093(11)
In	0,74(2)	0

Аналіз результатів дослідження системи  $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_4\text{In}$  у повному концентраційному інтервалі підтвердив припущення про існування неперервного твердого розчину зі структурою типу  $\text{MgCu}_4\text{Sn}$ . Характер зміни параметрів елементарної комірки (рис. 3) добре корелює з такими значеннями для сполук  $\text{YbNi}_4\text{In}$  ( $a = 0,6975 \text{ нм}$ ) і  $\text{PrNi}_4\text{In}$  ( $a = 0,7137 \text{ нм}$ ) [8], а також із значеннями іонних радіусів  $\text{Yb}^{3+}$  (0,086 нм) і  $\text{Pr}^{3+}$  (0,106 нм) [22]. Подібна зміна параметрів простежується в системах  $\text{Yb}_{1-x}\text{RE}_x\text{Cu}_4\text{In}$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Lu}$ ) [23, 24], де під час заміщення атомів ітербію атомами церію або лантану, параметри елементарної комірки в межах твердих розчинів зростають відповідно до значень іонних радіусів рідкісноземельних металів [22].

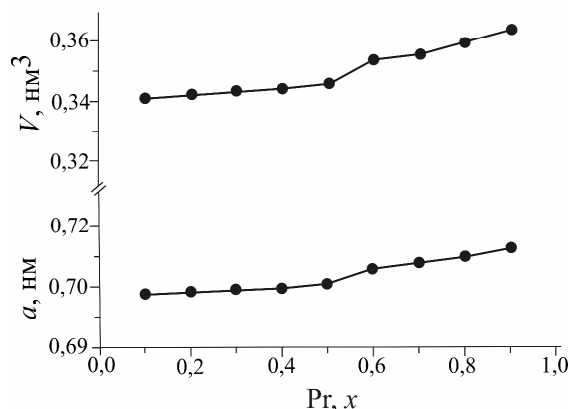


Рис. 3. Зміна параметрів елементарної комірки твердого розчину складу  $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_4\text{In}$

1. *Kalychak Ya. M., Zaremba V. I., Pöttgen R. et al.* Rare Earth-Transition Metal-Indides // In: K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. Bünzli, V. K. Pecharsky (Eds.). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier, Amsterdam. 2005. Vol. 34. P. 1–133.
2. *Чумало Н., Демчук В., Ничипорук Г., Заремба В.* Дослідження взаємодії компонентів у системах  $R_2T_2In_{1-x}M_x$  ( $R = La, Ce; T = Ni, Cu; M = Al, Sn; 0 \leq x \leq 1$ ) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2010. Вип. 51. С. 24–30.
3. *Домінюк Н., Ничипорук Г., Муць І.* та ін. Розчинність  $p$ -елементів III і IV груп у сполуці  $Gd_2Cu_2In$  // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2013. Вип. 54. Ч.1. С. 57–63.
4. *Хархалис А., Горяча М., Ничипорук Г.* та ін. Дослідження взаємодії компонентів у системх  $RECu_2In_{1-x}Al_x$  ( $RE = Y, La, Gd$ ) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2014. Вип. 55. С. 54–62.
5. *Gnida D., Dominyuk N., Zaremba V., Kaczorowski D.* Influence of nonmagnetic disorder on specific heat and electrical resistivity in Kondo lattice system  $CePd_{1-x}Ge_xIn$  // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 622. P. 681–686.
6. *Wisniewski P., Zaremba V. I., Ślebarski A., Kaczorowski D.* Electronic properties of  $CeRh_{1-x}Ge_xIn$ ; evolution from an intermediate-valence to a localized  $4f$ -state // *Intermetallics*. 2015. Vol. 56. P. 101–106.
7. *Kharkhalis A., Bednarchuk O., Nychyporuk G. et al.* Investigation of the components interaction in the  $RE_{1-x}RE'_xCu_2In$  ( $RE = Y, La, Ce, Gd$ ) systems // *Chem. Met. Alloys*. 2015. N 8. P. 91–97.
8. *Заремба В. І., Бараняк В. М., Калычак Я. М.* Кристаллическая структура соединений  $PZMNi_4In$  // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 1984. Вип. 25. С. 18–19.
9. *Сыса Л. В., Калычак Я. М., Бараняк В. М., Заремба В. И.* Новые тернарные соединения индия с редкоземельными и  $3d$ -металлами со структурами типа  $MgCu_4Sn$  и  $ZrNiAl$  // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 1988. Вип. 29. С. 31–34.
10. *Malik S. K., Vijayaraghavan P. R., Androja D. T. et al.* Structural and magnetic studies on  $RInPt_4$  ( $R = La-Tm$ ) compounds // *J. Magn. Magn. Mater.* 1990. Vol. 92. P. 80–86.
11. *Гладышевский Е. И., Крипякевич П. И., Теслюк М. Ю.* Кристаллическая структура тернарной фазы  $MgCu_4Sn$  // Докл. АН СССР. 1952. Т. 85. С. 81–84.
12. *Lawrence J. M., Kwei G. H., Sarrao J. L. et al.* Structure and disorder in  $YbInCu_4$  // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54. N 9. P. 6011–6014.
13. *Sarrao J. L., Modler R., Movshovich R. et al.* Ferromagnetism and crystal fields in  $YbInNi_4$  // *Phys. Rev. B*. 1998. Vol. 57, N 13. P. 7785–7790.
14. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
15. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent Developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
16. *Калычак Я. М., Аксельруд Л. Г., Заремба В. І., Бараняк В. М.* Кристалічна структура сполук  $RNi_4In_2$  ( $R = Y, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er$ ) // Доп. АН УРСР. Сер. Б. 1984. N 3. С. 39–41.
17. *Бараняк В. М., Калычак Я. М., Сыса Л. В.* Кристаллическая структура  $RNi_5In$  ( $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu$ ) // Кристаллография. 1992. Т. 37. Вып. 4. С. 1022–1023.
18. *Бараняк В. М., Калычак Я. М., Брусков В. А.* и др. Кристаллическая структура соединений  $PZM_4Ni_7In_8$  ( $PZM = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ ) // Кристаллография. 1988. Т. 33. Вып. 3. С. 601–604.

19. *Кальчак Я. М., Бараняк В. М., Заремба В. И.* и др. Изотермические сечения диаграмм состояния систем {Pr, Sm, Gd}-Ni-In при 870К // Тез. докл. V Всесоюзн. совещ. "Диаграммы состояния металлических систем". Звенигород; Москва, 1989. С. 150.
20. *Severing A., Givord F., Boucherle J.-X.* et al. Crystal fields in YbInNi<sub>4</sub> determined with magnetic form factor and inelastic neutron scattering // *Phys. Rev. B.* 2011. Vol. 83. N 15. P. 1155112(6).
21. *Sheldrick G. M.* SHELX-97: Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen. Germany, 1997.
22. *Emsley J.* The Elements: 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1991. 251 p.
23. *Mushnikov N.V., Goto T., Ishikawa F.* et al. Volume effect on the valence transition in Yb<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>InCu<sub>4</sub> (R = Y, La, Ce, Lu) compounds // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 345. P. 20–26.
24. *Zhang W., Sato N., Yoshimura K.* et al. Effect of pressure and substitution for Yb on the first-order valence transition in YbInCu<sub>4</sub> // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 66. N 2. P. 024112(8).

### THE Yb<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ni<sub>4</sub>In SYSTEM

**A. Kharkhalis<sup>1</sup>, I. Hmernytska<sup>1</sup>, G. Nychporuk<sup>1</sup>, I. Muts<sup>1</sup>, R. Pöttgen<sup>2</sup>, V. Zaremba<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

<sup>2</sup> *Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Münster,  
Corrensstraße, 30, D-48149 Münster, Germany  
e-mail: galka\_n@franko.lviv.ua*

The interaction of the components in the Yb<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ni<sub>4</sub>In system at 770 K was investigated using the X-ray diffraction and by energy dispersive X-ray analysis in full concentration range. The formation of continuous solid solutions Yb<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ni<sub>4</sub>In (0 ≤ x ≤ 1) with the MgCu<sub>4</sub>Sn structure type was observed.

The crystal structure of the YbNi<sub>4</sub>In (MgCu<sub>4</sub>Sn-type structure, space group  $F\bar{4}3m$ ,  $a = 0.69960(6)$  nm,  $wR2 = 0.0326$ , 136 reflections  $hkl$ ) compound was studied using the single crystal method.

The character of change of the cell parameters in the studied and related systems was briefly discussed.

*Key words:* Indium, solid solution, powder data, single crystal, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2016

Прийнята до друку 04.01.2017