

УДК 546.682:548.734:669.18

СИСТЕМИ $YNiIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga, Sb$)

М. Горяча, І. Савчук, Г. Ничипорук*, Р. Серкіз, В. Заремба

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

Методами рентгенівського фазового та, частково, локального рентгеноспектрального аналізів вивчено взаємодію компонентів у системах $YNiIn_{1-x}Al_x$, $YNiIn_{1-x}Ga_x$ та $YNiIn_{1-x}Sb_x$ 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 елементарних комірок для них:

$YNiAl_{1-x}In_{0-1}$ (СТ ZrNiAl): $a = 0,7448(1)–0,7034(1)$, $c = 0,3782(1)–0,3838(1)$ нм;

$YNiIn_{1-0,5}Ga_{0-0,5}$ (СТ ZrNiAl): $a = 0,7448(1)–0,7333(1)$, $c = 0,3782(1)–0,3742(1)$ нм;

$YNiGa_{1-0,0,7}In_{0-0,3}$ (СТ HoNiGa): $a = 0,6913(1)–0,6918(1)$, $b = 0,4305(1)–0,4320(1)$,
 $c = 0,7337(1)–0,7414(1)$ нм;

$YNiSb_{1,0-0,7}In_{0-0,3}$ (СТ MgAgAs): $a = 0,6307(1)–0,6268(1)$ нм.

Кристалічну структуру сполук $YNiIn_{0,32}Al_{0,68}$ та $YNiIn_{0,63}Ga_{0,37}$ досліджено методом порошку (СТ ZrNiAl, ПГ $P-62m$, $hP9$, $a = 0,71630(1)$ нм, $c = 0,38112(2)$ нм, $R_{Bragg} = 0,054$, $R_f = 0,033$ та $a = 0,73529(3)$ нм, $c = 0,37485(2)$ нм, $R_{Bragg} = 0,069$, $R_f = 0,043$, відповідно).

Проаналізовано та обговорено характер взаємодії компонентів у досліджених системах.

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

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.067>

Сполуки еквіатомного складу $YNiM$ ($M = In, Al, Ga, Sb$) досліджують впродовж декількох десятиліть як рентгенівською дифракцією, так і дифракцією на нейтронах. Кристалічні структури таких сполук з індієм та алюмінієм належать до гексагонального типу ZrNiAl [1, 2], з галієм – до типу HoNiGa [3], а зі стибієм – є представником напівфаз Гейслера (структурний тип MgAgAs) [4]. Для них вивчали оптичні, термоелектричні, магнітні та транспортні властивості в широкому діапазоні температур [5–9]. Дослідження електронної структури сполуки $YNiSb$ виявили можливість використання її як термоелектрика. Для зразків системи $Tb_{1-x}Y_xNiIn$ визначено, що зі збільшенням вмісту Y зменшується температура Кюрі та магнітний момент у впорядкованому стані [10]. Також проводили дослідження впливу взаємного заміщення p -елементів на структурні та магнітні властивості у системах $GdTIn_{1-x}Al_x$ ($T = Ni, Cu$), $RNiIn_{1-x}Ga_x$ ($R = Gd, Ce$) [11, 12], $CeNiGa_{1-x}Al_x$ [13] і $TbNiIn_{1-x}Al_x$ [14, 15].

Для дослідження взаємодії компонентів у системах $YNiIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga, Sb$) методом електродугової плавки шихти в атмосфері очищеного аргону з металів високої чистоти (не менше 0,999 мас. частки основного компонента) виготовлено 12, 11 та 10 сплавів, відповідно. Для виготовлення зразків системи $YNiIn_{1-x}Sb_x$ масу стибію

розраховували з надлишком 0,05 мас. частки для запобігання втрати цього компонента через низьку температуру випаровування (1 650 К). За масивами порошкових даних, одержаних за допомогою дифрактометрів ДРОН 2.0М (Fe $K\alpha$ -випромінювання) та STOE Stadi P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання) провели рентгенофазовий аналіз сплавів, гомогенізованих упродовж місяця при 870 К. Окремі зразки дослідили методом локального рентгеноспектрального аналізу на скануючому електронному мікроскопі РЕММА-102-02. Фазовий аналіз та структурні розрахунки виконано з використанням пакетів програм Powder Cell [16], STOE WinXPOW [17] та FullProf [18].

У системі $YNiIn_{1-x}Al_x$ при 870 К простежується повне заміщення атомів індію атомами алюмінію з утворенням неперервного твердого розчину зі структурою типу $ZrNiAl$, параметри елементарної комірки якого змінюються в межах: $a = 0,7448(1) - 0,7034(1)$, $c = 0,3782(1) - 0,3838(1)$ нм; $V = 0,1817(1) - 0,1645(1)$ нм³. Додатково у частині зразків у рівновазі з основною фазою спостерігали фази зі структурами типів Mn_2AlB_2 та W_2CoB_2 , вміст яких не перевищує 5 %. На рис. 1, а зображено дифрактограму сплаву $YNiIn_{0,5}Al_{0,5}$, а на рис. 1, б – фотографію поверхні його шліфа.

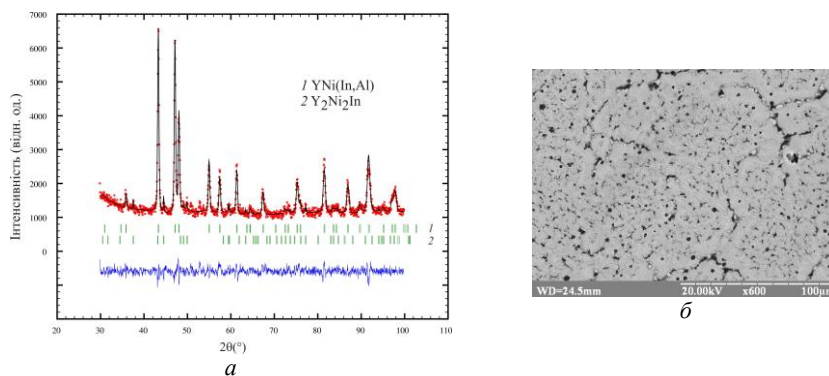


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія), та різницева (знизу) дифрактограма (а) (дифрактометр ДРОН-2.0, Fe $K\alpha$ -випромінювання) та фотографія поверхні шліфа (б) сплаву $YNiIn_{0,5}Al_{0,5}$ (світла фаза – $Y_{0,36}Ni_{0,31}In_{0,18}Al_{0,15}$; білі плями – $Y_{0,44}Ni_{0,36}In_{0,19}Al_{0,01}$; чорні цятки – Y_2O_3)

Fig. 1. Experimental (circles), calculated (continuous line), and difference (bottom) X-ray patterns (a) (DRON-2.0M, Fe $K\alpha$ -radiation) and electron microphotographs of the $YNiIn_{0,5}Al_{0,5}$ alloy (b) (light phase – $Y_{0,36}Ni_{0,31}In_{0,18}Al_{0,15}$; white spots – $Y_{0,44}Ni_{0,36}In_{0,19}Al_{0,01}$; black spots – Y_2O_3)

Згідно з результатами фазового аналізу зразків системи $YNiIn_{1-x}Ga_x$ визначено, що галій розчиняється у сполуці $YNiIn$ (~15 ат. %) з утворенням обмеженого твердого розчину заміщення складу $YNiIn_{1-0,5}Ga_{0,5}$ зі структурою типу $ZrNiAl$. З іншого боку, індій також частково розчиняється у сполуці $YNiGa$ (~10 ат. %), формуючи твердий розчин заміщення складу $YNiGa_{1,0-0,7}In_{0,0-0,3}$ (СТ $HoNiGa$, ПГ $Pnma$ [3]). Параметри елементарної комірки твердих розчинів цієї системи зменшуються зі збільшенням вмісту галію: $a = 0,7448(1) - 0,7333(1)$, $c = 0,3782(1) - 0,3742(1)$ нм, $V = 0,1817(1) - 0,1742(1)$ нм³ та $a = 0,6913(1) - 0,6918(1)$, $b = 0,4305(1) - 0,4320(1)$, $c = 0,7337(1) - 0,7414(1)$ нм, $V = 0,2183(1) - 0,2215(1)$ нм³ для фаз зі структурами типів $ZrNiAl$ та $HoNiGa$, відповідно.

На рис. 2 наведено дифрактограми двох зразків системи $YNiIn_{1-x}Ga_x$, а на рис. 3 зображено фотографії поверхонь їхніх шліфів.

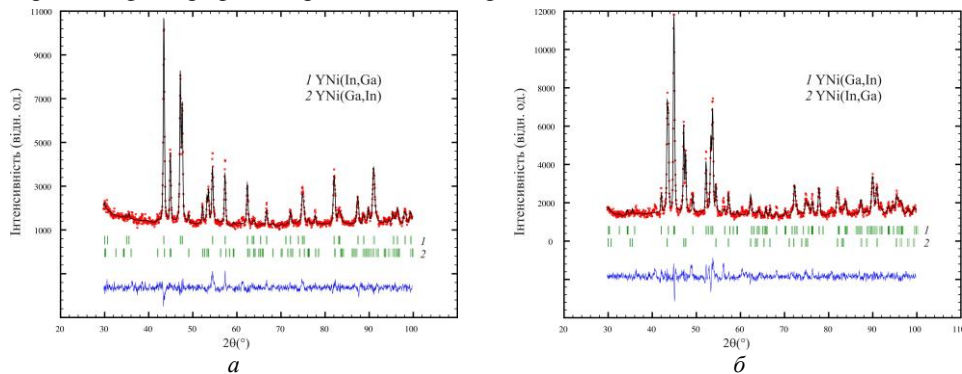


Рис. 2. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія), та різницєва (знизу) дифрактограми сплавів: *a* – $YNiIn_{0,5}Ga_{0,5}$; *б* – $YNiIn_{0,2}Ga_{0,8}$ (дифрактометр ДРОН-2.0, Fe $K\alpha$ -випромінювання)

Fig. 2. Experimental (circles), calculated (continuous line), and difference (bottom) X-ray patterns of the alloys: *a* – $YNiIn_{0,5}Ga_{0,5}$; *б* – $YNiIn_{0,2}Ga_{0,8}$ (DRON-2.0M, Fe $K\alpha$ -radiation)

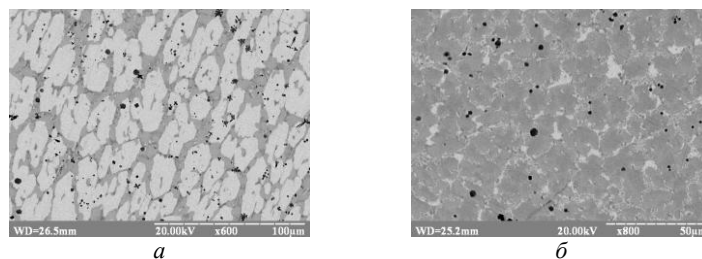


Рис. 3. Фотографії поверхонь шліфів сплавів системи $YNiIn_{1-x}Ga_x$:
a – $YNiIn_{0,5}Ga_{0,5}$ (сіра фаза – $Y_{0,35}Ni_{0,34}In_{0,07}Ga_{0,24}$; світла фаза – $Y_{0,34}Ni_{0,33}In_{0,18}Ga_{0,15}$);
б – $YNiIn_{0,2}Ga_{0,8}$ (світла фаза – $Y_{0,34}Ni_{0,32}In_{0,20}Ga_{0,14}$; темна фаза – $Y_{0,34}Ni_{0,34}In_{0,06}Ga_{0,26}$)
 Fig. 3. Electron microphotographs of the $YNiIn_{1-x}Ga_x$ system alloys:
a – $YNiIn_{0,5}Ga_{0,5}$ (gray phase – $Y_{0,35}Ni_{0,34}In_{0,07}Ga_{0,24}$; light phase – $Y_{0,34}Ni_{0,33}In_{0,18}Ga_{0,15}$);
b – $YNiIn_{0,2}Ga_{0,8}$ (light phase – $Y_{0,34}Ni_{0,32}In_{0,20}Ga_{0,14}$; dark phase – $Y_{0,34}Ni_{0,34}In_{0,06}Ga_{0,26}$)

Для зразків складів $YNiIn_{0,3}Al_{0,7}$ та $YNiIn_{0,6}Ga_{0,4}$ на основі масивів експериментальних відбить hkl (дифрактометр STOE Stadi P, Cu $K\alpha_1$ -випромінювання) з використанням програмного пакета FullProf [18] проведено уточнення кристалічної структури в рамках моделі структурного типу $ZrNiAl$: $YNiIn_{0,32}Al_{0,68}$ – $a = 0,71630(1)$ нм, $c = 0,38112(2)$ нм, $R_{Bragg} = 0,054$, $R_f = 0,033$ та $YNiIn_{0,63}Ga_{0,37}$ – $a = 0,73529(3)$ нм, $c = 0,37485(2)$ нм, $R_{Bragg} = 0,069$, $R_f = 0,043$ (рис. 4). Уточнені координати та параметри теплового зміщення атомів для цих структур подано в табл. 1.

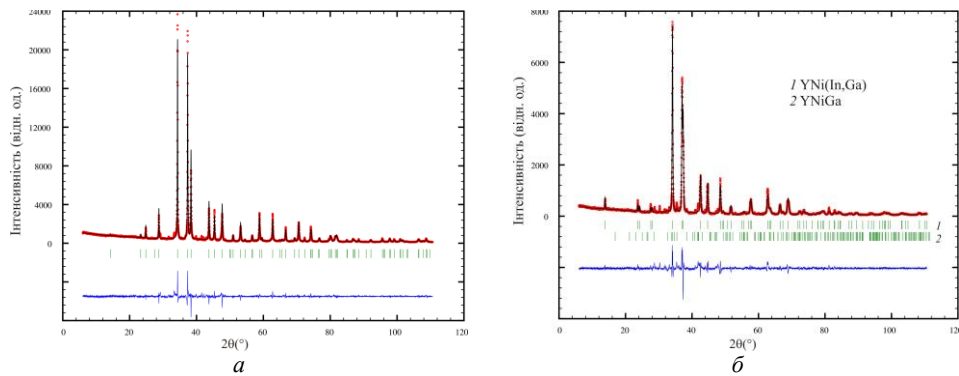


Рис. 4. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія), та різницєва (знизу) дифрактограми сплавів складів: *a* – $\text{YNiIn}_{0,3}\text{Al}_{0,7}$; *b* – $\text{YNiIn}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}$ (дифрактометр STOE Stadi P, Cu $K\alpha_1$ -випромінювання)
Fig. 4. Experimental (circles), calculated (continuous line), and difference (bottom) X-ray patterns of the alloys: *a* – $\text{YNiIn}_{0,3}\text{Al}_{0,7}$; *b* – $\text{YNiIn}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}$ (Stoe Stadi P, Cu $K\alpha_1$ -radiation)

Таблиця 1

Координати та параметри теплового зміщення атомів
у структурах $\text{YNiIn}_{0,32}\text{Al}_{0,68}$ та $\text{YNiIn}_{0,63}\text{Ga}_{0,37}$

Table 1

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters for the
 $\text{YNiIn}_{0,32}\text{Al}_{0,68}$ and $\text{YNiIn}_{0,63}\text{Ga}_{0,37}$ structures

АТОМ	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{iso}} \cdot 10^2, \text{nm}^2$
$\text{YNiIn}_{0,32}\text{Al}_{0,68}$					
Y	3 <i>f</i>	0,5848(2)	0	0	0,37(4)
*M1	3 <i>g</i>	0,2473(4)	0	1/2	1,10(11)
Ni1	2 <i>d</i>	1/3	2/3	1/2	1,16(10)
Ni2	1 <i>a</i>	0	0	0	1,44(15)
$\text{YNiIn}_{0,63}\text{Ga}_{0,37}$					
Y	3 <i>f</i>	0,5912(4)	0	0	0,86(9)
*M2	3 <i>g</i>	0,2539(3)	0	1/2	0,58(8)
Ni1	2 <i>d</i>	1/3	2/3	1/2	0,45(16)
Ni2	1 <i>a</i>	0	0	0	1,16(25)

*M1 = 0,32(1) In + 0,68(1) Al, *M2 = 0,63(1) In + 0,37(1) Ga.

У системі $\text{YNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$ за температури дослідження розчинності стибію у сполуці YNiIn не виявлено, тоді як індій розчиняється у сполуці YNiSb (до 10 ат. %) з утворенням обмеженого твердого розчину заміщення зі структурою типу MgAgAs (ПГ $F-43m$), який можна описати формулою $\text{YNiSb}_{1,0-0,7}\text{In}_{0-0,3}$: $a = 0,6307(1) - 0,6268(1) \text{ nm}$, $V = 0,2508(1) - 0,2463(1) \text{ nm}^3$. Згідно з результатами аналізу зразки цієї системи є багатофазовими. У всій області концентрацій у рівновазі зі сполуками зі структурами типу ZrNiAl та MgAgAs існують також фази YNi_4In та $\text{YNi}_{1-x}\text{Sb}_x$ зі структурами типів MgCu_4Sn та NaCl , відповідно.

На рис. 5 подано дифрактограми двох зразків системи $\text{YNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$. На рис. 6 зображено фотографії поверхонь шліфів двох зразків.

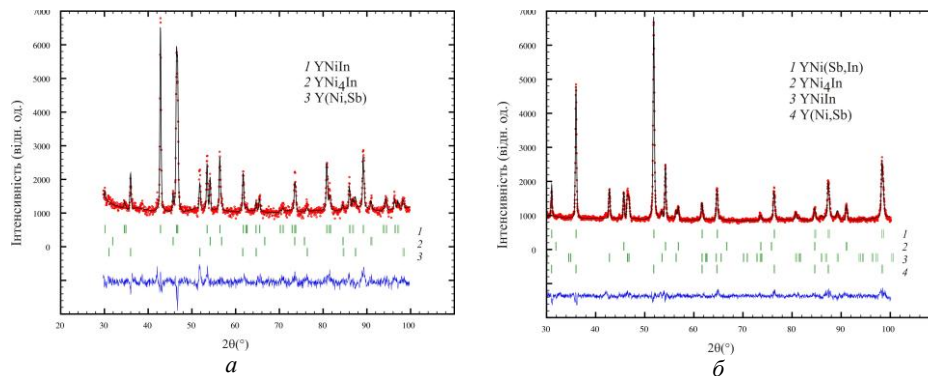


Рис. 5. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія), та різницєва (знизу) дифрактограми сплавів: *a* – $\text{YNiIn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$; *b* – $\text{YNiIn}_{0,3}\text{Sb}_{0,7}$ (дифрактометр ДРОН-2.0, Fe $K\alpha$ -випромінювання)
 Fig. 5. Experimental (circles), calculated (continuous line), and difference (bottom) X-ray patterns of the alloys: *a* – $\text{YNiIn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$; *b* – $\text{YNiIn}_{0,3}\text{Sb}_{0,7}$ (DRON-2.0M, Fe $K\alpha$ -radiation)

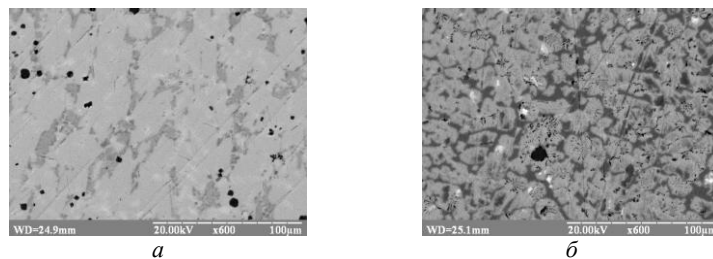


Рис. 6. Фотографії поверхонь шліфів сплавів системи $\text{YNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$:
a – $\text{YNiIn}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ (сіра фаза – $\text{Y}_{0,35}\text{Ni}_{0,32}\text{In}_{0,32}\text{Sb}_{0,01}$; світла фаза – $\text{Y}_{0,48}\text{Ni}_{0,14}\text{In}_{0,01}\text{Sb}_{0,37}$; темна фаза – $\text{Y}_{0,33}\text{Ni}_{0,42}\text{In}_{0,25}$); *b* – $\text{YNiIn}_{0,2}\text{Sb}_{0,8}$ (сіра фаза – $\text{Y}_{0,38}\text{Ni}_{0,27}\text{Sb}_{0,35}$; темна фаза – $\text{Y}_{0,18}\text{Ni}_{0,65}\text{In}_{0,17}$)
 Fig. 6. Electron microphotographs of the $\text{YNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$ system alloys:
a – $\text{YNiIn}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ (gray phase – $\text{Y}_{0,35}\text{Ni}_{0,32}\text{In}_{0,32}\text{Sb}_{0,01}$; light phase – $\text{Y}_{0,48}\text{Ni}_{0,14}\text{In}_{0,01}\text{Sb}_{0,37}$; dark phase – $\text{Y}_{0,33}\text{Ni}_{0,42}\text{In}_{0,25}$); *b* – $\text{YNiIn}_{0,2}\text{Sb}_{0,8}$ (gray phase – $\text{Y}_{0,38}\text{Ni}_{0,27}\text{Sb}_{0,35}$; dark phase – $\text{Y}_{0,18}\text{Ni}_{0,65}\text{In}_{0,17}$)

На характер взаємодії компонентів у системах $\text{YNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ визначальний вплив мають фактори хімічної спорідненості *p*-елементів (In, Al, Ga, Sb) та розмірний [19]. Індій доволі легко заміщає свої хімічні аналоги по IIIA групі алюміній і галій, та навпаки, з утворенням твердих розчинів заміщення зі структурами вихідних сполук. Ймовірно, що відмінність в електронній будові атомів індію та стибію має вирішальний вплив на взаємодію у системі $\text{YNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$. Розмірний фактор впливає на характер зміни параметрів елементарної комірки твердих розчинів у всіх досліджених системах, які під час заміни атомів меншого розміру на атоми більшого розміру (In чи Sb) [19] закономірно зростають (рис. 7).

У системі $\text{YNiIn}_{1-x}\text{Al}_x$ при 870 К простежується утворення неперервного твердого розчину зі структурою типу ZrNiAl , тоді як у системі $\text{YNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за цієї температури формується два обмежені тверді розчини на основі вихідних сполук YNiIn (СТ ZrNiAl) і YNiGa (СТ HoNiGa). У системі $\text{YNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$ простежується лише обмежена розчинність індію у сполуді YNiSb з утворенням твердого розчину зі структурою

типу MgAgAs. Наявність усіх інших додаткових фаз у названих вище системах добре узгоджується з результатами досліджень взаємодії компонентів у відповідних потрійних системах [20–23].

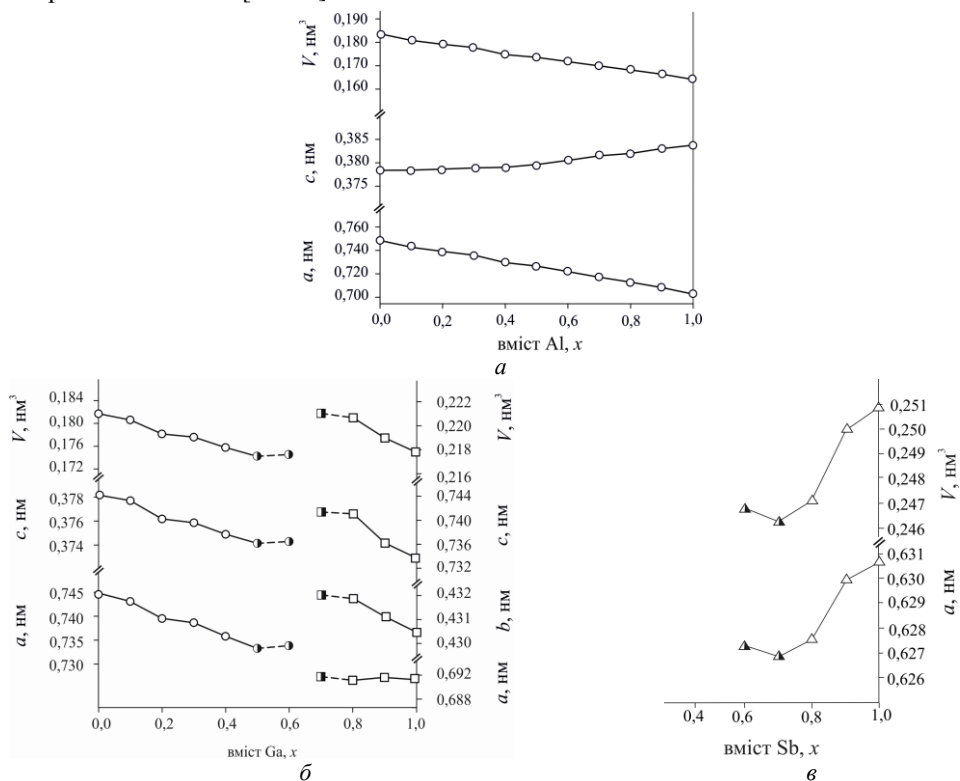


Рис. 7. Зміна параметрів елементарної комірки твердих розчинів систем:
 а – $\text{YNiIn}_{1-x}\text{Al}_x$; б – $\text{YNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (○ – СТ ZrNiAl, □ – СТ HoNiGa);
 в – $\text{YNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$ (Δ – СТ MgAgAs)

Fig. 7. Variation of the unit cell parameters of the solid solutions in the systems:
 а – $\text{YNiIn}_{1-x}\text{Al}_x$; б – $\text{YNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ (○ – ZrNiAl type, □ – HoNiGa type);
 в – $\text{YNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$ (Δ – MgAgAs type)

Результати взаємодії компонентів у вивчених системах $\text{YNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ є подібними до одержаних раніше результатів дослідження систем $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Al, Ga}$) [11]. Очевидно, що заміна гадолінію на ітрій, які є хімічно спорідненими та мають близькі значення розмірів атомів ($r_{\text{Gd}} = 0,179$ нм, $r_{\text{Y}} = 0,181$ нм) [19], не призводить до суттєвої зміни характеру взаємодії в цих системах.

Заміщення атомів індію атомами алюмінію (або галію) у сполуках зі структурою типу ZrNiAl підтверджено уточненням кристалічної структури фаз $\text{YNiIn}_{0,32}\text{Al}_{0,68}$ та $\text{YNiIn}_{0,63}\text{Ga}_{0,37}$ (див. табл. 1), де атоми статистичної суміші (In/Al) чи (In/Ga) займають положення $3g$ ($x \ 0 \ 1/2$) так само, як і в структурі сполуки $\text{GdCuIn}_{0,29}\text{Al}_{0,71}$ [11].

Утворення твердих розчинів різної протяжності також простежується під час заміщення атомів індію іншим p -елементом III або IV групи у сполуках складів $R_2T_2\text{In}$ ($R = \text{La, Ce}$; $T = \text{Ni, Cu}$) зі структурою типу Mo_2FeB_2 [24, 25] та RCu_2In ($R = \text{Y, La, Gd}$) зі структурою типу MnCu_2Al [26].

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

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. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(04\)34001-8](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(04)34001-8)
2. *Ryhal R. M., Zarechnyuk O. S.* The isothermal section at 800 °C the ternary Yttrium–Nickel–Aluminum system in the range of 0–33,3 at. % Yttrium // Dop. AN USSR, Ser. A. 1977. No. 4. P. 376–380 (in Russian).
3. *Yarmolyuk Ya. P., Grin' Yu. M., Gladyshevskii Ye. I.* The crystal structure of the $R\text{GaNi}$ ($R = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$) compounds // Dop. AN USSR, Ser. A. 1979. No. 9. P. 771–775 (in Ukrainian).
4. Dwight A. E. Crystal structure of DyNiSb , DyPtSb and related compounds. In: Proc. Rare Earth Res. Conf., 11th. Michigan, 1974. Vol. 2. P. 642.
5. *Oesterreicher H.* Structural and magnetic studies on rare-earth compounds $R\text{NiAl}$ and $R\text{CuAl}$ // J. Less. Comm. Met. 1973. Vol. 30. P. 225–236. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(73\)90109-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(73)90109-4)
6. *Gupta S., Suresh K. G.* Review on magnetic and related properties of RTX compounds // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 618. P. 1–158. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.079>
7. *Javorsky P., Tuan N. C., Diviš M.* et al. Magnetic properties of $R\text{CuAl}$ and $R\text{NiAl}$ compounds // J. Magn. Mater. 1995. Vol. 140–144. P. 1139–1140. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(94\)01479-5](https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)01479-5)
8. *Karla I., Pierre J., Skolozdra R. V.* Physical properties and giant magneto-resistance in $R\text{NiSb}$ compounds // J. Alloys Compd. 1998. Vol. 265. P. 42–48. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00419-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00419-2)
9. *Mahanti S. D., Larson P., Chung D.-Yo.* et al. Electronic structure of complex bismuth chalcogenides and other narrow-gap thermoelectric materials // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1999. Vol. 545. P. 23–36. DOI: <https://doi.org/10.1557/PROC-545-23>
10. *Zarzycki A., Szytuła A.* Magnetic properties of $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiIn}$ system // Acta Phys. Polonica A. 2012. Vol. 122, No. 2. P. 382–383. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.122.382>
11. *Horiacha M., Zinko L., Nychporuk G.* et al. The $\text{GdTIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($T = \text{Ni, Cu; } M = \text{Al, Ga; } 0 < x < 1$) systems // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2017. Vol. 58, Pt. 1. P. 77–85 (in Ukrainian).
12. *Panakhid O., Nychporuk G., Serkiz R.* et al. Investigation of the components interaction in the $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0–1$) system // Coll. Abs. of XX Int. Sem. Phys. Chem. Solids - Lviv, Ukraine, 12–15 September 2015). 2015. P. 119.
13. *Grin Yu. N., Hiebl K., Rogl P.* Valence behavior of cerium in ternary gallides // J. Less Comm. Met. 1985. Vol. 110. P. 299–305. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(85\)90336-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90336-4)

14. *Klicpera M., Javorský P., Daniš S.* The change of anisotropy in TbNi(Al,In) compounds studied by low temperature x-ray diffraction // *Journal of Physics: Conference Series*. 2011. Vol. 303 P. 1–6. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/303/1/012031>
15. *Klicpera M., Javorský P., Šantava E.* Magnetic phase transitions in TbNi(Al,In) compounds // *Acta Phys. Polonica A*. 2010. Vol. 118. No. 5. P. 881–883. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.118.881>
16. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
17. STOE WinXPOW, Version 1.2, STOE & CIE GmbH. Darmstadt, 2001.
18. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent Developments of the Program FULLPROF // *Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter*. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
19. *Emsley J.* The Elements: 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1991. 251 p.
20. *Zaremba V.I.* Interaction of the components in {Y, Gd, Ho, Lu}–{Co, Ni}–In systems / Phase equilibria, crystal structure and some properties of the compounds: Ph.D. thesis, Lviv State University, Lviv, (1990). 21 p. (in Russian).
21. *Vasylechko L. O.* Phase equilibria and crystal structure of the compounds in the R–Ni–Ga (R – La, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu, Y) systems: Ph.D. thesis, Lviv State University, Lviv, (1991). 17 p. (in Russian).
22. *Stoyko S.S.* Phase equilibria and crystal structure of the compounds in the Y–{Co, Ni}–{P, As, Sb} and related systems: Ph.D. thesis, Lviv National University, Lviv, (2008), 20 p. (in Ukrainian).
23. *Sologub O. L., Salamakha P. S.* Rare Earth – Antimony Systems // In: K. A. Gschneidner Jr., J.-C. Bünzli, V. K. Pecharsky (eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier, Amsterdam. 2003. Vol. 33. P. 1–142. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(02\)33002-2](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(02)33002-2)
24. *Chumalo N., Demchuk V., Nychyporuk G., Zaremba V.* Investigation of interaction of the components in $R_2T_2In_{1-x}M_x$ (R = La, Ce; T = Ni, Cu; M = Al, Sn; $0 \leq x \leq 1$) systems // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2010. Vol. 51 P. 24–30 (in Ukrainian).
25. *Domihyuk N., Nychyporuk G., Muts I.* et al. Solubility of p-elements III and IV groups in the Gd₂Cu₂In compound // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2013. Vol. 54 P. 57–63 (in Ukrainian).
26. *Kharkhalis A., Horiacha M., Nychyporuk G.* et al. Investigation of interaction of the components in RECu₂In_{1-x}Al_x (RE = Y, La, Gd) systems // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2014. Vol. 55 P. 54–62 (in Ukrainian).

YNiIn_{1-x}M_x (M= Al, Ga, Sb) SYSTEMS

M. Horiacha, I. Savchuk, G. Nychporuk*, R. Serkiz, V. Zaremba

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: halyna.nychporuk@lnu.edu.ua*

Interaction of the components in YNiIn_{1-x}Al_x, YNiIn_{1-x}Ga_x and YNiIn_{1-x}Sb_x systems at 870 K has been investigated by means of X-ray phase and, partially, local analysis in full concentration range.

Study samples have been synthesized by arc-melting technique with subsequent annealing at 870 K over a month-long period. Phase analysis was performed by X-ray powder diffraction (DRON-2.0M, FeK_α-radiation and Stoe Stadi P, CuK_{α1}-radiation) and, partially, EDX analysis (REMMA-102-02).

The influence of In substitution by other *p*-element on the nature of interaction and solubility type has been discovered. Solubility ranges for solid solutions have been determined and unit cell parameters have been calculated. The changes of unit cell parameters (decrease of *a* and volume *V* and slight increase of *c*) are in good agreement with the size of In and Al or Ga atoms:

YNiAl_{1.0}In_{0.1} (ST ZrNiAl): *a* = 0.7448(1)–0.7034(1), *c* = 0.3782(1)–0.3838(1) nm;

YNiIn_{1.0-0.5}Ga_{0.5} (STZrNiAl): *a* = 0.7448(1)–0.7333(1), *c* = 0.3782(1)–0.3742(1) nm;

YNiGa_{1.0-0.7}In_{0.3} (ST HoNiGa): *a* = 0.6913(1)–0.6918(1), *b* = 0.4305(1)–0.4320(1),

c = 0.7337(1)–0.7414(1) nm;

YNiSb_{1.0-0.7}In_{0.3} (ST MgAgAs): *a* = 0.6307(1)–0.6268(1) nm.

The substitution of indium by aluminium or gallium has been confirmed with the investigated crystal structure of YNiIn_{0.32}Al_{0.68} and YNiIn_{0.63}Ga_{0.37} compounds by X-ray powder diffraction method (ZrNiAl-type structure, space group *P*-62*m*, *a* = 0.71630(1) nm, *c* = 0.38112(2) nm, *R*_{Bragg} = 0.054, *R*_F = 0.033 and *a* = 0.73529(3) nm, *c* = 0.37485(2) nm, *R*_{Bragg} = 0.069, *R*_F = 0.043 respectively). In the structures of title compounds the mixture of (In/Al) or (In/Ga) occupies the 3*g* (*x* 0 1/2) site.

The formation of solid solution and the character of cell parameter variation due to substitution of indium by other *p*-elements of the IIIA-IVA groups in the studied and related systems have been briefly discussed.

Keywords: Indium, solid solution, powder method, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2017

Прийнята до друку 11.04.2018