

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

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СТАБІЛІЗОВАНОЇ ГАЛІЄМ ФАЗИ ЛАВЕСА $Zr_{1-x}Ga_xRu_2$ ($x = 0,18$)

В. Бабіжецький¹, О. М'якуш², Б. Шаталов¹, Б. Котур^{1*}

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

²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Чупринки, 105, 7900 Львів, Україна

Нову тернарну фазу $Zr_{1-x}Ga_xRu_2$ ($x = 0,18$) синтезовано методом електродугової плавки з подальшим відпалом при 870 К упродовж 1400 год. За допомогою X-променевого дифракційного дослідження повнопрофільним методом Рітвельда порошку та енергодисперсійної X-променевої спектроскопії зразка $Zr_{36}Ru_{58}Ga_6$ вивчено кристалічну структуру $Zr_{1-x}Ga_xRu_2$ ($x = 0,18$). Галід кристалізується у структурному типі фази Лавеса $MgZn_2$, просторова група $P6_3/mmc$, періоди елементарної комірки $a = 5,1399(1)$, $c = 8,4888(2)$ Å. Атоми галію заміщують більші за розмірами атоми цирконію у положенні 4f, утворюючи з ними статистичну суміш складу $M = 0,82 \text{ Zr} + 0,18 \text{ Ga}$. Атоми рутенію займають у структурі положення 2a та 6h. Ймовірно, незначне легування галієм (6 ат. %) високотемпературної бінарної сполуки $ZrRu_2$ зі структурою $MgZn_2$ (інтервал існування 2098–1558 К) приводить до її стабілізації за нижчих температур з утворенням фази $Zr_{1-x}Ga_xRu_2$ ($x = 0,18$). Уточнено межі твердого розчину $RuGa_{1-x}Zr_x$: СТ CsCl, ПГ $Pm-3m$, $0 \leq x \leq 0,50$; $a = 3,0101(1) - 3,2264(2)$ Å.

Ключові слова: інтерметалічні сполуки, кристалічна структура, цирконій, рутеній, галій.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6601.024>

1. Вступ

Рутеній та його сполуки з цирконієм за низьких температур переходять у надпровідний стан: $T_C(Ru) = 0,49 \text{ K}$, $T_C(ZrRu) = 3,0 \text{ K}$, $T_C(ZrRu_2) = 1,84 \text{ K}$ [1–3]. Тернарні сплави і сполуки, які б містили Zr, Ru та інший надпровідник, наприклад, Ga, що характеризується температурами Кюрі $T_C(\alpha Ga) = 0,9 \text{ K}$; $T_C(\beta Ga) = 6 \text{ K}$ [4], також можуть бути перспективними для пошуку нових матеріалів з надпровідними властивостями.

У літературі є відомості про існування тернарних сполук $ZrRu_xGa_{2-x}$ ($0,60 < x < 0,96$) (структурний тип (СТ) $MgZn_2$, просторова група (ПГ) $P6_3/mmc$, $a = 5,2475(5) - 5,2557(1)$, $c = 8,3923(7) - 8,2854(1)$ Å [5]; $Zr_6Ru_xGa_{23-x}$ ($6,41 < x < 9,89$) (СТ Th_6Mn_{23} , ПГ $Fm-3m$, $a = 12,4627(1) - 12,5148(1)$ Å [6, 7] та твердих розчинів на основі бінарних сполук $RuGa$ та $ZrRu$ зі структурою типу CsCl (ПГ $Pm-3m$) [8]. Крім того, ми виявили [8] в окремих фазах нехарактерне взаємозаміщення атомів цирконію (металічний атомний радіус $r_{Zr} = 1,60$ Å) та галію ($r_{Ga} = 1,35$ Å), які суттєво відрізняються своїми розмірами [9]. Зокрема, бінарна сполука $RuGa$ розчиняє близько 20 ат. % Zr,

утворюючи твердий розчин $\text{RuGa}_{1-x}\text{Zr}_x$ ($0 \leq x \leq 0,40$): СТ CsCl, ПГ $Pm-3m$, $a = 3,0101(1) - 3,16855(8)$ Å, а розчинність Ga в інтерметаліді ZrRu досягає 13 ат. %: $\text{Zr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ru}$ ($0 \leq x \leq 0,26$), СТ CsCl, ПГ $Pm-3m$, $a = 3,2530(1) - 3,19559(9)$ Å.

Згідно з діаграмою стану [10, 11] у системі Zr–Ru існують дві сполуки: ZrRu (СТ CsCl, ПГ $Pm-3m$) і ZrRu_2 (СТ MgZn_2 , ПГ $P6_3/mmc$), які мають невеликі області гомогенності до 3 та 5 ат. % Zr/Ru, відповідно. Сполука ZrRu_2 існує в обмеженому температурному інтервалі від 2098 до 1558 К. Під час дослідження потрібних сплавів системи Zr–Ru–Ga, гомогенізованих при 870 К, в області, що прилягає до сполуки ZrRu_2 , ми виявили нову сполуку $\text{Zr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ru}_2$ ($x = 0,18$), яка є у рівновазі з твердими розчинами $\text{Zr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ru}$ ($0 \leq x \leq 0,26$), $\text{RuGa}_{1-x}\text{Zr}_x$ ($0 \leq x \leq 0,50$) та Ru. У цій праці наведено результати вивчення її кристалічної структури.

2. Матеріали та методика експерименту

Зразки для дослідження готували шляхом сплавлення шихти із компактних металів високої чистоти – цирконію (99,99 мас. % Zr), рутенію (99,95 мас. % Ru) та галію (99,99 мас. % Ga) в електродуговій печі на мідному, охолоджуваному водою поді з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Для гомогенізації сплавів їх відпалювали у запаяних під вакуумом кварцових ампулах за температури 870 К протягом 1400 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 (Fe $K\alpha$ -випромінювання) та STOE STADI P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання). Кристалічну структуру фаз уточнювали методом порошку з використанням пакетів програм WinCSD [12] та FullProf [13].

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 Instruments Aztec ONE X-Max^N20. Точність вимірювань ЕДХС аналізу становить 1 ат. % визначуваного елемента.

3. Результати досліджень та їх обговорення

ЕДХС аналіз та аналіз X-променевих дифракційних даних зразка складу $\text{Zr}_{36}\text{Ru}_{58}\text{Ga}_6$ засвідчив наявність трьох фаз (рис. 1, 2). Деталі уточнення дифрактограми зразка $\text{Zr}_{36}\text{Ru}_{58}\text{Ga}_6$ (рис. 2) наведено в табл. 1. Координати атомів та їхні ізотропні теплові параметри зміщення подано у табл. 2, міжатомні віддалі та координаційні числа атомів – у табл. 3. Варто зазначити, що фазовий склад сполук $\text{RuGa}_{1-x}\text{Zr}_x$ ($x = 0,50$), $\text{Zr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ru}_2$ ($x = 0,18$), $\text{Zr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ru}$ ($x = 0,06$) визначено методом ЕДХС (рис. 1) і підтверджено розрахунком їхніх кристалічних структур методом порошку.

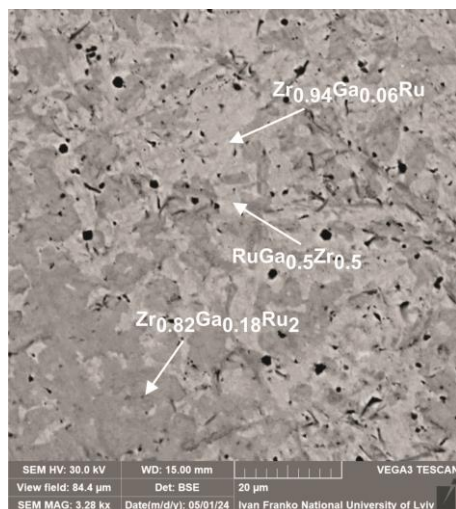


Рис. 1. Мікроструктура сплаву $Zr_{36}Ru_{58}Ga_6$
та результати ЕДХС аналізу його фазових складових
Fig. 1. Microstructure of alloy $Zr_{36}Ru_{58}Ga_6$
and the results of EDXS analysis of the detected phases

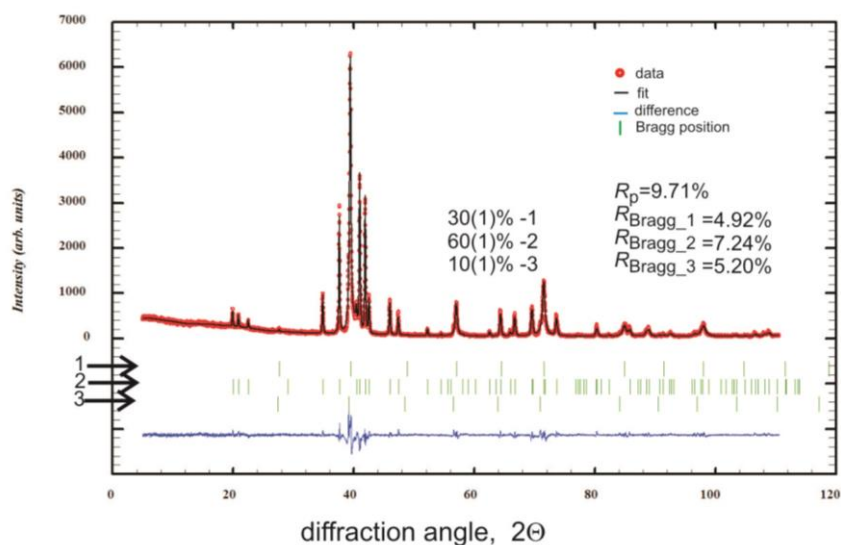


Рис. 2. Експериментальна (кружечки), теоретична (суцільна лінія) та різниця (внизу) дифрактограми трифазного зразка складу $Zr_{36}Ru_{58}Ga_6$. Уточнені положення піків hkl фаз наведено вертикальними лініями: 1 – $RuGa_{1-x}Zr_x$ ($x = 0,50$); 2 – $Zr_{1-x}Ga_xRu_2$ ($x = 0,18$); 3 – $Zr_{1-x}Ga_xRu$ ($x = 0,06$)

Fig. 2. Experimental (dots), calculated (solid line) and differential (bottom line) XRD profiles for alloy $Zr_{36}Ru_{58}Ga_6$. Refined positions of reflexions hkl of phases are indicated by vertical lines: 1 – $RuGa_{1-x}Zr_x$ ($x = 0,50$); 2 – $Zr_{1-x}Ga_xRu_2$ ($x = 0,18$); 3 – $Zr_{1-x}Ga_xRu$ ($x = 0,06$)

Деталі уточнення дифрактограм зразка складу $Zr_{36}Ru_{58}Ga_6$

Table 1

Characteristics of refinement of XRD profile of the sample $Zr_{36}Ru_{58}Ga_6$

Склад фаз	$Zr_{0,82}Ga_{0,18}Ru_2$	$RuGa_{0,5}Zr_{0,5}$	$Zr_{0,94}Ga_{0,06}Ru$
Вміст фази у зразку, %	60	30	10
Символ Пірсона; Z	$hP12$; 4	$cP2$; 1	$cP2$; 1
Просторова група	$P6_3/mmc$ (№ 194)	$Pm-3m$ (№ 221)	$Pm-3m$ (№ 221)
Структурний тип	$MgZn_2$	$CsCl$	$CsCl$
Параметри елементарної комірки:			
a , Å	5,1399(1)	3,2264(2)	3,2493(6)
c , Å	8,4888(2)		
V , Å ³	194,220(2)	33,5857(2)	34,3059(2)
Обчислена густина, г/см ³	8,968	9,394	8,752
Випромінювання; довжина хвилі, Å	$CuK\alpha_1$; 1,54056		
$2\theta_{max}$; $\sin\theta/\lambda_{max}$	110,58; 0,5336		
Крок детектора 2θ (град); час зйомки (с)	0,015; 350		
Кількість уточнюваних параметрів	8	2	2
Фактори розбіжності (%): $R_{B(I)}$; R_F	7,24; 9,71	4,92; 9,71	5,20; 9,71

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі $Zr_{1-x}Ga_xRu_2$ ($x = 0,18$)

Table 2

Coordinates and isotropic shifts of atoms in the structure of $Zr_{1-x}Ga_xRu_2$ ($x = 0.18$)

Атом	ПСТ	x	y	z	B_{iso}
M^*	$4f$	1/3	2/3	0,5636(4)	1,05(1)
Ru1	$2a$	0	0	0	1,00(1)
Ru2	$6h$	0,1697(5)	0,3397(5)	1/4	1,40(1)

* Статистична суміш $0,82Zr + 0,18Ga$.

У структурі $Zr_{1-x}Ga_xRu_2$ ($x = 0,18$) атоми галію заміщують більші за розмірами атоми цирконію, утворюючи з ними статистичну суміш складу $M = 0,82Zr + 0,18Ga$. Подібне взаємозаміщення атомів Zr/Ga відбувається і в структурі протяжного твердого розчину $RuGa_{1-x}Zr_x$ ($0 \leq x \leq 0,50$) на основі сполуки $RuGa$ зі структурою типу $CsCl$ [8]. Уточнення протяжності твердого розчину у цій праці виявило, що вміст цирконію у ньому становить 25 ат. %, а граничний склад $RuGa_{0,5}Zr_{0,5}$ має період комірки $a = 3,2264(2)$ Å (табл. 1). Для порівняння, для складу $RuGa_{0,6}Zr_{0,4}$, за результатами дослідження [8], параметр елементарної комірки $a = 3,1685$ Å. Натомість у структурі тернарної сполуки $ZrRu_xGa_{2-x}$ ($0,60 < x < 0,96$) зі структурою

фази Лавеса типу MgZn_2 та значно вищим вмістом галію статистична суміш близьких за розміром атомів Ru/Ga утворюється у положеннях $2a$ та $6h$ [5]. Ця сполука, на відміну від дослідженої $\text{Zr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ru}_2$ ($x = 0,18$), має обмежену область гомогенності від 34,6 до 46,6 ат. % Ga.

Таблиця 3

Міжатомні віддалі (δ та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $\text{Zr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ru}_2$ ($x = 0,18$)

Table 3

Interatomic distances (δ and coordination numbers (CN) of atoms in the structure of $\text{Zr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ru}_2$ ($x = 0,18$)

Атоми	δ , нм	КЧ	Атоми	δ , нм	КЧ
M	– 3Ru2	16	Ru1	– 2Ru1	12
	– 3Ru1			– 2Ru2	
	– 6Ru2			– 2Ru1	
	– 3M			– 2M	
	– M			– 4M	
Ru2	– 6Ru1	12			
	– 6M				

Елементарну комірку галіду $\text{Zr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ru}_2$ ($x = 0,18$) та координаційні поліедри (КМ) атомів зображено на рис. 3. Координаційний поліедр (КП) атомів M – шістнадцятивершинник складу $M@M_4\text{Ru}_{12}$. Координаційне число обох положень атомів рутенію дорівнює 12, а КП – ікосаедри $\text{Ru1}@M_6\text{Ru}_6$ та $\text{Ru2}@M_6\text{Ru}_6$ однакового складу, проте різної симетрії – тригональної та ромбічної, відповідно. Міжатомні віддалі Ru–Ru зі значеннями від 2,533 до 2,605 Å (табл. 3) є проміжними між сумою ковалентних ($2 \times 1,25 = 2,50$ Å) та металічних ($2 \times 1,325 = 2,65$ Å) радіусів атомів рутенію. На відміну від Ru–Ru міжатомні віддалі M–Ru у структурі є більшими за суму металічних радіусів цирконію та рутенію ($1,60 + 1,325 = 2,925$ Å).

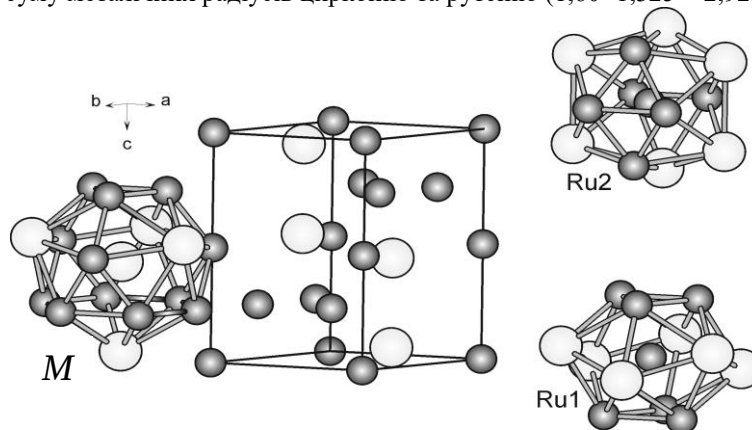


Рис. 3. Кристалічна структура сполуки $\text{Zr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ru}_2$ ($x = 0,18$) та координаційні поліедри атомів
Fig. 3. Crystal structure of $\text{Zr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Ru}_2$ ($x = 0,18$) and coordination polyhedra of atoms

Отримані результати свідчать про те, що, ймовірно, незначне легування галієм (6 ат. %) високотемпературної бінарної сполуки $ZrRu_2$ зі структурою типу $MgZn_2$, яка існує в обмеженому температурному інтервалі від 2098 до 1558 К [10, 11], стабілізує її до нижчих температур з утворенням фази $Zr_{1-x}Ga_xRu_2$ ($x = 0,18$). Можливо також, що фаза $Zr_{1-x}Ga_xRu_2$ ($x = 0,18$) є стабілізованою галієм частиною твердого розчину галію у бінарній сполуці $ZrRu_2$. Це припущення потребує додаткового вивчення зразків у області температур від 870 К до температур інтервалу існування $ZrRu_2$.

Структури фаз Лавеса, гексагональна $MgNi_2$ (C14), кубічна $MgCu_2$ (C15) і гексагональна $MgNi_2$ з подвоєним періодом ґратки c порівняно з C14 (C36) часто трапляються серед бінарних і тернарних інтерметалічних сполук RM_2 , $R(M,M')_2$ і $(R,M')M_2$ (R = рідкісноземельний елемент, Zr, Hf; M, M' = d -, p -елемент) [14]. Фактори, що визначають структурну стабільність цієї групи сполук, уже давно викликають інтерес учених. Зокрема, значну увагу приділено впливу легування третім компонентом на стабілізацію бінарних фаз Лавеса [15–17]. У літературі йшлося про такі морфотропні ряди бінарних та тернарних фаз Лавеса: C15 $\rightarrow$ C14 (приклади: $HfV_2 \rightarrow Hf(V,Nb)_2$ [16], $ScM_2 \rightarrow ScM_{1,5-x}Si_{0,5+x}$ ($M = Co, Ni$) [18]), C15 $\rightarrow$ C36 ($ZrCo_2 \rightarrow Zr_{0,4}Mn_{0,6}Co_2$ [16]), C14 $\rightarrow$ C15 ($MgZn_2 \rightarrow Mg(Zn,Co)_2$ [16]), C14 $\rightarrow$ C36 $\rightarrow$ C15 ($MgZn_2 \rightarrow Mg(Zn,Ag)_2 \rightarrow Mg(Zn,Ag)_2$ [16]), C14 $\rightarrow$ C15 $\rightarrow$ C14 ($ScFe_2 \rightarrow Sc(Fe,Si)_2 \rightarrow ScFe_{1,5-x}Si_{0,5+x}$ [18]). За систематичного дослідження системи Y–Zr–Ni [19, 20] виявлено ще один морфотропний ряд фаз Лавеса між бінарним інтерметалідом $Y_{0,95}Ni_2$ [21] (структурний тип $TmNi_2$ – дефектна надструктура до типу $MgCu_2$ з подвоєним параметром ґратки a та впорядкованими вакансіями в R -підґратці [22]), що позначається як C15', і тернарною сполукою $Y_xZr_{1-x}Ni_2$ ($0,12 \leq x \leq 0,20$; СТ $MgCu_2$) [19]. Подібні морфотропні ряди C15' $\rightarrow$ C15 трапляються і в потрійних системах Y–Ni–Cu та Y–Ni–Fe [23, 24].

Як було зазначено, у системі Zr–Ru–Ga, крім дослідженої фази $Zr_{1-x}Ga_xRu_2$ ($x = 0,18$), утворюється ще одна тернарна сполука зі структурою типу $MgZn_2$ – $ZrRu_xGa_{2-x}$ ($0,60 < x < 0,96$) [5]. Однак ці дві фази не є в рівновазі одна з одною і не утворюють у потрійній системі морфотропного ряду. У системі Ho–Ru–Ga також існують дві сполуки з фазами Лавеса типу C14: $HoRu_xGa_{2-x}$ ($0,50 < x < 0,84$) та $HoRuGa$ [25]. Сплави в околі цих фаз характеризуються майже постійним, незалежним від температури електроопором і можуть використовуватись як резистивні матеріали [26]. Враховуючи подібність між системами P3M–Ru–Ga та Zr–Ru–Ga, можна припустити, що фази Лавеса в системі Zr–Ru–Ga також матимуть цікаві електричні та надпровідні властивості.

4. Висновки

Нову тернарну фазу $Zr_{1-x}Ga_xRu_2$ ($x = 0,18$) синтезовано методом електродугової плавки вихідних компонентів з подальшим відпалом зразка при 870 К упродовж 1400 год. За допомогою X-променевого дифракційного дослідження (повнопрофільний метод Рітвельда) порошку та ЕДХ спектроскопії зразка $Zr_{36}Ru_{58}Ga_6$ вивчено кристалічну структуру $Zr_{1-x}Ga_xRu_2$ ($x = 0,18$): структурний тип $MgZn_2$, просторова група $P6_3/mmc$, $a = 5,1399(1)$, $c = 8,4888(2)$ Å. Атоми галію та цирконію утворюють статистичну суміш складу $M = 0,82Zr + 0,18Ga$ у положенні $4f$, а атоми рутенію займають положення $2a$ та $6h$. Ймовірно, незначне легування галієм (6 ат. %) високотемпературної бінарної сполуки $ZrRu_2$ (температурний інтервал

існування 2098–1558 К, структурний тип MgZn_2) приводить до її стабілізації за нижчих температур. Уточнено межі твердого розчину $\text{RuGa}_{1-x}\text{Zr}_x$: СТ CsCl , ПГ $Pm\text{-}3m$, $0 \leq x \leq 0,50$; $a = 3,0101(1)\text{--}3,2264(2)$ Å.

1. Raub Ch. J. Superconductivity of the platinum metals and their alloys // Mater. Res. 1984. Vol. 5, Iss. 3. P. 129–136. DOI: [https://doi.org/10.1016/0261-3069\(84\)90081-5](https://doi.org/10.1016/0261-3069(84)90081-5).
2. Matthias B. T., Kompton V. B., Corenzwit E. Some new superconducting compounds // J. Phys. Chem. Solids. 1961. Vol. 19. P. 130–133. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90066-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90066-X).
3. Antonov V. E., Bokhenkov E. L., Latynin A. I., Rashupkin V.I., Dorner B., Baier M., Wagner F. E. Crystal structure and superconductivity of high pressure hydrides and deuterides of HfRu and ZrRu compounds // J. Alloys Compd. 1994. Vol. 209. P. 291–297. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)91116-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)91116-9).
4. Quan Yu., Hirschfeld P. J., Hennig R. G. First-principles study of superconductivity in α and β gallium // Phys. Rev. B. 2021. Vol. 104.075117. DOI: [10.1103/PhysRevB.104.075117](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.075117).
5. Myakush O., Fedorchuk A., Mokra I., Myakush O. Crystal structure of compound $\text{ZrRu}_x\text{Ga}_{2-x}$ ($0,60 < x < 0,96$) // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2006. Iss. 47. P. 36–40 (in Ukrainian).
6. Myakush O. Ya., Mokra I., Fedorchuk A., Myakush O. R. Crystal structure of compound $\text{Zr}_6(\text{M,Ga})_{23}$ // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2007. Iss. 48. P. 67–71 (in Ukrainian).
7. Markiv V. Ya., Storozhenko A. I. New ternary compounds with the $\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$ 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. Myakush O., Babizhetskyy V., Shatalov B., Kotur B. Phases with the structure of CsCl in the system $\text{Zr}\text{--}\text{Ru}\text{--}\text{Ga}$ // Proc. III Internat. Sci. Confer. “Actual problems of chemistry, material science and ecology”. Lutsk, Ukraine, 1–3 June, 2023. P. 99–101 (in Ukrainian).
9. Holleman A. F., Wiberg E., Wiberg N. Lehrbuch der anorganischen Chemie. Walterde Gruyter: Berlin–New York, 1995. P. 1838–1840.
10. Raub E., Röschele E. Die Legierungen des Rutheniums mit Titan und Zirkonium // Int. J. Mater. Res. 1963. Vol. 54, No. 8. P. 455–462. DOI: <https://doi.org/10.1515/ijmr-1963-540805>.
11. Okamoto H. Desk Handbook: Phase diagrams for Binary Alloys. Materials Park, OH: American Society for Metals. 2000. 828 p.
12. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. 2014. Vol. 47. 803–805. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>.
13. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF – a program for Rietveld, profile matching and integrated intensities refinement of X-ray and/or neutron data, Laboratoire Léon Brillouin: CEA-Saclay. France, 2000.
14. Villars P., Calvert L. D. Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Ohio: ASM. Metals Park, 1991. Vol. 1–4. 5366 p.

15. Stein F., Palm M., Sauthoff G. Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability // *Intermetallics*. 2004. Vol. 12. P. 713–720. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.02.010>.
16. Stein F., Palm M., Sauthoff G. Structure and stability of Laves phases part II. Structure type variations in binary and ternary systems // *Intermetallics*. 2005. Vol. 13. P. 1056–1074. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.11.001>.
17. Ormeci A., Simon A., Grin Yu. Structural topology and chemical bonding in Laves phases // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 4. P. 8997–9001. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201001534>.
18. Kotur B. Ya., Gratz E. Scandium alloy systems and intermetallics. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths*. Eds. K. A. Gschneidner, Jr. and L.-R. Eyring. Vol. 27, Ch. 175. 1999. Amsterdam: Elsevier Science B. V. P. 339–533. DOI: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168127399270067>.
19. Babizhetskyy V., Myakush O., Kotur B., Simon A. X-ray investigation of the Y–Zr–Ni system at 870 K // *Intermetallics*. 2013. Vol. 38. P. 44–48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.02.017>.
20. Babizhetskyy V., Myakush O., Levytskyy V., Köhler J., Simon A., Michor H., Kotur B. Homogeneity ranges and physical properties of ternary Laves phases $R_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_2$ $R = \text{Gd–Lu}$ // *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 661. P. 490–494. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.136>.
21. Latroche M., Paul–Boncour V., Percheron–Guégan A., Achard J. C. Deviations from the C15 type structure in RNi_2 compounds ($R = \text{Y, Ce}$) // *Europ. J. Solid State Inorg. Chem.* 1991. Vol. 28. P. 597–600.
22. Deutz A. F., Helmholtz R. B., Moleman A. C., de Mooij D. B., K. H. J. Buschow. Superstructure in the intermetallic compound TmNi_2 // *J. Less–Common Met.* 1989. Vol. 153. P. 259–266. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90120-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90120-3).
23. Kotur B., Myakush O., Michor H., Bauer E. Influence of doping elements (Y and Fe) on crystal structure and electrical resistivity of the RNi_2 ($R = \text{Gd, Er}$) compounds // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 499. P. 135–139. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.187>.
24. Myakush O., Babizhetskyy V., Myronenko P., Michor H., Bauer E., Kotur B. Influence of doping elements (Cu and Fe) on the crystal structure and electrical resistivity of YNi_3 and $\text{Y}_{0.95}\text{Ni}_2$ // *Chem. Met. Alloys*. 2011. Vol. 4. P. 152–159.
25. Myakush O., Fedorchuk A. Crystal structure and electrical properties of compound HoRuGa // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2004. Iss. 44. P. 62–66 (in Ukrainian).
26. Patent (Ukraine) No. 17714 A. Resistive alloy on base of gallium / Fedorchuk A. O., Myakush O. R. (Ivan Franko State University of Lviv, Ukraine). No 95073216. Stated 10.07.95; publ. 20.05.97.

**THE CRYSTAL STRUCTURE OF STABILIZED BY GALLIUM
LAVES PHASE $Zr_{1-x}Ga_xRu_2$ ($x = 0.18$)****V. Babizhetskyy¹, O. Myakush², B. Shatalov¹, B. Kotur^{1*}**¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine***e-mail: bohdan.kotur@lnu.edu.ua;*²*National University of Forest and Wood Technology of Ukraine,
Chuprynky Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine*

The new ternary phase $Zr_{1-x}Ga_xRu_2$ ($x = 0.18$) was synthesized by arc melting the components followed by annealing at 870 K for 1400 h. Its crystal structure was studied by the X-ray diffraction (full-profile Rietveld mode) and energy-dispersive X-ray spectroscopy of the $Zr_{36}Ru_{58}Ga_6$ sample: structure type $MgZn_2$, space group $P6_3/mmc$, $a = 5.1399(1)$, $c = 8.4888(2)$ Å. Gallium atoms replace larger zirconium atoms in the $4f$ position, forming a statistical mixture of composition $M = 0.82Zr + 0.18Ga$. Ruthenium atoms occupy positions $2a$ and $6h$ in the structure. Ru–Ru distances with the values from 2.533 to 2.605 Å are intermediate between the sum of covalent ($2 \times 1.25 = 2.50$ Å) and metallic ($2 \times 1.325 = 2.65$ Å) radii of ruthenium atoms. M –Ru distances in the structure are larger than the sum of the metallic radii of zirconium and ruthenium ($1.60 + 1.325 = 2.925$ Å). Probably, a slight gallium doping (6 at. %) of the HT binary compound $ZrRu_2$ with the $MgZn_2$ -type structure (existence temperature interval 2098–1558 K) leads to its stabilization at lower temperatures with the formation of the $Zr_{1-x}Ga_xRu_2$ ($x = 0.18$) phase. The limits of the neighbor $RuGa_{1-x}Zr_x$ solid solution were refined: CsCl-type structure, space group $Pm-3m$, $0 \leq x \leq 0.50$; $a = 3.0101(1) - 3.2264(2)$ Å.

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

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2024

Прийнята до друку 21.01.2025