

УДК 546.682:548.734:669.18

СИСТЕМИ $GdTIn_{1-x}M_x$ ($T = Ni, Cu; M = Al, Ga; 0 < x < 1$)

М. Горяча, Л. Зінько, Г. Ничипорук, Р. Серкіз, В. Заремба

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: galka_n@franko.lviv.ua

Взаємодію компонентів у системах $GdNiIn_{1-x}Al_x$, $GdCuIn_{1-x}Al_x$, та $GdNiIn_{1-x}Ga_x$ вивчено методами рентгенівського фазового та, частково, локального рентгеноспектрального аналізів при 870 К у повному концентраційному інтервалі. Визначено межі розчинності p -елементів у вихідних сполуках, типи твердих розчинів, кристалічну структуру фаз та уточнено значення параметрів елементарної комірки для них:

$GdNiIn_{1-0}Al_{0-1}$ (СТ ZrNiAl): $a = 0,7453(1) - 0,7015(1)$, $c = 0,3836(1) - 0,3912(1)$ нм

$GdCuIn_{1-0}Al_{0-1}$ (СТ ZrNiAl): $a = 0,7467(1) - 0,7070(1)$, $c = 0,3983(1) - 0,4083(1)$ нм

$GdNiIn_{1-0,4}Ga_{0-0,6}$ (СТ ZrNiAl): $a = 0,7463(1) - 0,7282(1)$, $c = 0,3836(1) - 0,3787(1)$ нм

$GdNiIn_{0,1-0}Ga_{0,9-1,0}$ (СТ HoNiGa): $a = 0,6937(1) - 0,6933(1)$, $b = 0,4329(1) - 0,4322(1)$,
 $c = 0,7418(1) - 0,7365(1)$ нм.

Кристалічну структуру сполуки $GdCuIn_{0,29}Al_{0,71}$ досліджено методом порошку (СТ ZrNiAl, ПГ $P\bar{6}2m$, $a = 0,71451(2)$ нм, $c = 0,40783(2)$ нм, $R_{Bragg} = 0,059$, $R_F = 0,066$).

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

Сполуки еквіатомного складу утворюються у переважній більшості систем $P3M-TX$ ($T = Ni, Cu, X = p$ -елемент III групи). Кристалічні структури таких сполук з Алюмінієм та Індієм належать до гексагонального типу ZrNiAl [1, 2], тоді як аналогічні фази з галієм кристалізуються в ромбічній сингонії (структурні типи KHg_2 та HoNiGa) [3, 4]. Ці сполуки мають цікаві магнітні та транспортні властивості в широкому діапазоні температур [5]. Магнітні моменти сполук $RECuIn$ ($RE = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) впорядковуються антиферомагнітно [6]. Сполука GdNiAl характеризується складною магнітною структурою з трьома переходами (феромагнітним упорядкуванням при 60 К і двома антиферомагнітними при 31 і 14 К) [7, 8]. Антиферомагнітний тип впорядкування при 23 К простежується також у GdCuAl [8]. Цікаві магнітокалоричні властивості демонструють сполуки GdNiIn та GdNiGa [9].

Мета нашої праці – дослідити взаємодію компонентів у системах $GdTIn_{1-x}Al_x$ ($T = Ni, Cu$) та $GdNiIn_{1-x}Ga_x$ у повному концентраційному інтервалі при 870 К на предмет взаємного заміщення p -елементів та вплив такого заміщення на тип розчинності та кристалічну структуру фазових складових.

Синтез зразків проведено сплавленням шихти металів високої чистоти (всі до 0,998 мас. частки основного компонента) в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. В подальшому одержані зразки піддано гомогенізуючому відпалу у вакуумованих кварцових ампулах при 870 К протягом одного місяця. Сплави як литі, так і відпалені стійкі до дії атмосферного середовища протягом тривалого часу.

Масиви дифракційних даних отримано з використанням порошкових дифрактометрів ДРОН–2.0М (Fe $K\alpha_1$ -випромінювання) та STOE Stadi P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання). Для окремих сплавів проведено мікроструктурний аналіз шліфів на скануючому електронному мікроскопі РЕММА–102–02. Фазовий аналіз та структурні розрахунки виконані з використанням програм Powder Cell [10], STOE WinXPOW [11] та FullProf [12].

Унаслідок фазового аналізу зразків досліджених систем визначено необмежену розчинність Алюмінію в сполуках GdNiIn і GdCuIn, обмежену розчинність галію у сполуці GdNiIn, а також незначну розчинність індію у сполуці GdNiGa (табл. 1).

Таблиця 1

Протяжність та параметри елементарної комірки твердих розчинів у системах $GdTi_{1-x}Al_x$ ($T = Ni, Cu$) та $GdNiIn_{1-x}Ga_x$

Протяжність твердого розчину	Структурний тип	Параметри елементарної комірки			
		a , нм	b , нм	c , нм	V , нм ³
GdNiIn _{1,0-0} Al _{0-1,0}	ZrNiAl	0,7453(1) – 0,7015(1)	–	0,3836(1) – 0,3912(1)	0,1845(1) – 0,1667(1)
GdCuIn _{1,0-0} Al _{0-1,0}	ZrNiAl	0,7467(1) – 0,7070(1)	–	0,3983(1) – 0,4083(1)	0,1923(1) – 0,1759(1)
GdNiIn _{1-0,4} Ga _{0-0,6}	ZrNiAl	0,7463(1) – 0,7282(1)	–	0,3836(1) – 0,3787(1)	0,1850(1) – 0,1739(1)
GdNiIn _{0,1-0} Ga _{0,9-1,0}	HoNiGa	0,6937(1) – 0,6933(1)	0,4329(1) – 0,4322(1)	0,7418(1) – 0,7365(1)	0,2228(1) – 0,2207(1)

У системах $GdNiIn_{1-x}Al_x$ та $GdCuIn_{1-x}Al_x$ визначено існування неперервних твердих розчинів зі структурою типу ZrNiAl. Зразки системи з Нікелем у рівновазі з основною фазою містять незначні кількості фаз складу $GdNi_{5-x}Al_x$ зі структурами типів $CaCu_5$ або $YNiAl_4$ [13]. На рис. 1 подано дифрактограму сплаву складу $GdNiIn_{0,3}Al_{0,7}$, а на рис. 2 та в табл. 2 наведено результати локального рентгено-спектрального аналізу двох зразків цієї системи.

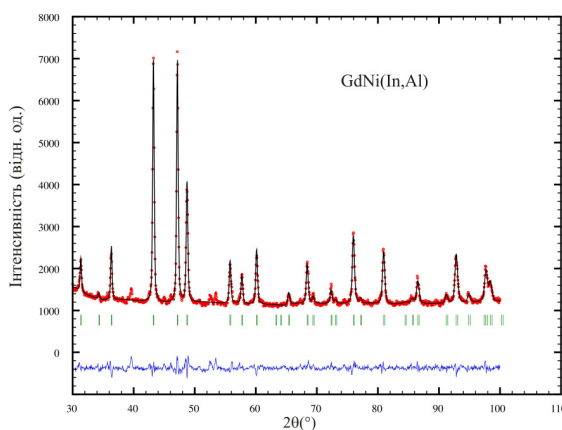


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (внизу) дифрактограми сплаву складу $GdNiIn_{0,3}Al_{0,7}$ (дифрактометр ДРОН–2.0М, Fe $K\alpha$ -випромінювання)

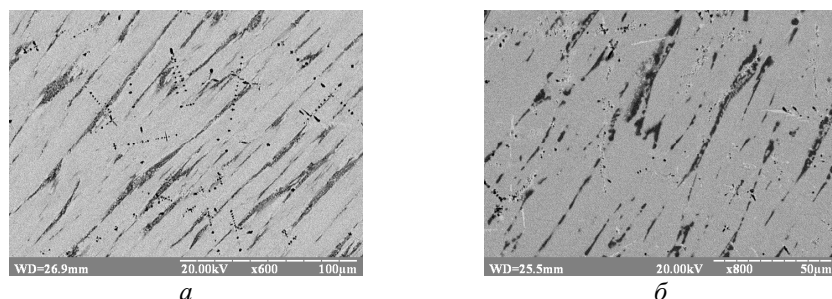


Рис. 2. Фотографії мікроструктур поверхонь шліфів сплавів:
 а – $GdNiIn_{0,7}Al_{0,3}$; б – $GdNiIn_{0,3}Al_{0,7}$
 (електронний мікроскоп РЕММА–102–02)

Таблиця 2

Хімічний аналіз фаз сплавів системи $GdNiIn_{1-x}Al_x$

$GdNiIn_{0,7}Al_{0,3}$	Загальний склад – $Gd_{0,33}Ni_{0,33}In_{0,23}Al_{0,11}$
	Сіра фаза – $Gd_{0,34}Ni_{0,30}In_{0,26}Al_{0,10}$
$GdNiIn_{0,3}Al_{0,7}$	Загальний склад – $Gd_{0,33}Ni_{0,33}In_{0,11}Al_{0,23}$
	Сіра фаза – $Gd_{0,34}Ni_{0,32}In_{0,10}Al_{0,24}$
	Чорна фаза – $Gd_{0,19}Ni_{0,47}In_{0,01}Al_{0,33}$

У системі $GdCuIn_{1-x}Al_x$ у рівновазі з основною фазою наявні домішкові фази зі структурами типів $MgCuAl_2$, Mo_2FeB_2 і Mn_2AlB_2 , що підтверджено даними локального рентгеноспектрального аналізу (рис. 3, 4; табл. 3) і добре узгоджується з результатами дослідження системи $Gd-Cu-In$ [14].

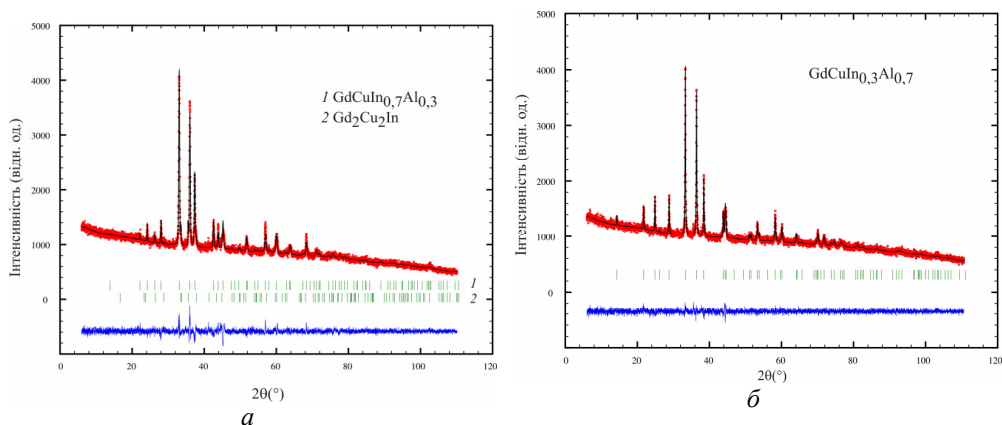


Рис. 3. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницєва (внизу) дифрактограми сплавів складів: а – $GdCuIn_{0,7}Al_{0,3}$; б – $GdCuIn_{0,3}Al_{0,7}$
 (дифрактометр STOE Stadi P, $CuK\alpha_1$ -випромінювання)

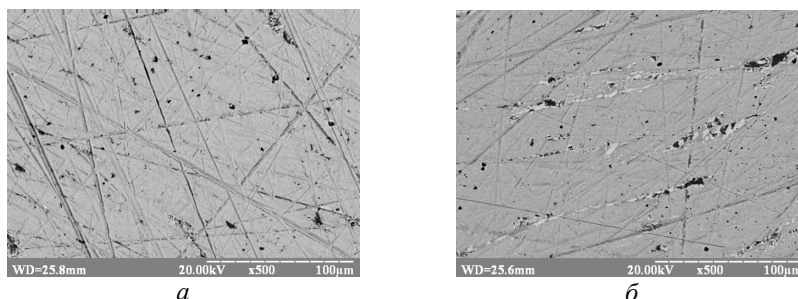


Рис. 4. Фотографії мікроструктур поверхонь шліфів сплавів:
а – $\text{GdCuIn}_{0,6}\text{Al}_{0,4}$; б – $\text{GdCuIn}_{0,4}\text{Al}_{0,6}$
(електронний мікроскоп РЕММА–102–02)

Таблиця 3

Хімічний аналіз фаз сплавів системи $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$

$\text{GdCuIn}_{0,6}\text{Al}_{0,4}$	Загальний склад – $\text{Gd}_{0,33}\text{Cu}_{0,33}\text{In}_{0,20}\text{Al}_{0,14}$
	Сіра фаза – $\text{Gd}_{0,35}\text{Cu}_{0,34}\text{In}_{0,19}\text{Al}_{0,12}$
$\text{GdCuIn}_{0,4}\text{Al}_{0,6}$	Загальний склад – $\text{Gd}_{0,33}\text{Cu}_{0,33}\text{In}_{0,14}\text{Al}_{0,20}$
	Сіра фаза – $\text{Gd}_{0,35}\text{Cu}_{0,31}\text{In}_{0,13}\text{Al}_{0,21}$
	Світла фаза – $\text{Gd}_{0,43}\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{0,16}\text{Al}_{0,02}$

Заміщення атомів індію атомами алюмінію у положенні 3g (структурний тип ZrNiAl , просторова група $P\bar{6}2m$) підтверджено результатами структурного уточнення масиву дифракційних даних, одержаних зі сплаву складу $\text{GdCuIn}_{0,3}\text{Al}_{0,7}$ (див. рис. 3, б). Уточнені параметри комірки фази $\text{GdCuIn}_{0,29}\text{Al}_{0,71}$ становлять: $a = 0,71451(2)$ нм, $c = 0,40783(2)$ нм, $R_{\text{Bragg}} = 0,059$, $R_{\text{F}} = 0,066$. Координати та параметри теплового зміщення атомів подано в табл. 4, а проекцію кристалічної структури сполуки $\text{GdCuIn}_{0,29}\text{Al}_{0,71}$ зображено на рис. 5.

Таблиця 4

Координати та параметри теплового зміщення атомів
у структурі сполуки $\text{GdCuIn}_{0,29}\text{Al}_{0,71}$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{iso}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Gd	3f	0,5867(3)	0	0	0,0097(16)
Cu1	2d	1/3	2/3	1/2	0,019(6)
Cu2	1a	0	0	0	0,013(5)
*M	3g	0,2454(13)	0	1/2	0,022(6)

*M = 0,71(1) Al + 0,29(1) In.

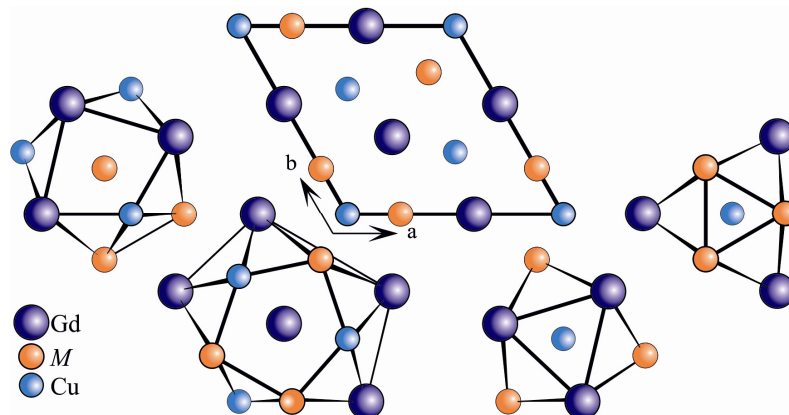


Рис. 5. Проекція кристалічної структури сполуки $GdCuIn_{0.29}Al_{0.71}$ на площину ab і КМ атомів

На відміну від алюмінію, галій обмежено розчиняється у сполуці $GdNiIn$ (до 15 ат. %) з утворенням твердого розчину заміщення складу $GdNiIn_{1-0.4}Ga_{0-0.6}$ зі структурою типу $ZrNiAl$. З іншого боку, індій також частково розчиняється у сполуці $GdNiGa$ (до 4 ат. %), формуючи твердий розчин заміщення складу $GdNiGa_{1-0.0.9}In_{0-0.1}$ (структурний тип $HoNiGa$, просторова група $Pnma$).

На рис. 6 зображено дифрактограми двох сплавів системи $GdNiIn_{1-x}Ga_x$, а на рис. 7 та у табл. 5 подано результати локального рентгеноспектрального аналізу окремих зразків цієї системи.

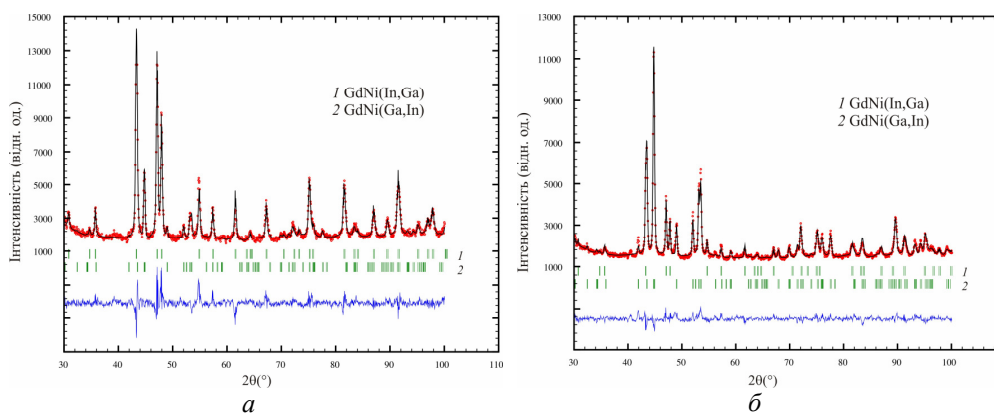


Рис. 6. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (внизу) дифрактограми сплавів складів: a – $GdNiIn_{0.4}Ga_{0.6}$; b – $GdNiIn_{0.2}Ga_{0.8}$ (дифрактометр ДРОН–2.0М, $Fe\ K\alpha$ -випромінювання)

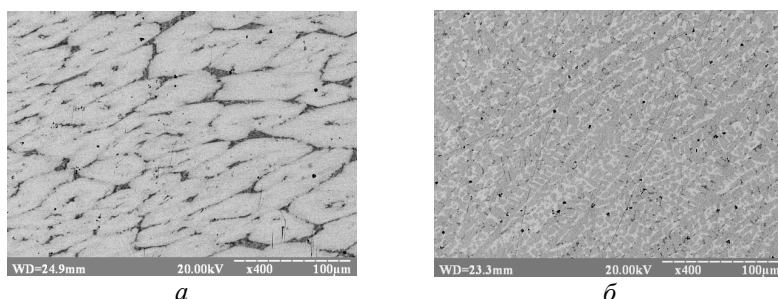


Рис. 7. Фотографії мікроструктур поверхонь шліфів сплавів:
а – $\text{GdNiIn}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}$; б – $\text{GdNiIn}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}$
(електронний мікроскоп РЕММА–102–02)

Таблиця 5

Хімічний аналіз фаз сплавів системи $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$

$\text{GdNiIn}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}$	Загальний склад – $\text{Gd}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{In}_{0,20}\text{Ga}_{0,14}$
	Сіра фаза – $\text{Gd}_{0,34}\text{Ni}_{0,31}\text{In}_{0,24}\text{Ga}_{0,11}$
	Темна фаза – $\text{Gd}_{0,31}\text{Ni}_{0,47}\text{In}_{0,03}\text{Ga}_{0,19}$
$\text{GdNiIn}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}$	Загальний склад – $\text{Gd}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{In}_{0,07}\text{Ga}_{0,27}$
	Світла фаза – $\text{Gd}_{0,34}\text{Ni}_{0,31}\text{In}_{0,17}\text{Ga}_{0,18}$
	Сіра фаза – $\text{Gd}_{0,34}\text{Ni}_{0,32}\text{In}_{0,04}\text{Ga}_{0,30}$

Як і очікували, з огляду на подібність електронної будови атомів індію і алюмінію та ізоструктурність вихідних сполук, у системах $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Al}_x$ і $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Al}_x$ утворюються необмежені тверді розчини, зміна параметрів елементарних комірок яких добре корелює з розмірами атомів In ($r_{\text{In}} = 0,163$ нм) і Al ($r_{\text{Al}} = 0,143$ нм) [15]. Зі збільшенням концентрації алюмінію відбувається зменшення періоду a та об'єму комірки V , а період c незначно зростає (рис. 8). Таку зміну параметрів можна пояснити особливістю структури типу ZrNiAl , де заміщення індію на алюміній відбувається в положенні $3g$ просторової групи $P\bar{6}2m$. Отримані результати добре узгоджуються з результатами дослідження системи $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ [16].

На протяжність та структуру твердих розчинів у системі $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$, головню, впливає тип структури вихідних сполук. Параметри елементарної комірки твердих розчинів цієї системи зменшуються зі збільшенням вмісту галію (рис. 9) і добре узгоджуються зі значенням розмірів атомів In та Ga ($r_{\text{In}} = 0,163$ нм, $r_{\text{Ga}} = 0,122$ нм) [15].

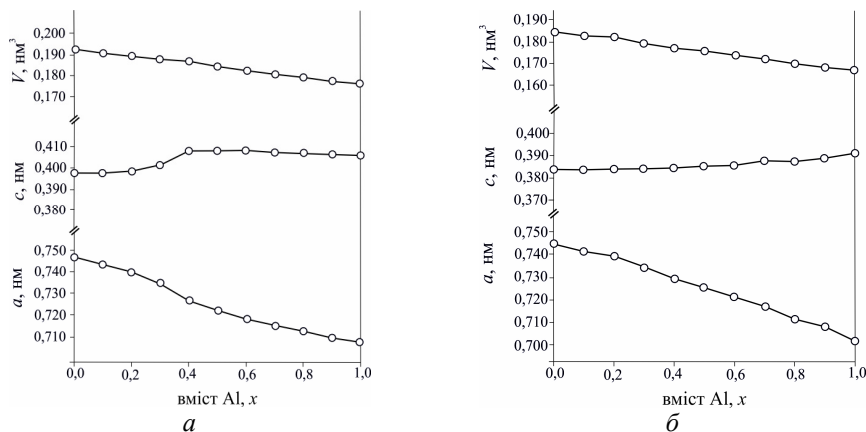


Рис. 8. Зміна параметрів елементарної комірки твердих розчинів: a – GdCuIn_{1-x}Al_x; b – GdNiIn_{1-x}Al_x

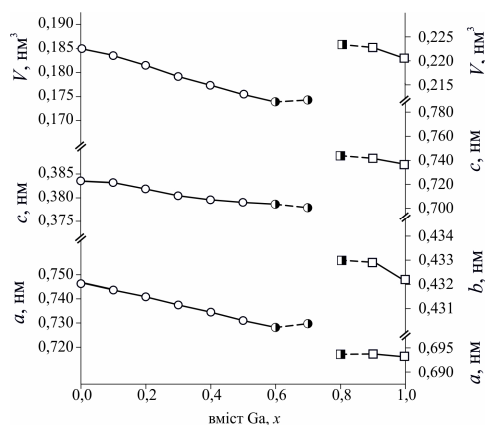


Рис. 9. Зміна параметрів елементарної комірки твердих розчинів системи GdNiIn_{1-x}Ga_x (○ – СТ ZrNiAl; □ – СТ HoNiGa)

Автори вдячні старшому науковому співробітнику П. Ю. Демченку (Міжфакультетська науково-навчальна лабораторія рентгеноструктурного аналізу ЛНУ ім. І. Франка) за допомогу в отриманні масивів дифракційних даних окремих зразків.

1. Oesterreicher H. Structural and magnetic studies on rare-earth compounds RNiAl and RCuAl // J. Less. Comm. Met. 1973. Vol. 30. P. 225–236.
2. 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.
3. Гринь Ю. Н., Гладышевский Р. Е. Галлиды: Справ. Изд. // М.: Металлургия, 1989.

4. Ярмолюк Я. П., Гринь Ю. М., Гладішевський С. І. Кристалічна структура сполук $RGaNi$ ($R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$) // Доп. АН УРСР. Сер. А. 1979. N 9. С. 771–775.
5. Gupta S., Suresh K. G. Review on magnetic and related properties of RTX compounds // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 618. P. 1–158.
6. Szytula A., Tyvanchuk Yu., Jaworska-Goląb T. et al. Magnetic properties of the $RCuIn$ ($R = Ce, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) and R_2CuIn_3 ($R = Ce, Gd, Tb, Dy$) compounds // Chem. Met. Alloys 2008. Vol. 1. P. 97–101.
7. Merlo F., Cirafici S., Canepa F. Structural anomaly in $GdNiAl$: a crystallographic, electric and magnetic investigation // J. Alloys Compd. 1998. Vol. 266. P. 22–25.
8. Jarosz J., Talik E., Mydlarz T. et al. Crystallographic, electronic structure and magnetic properties of the $GdTAl$; $T = Co, Ni$ and Cu ternary compounds // J. Magn. Magn. Mater. 2000. Vol. 208 P. 169–180.
9. Canepa F., Napoletano M., Palenzona A. et al. Magnetocaloric properties of $GdNiGa$ and $GdNiIn$ intermetallic compounds // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. Vol. 32. P. 2721–2725.
10. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
11. STOE WinXPOW. Version 1.2. STOE & CIE GmbH. Darmstadt, 2001.
12. Rodríguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
13. Рыхаль Р. М., Заречнюк О. С., Марыч О. И. Изотермическое сечение тройной системы $Gd-Ni-Al$ при $800^\circ C$ в области $0-33$ ат. % гадолиния // ДАН УССР. Сер. А. 1978. № 9. С. 854–855.
14. Бакар А. М., Калычак Я. М. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $Gd-Cu-In$ // Цветная металлургия. 1990. № 1. С. 99–102.
15. Emsley J. The Elements: 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1991. 251 p.
16. Panakhyd O., Nychporuk G., Serkiz R. et al. Investigation of the components interaction in the $CeNiIn_{1-x}Ga_x$ ($x = 0-1$) system // Coll. Abs. XX Int. Sem. Phys. Chem. Solids – Lviv, Ukraine, 12–15 September 2015. P. 119.

THE $GdTIn_{1-x}M_x$ ($T = Ni, Cu; M = Al, Ga; 0 < x < 1$) SYSTEMS

M. Horiacha, L. Zinko, G. Nychporuk, R. Serkiz, V. Zaremba

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: galka_n@franko.lviv.ua

Interaction of the components in $GdNiIn_{1-x}Al_x$, $GdCuIn_{1-x}Al_x$, and $GdNiIn_{1-x}Ga_x$ systems at 870 K was investigated by means of X-ray phase and partially local analysis in full concentration range. The influence of In substitution by other p -element on the nature of interaction and solubility type was determined. Solubility ranges for solid solutions were found and changes of unit cell parameters were calculated:

$GdNiIn_{1-0}Al_{0-1}$ (ST ZrNiAl): $a = 0.7453(1) - 0.7015(1)$, $c = 0.3836(1) - 0.3912(1)$ nm

$GdCuIn_{1-0}Al_{0-1}$ (ST ZrNiAl): $a = 0.7467(1) - 0.7070(1)$, $c = 0.3983(1) - 0.4083(1)$ nm

$GdNiIn_{1-0.4}Ga_{0.6}$ (ST ZrNiAl): $a = 0.7463(1) - 0.7282(1)$, $c = 0.3836(1) - 0.3787(1)$ nm

$GdNiIn_{0.1-0}Ga_{0.9-1.0}$ (ST HoNiGa): $a = 0.6937(1) - 0.6933(1)$, $b = 0.4329(1) - 0.4322(1)$, $c = 0.7418(1) - 0.7365(1)$ nm.

Crystal structure of $\text{GdCuIn}_{0.29}\text{Al}_{0.71}$ compound was investigated by powder diffraction method (ZrNiAl-type structure, space group $P\bar{6}2m$, $a = 0.71451(2)$ nm, $c = 0.40783(2)$ nm, $R_{\text{Bragg}} = 0.059$, $R_{\text{F}} = 0.066$).

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

Key words: indium, solid solution, powder data, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2016

Прийнята до друку 04.01.2017