

УДК 546.682+548.734+669.18

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2021.66.117>

Назар ЗАРЕМБА, Галина НИЧИПОРУК, Мирослава ГОРЯЧА, Василь ЗАРЕМБА

СИСТЕМИ $RCuIn_{1-x}Ga_x$ ($R = La, Ce$) ПРИ 870 К

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

Взаємодію компонентів у системах $RCuIn_{1-x}Ga_x$ ($R = La, Ce$) вивчено методами рентгенівського фазового та, частково, локального рентгеноспектрального аналізів за 870 К у повному концентраційному інтервалі. Виявлено обмежену розчинність галію чи індію у вихідних сполуках еквіатомного складу, визначено межі твердих розчинів й уточнено параметри елементарних комірок для них. Обговорено особливості взаємодії компонентів у досліджених і споріднених системах.

Ключові слова: галій, індій, метод порошку, твердий розчин.

Вступ

Сполуки еквіатомного складу з гексагональною структурою типу $ZrNiAl$ виявлені майже у всіх потрійних системах $R3M-Cu-In$ (за винятком систем з Eu і Yb) [1, 2]. У системах $R3M-Cu-Ga$ на перерізах RCu_2-RGa_2 виявлено існування сполук зі структурою типу KHg_2 [3, 4]. Для сполук $LaCuM$ і $CeCuM$ ($M = In, Ga$) досліджено кристалічну структуру [5–9] і електричні та магнітні властивості [6–18].

Результати досліджень систем $RCuIn_{1-x}Ga_x$ ($R = Gd, Y$) [19, 20] засвідчують, що під час заміщення атомів індію атомами галію формуються тверді розчини заміщення різної протяжності на основі тернарних сполук, що обмежують ці системи. Під час заміщення Cu на Ga у системах $RCu_{1-x}Ga_xIn$ ($R = La, Ce$) за 870 К простежувалась незначна розчинність галію у сполуках $LaCuIn$ і $CeCuIn$, а також утворення нових чотирикомпонентних сполук [21].

У цій праці подано результати дослідження взаємодії компонентів у системах $LaCuIn_{1-x}Ga_x$ та $CeCuIn_{1-x}Ga_x$ за 870 К.

Матеріали та методика експерименту

Зразки для досліджень виготовили сплавленням шихти з металів високої чистоти (усі не менше 0,998 масової частки основного компонента) в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону (як гетер використали пористий титан). Поверхню лантану і церію механічним способом очищали від оксидів безпосередньо перед зважуванням. Однорідності досягали подвійним переплавленням сплавів з подальшим гомогенізуючим відпалюванням у вакуумованих кварцових ампулах в електричній муфельній печі СНОЛ протягом місяця за температури 870 К. Сплави

загартувували у холодній воді без попереднього розбивання ампул. Зразки, литі та відпалені, стійкі до дії атмосферного середовища впродовж тривалого часу.

Масиви дифракційних даних отримали з використанням порошкових дифрактометрів ДРОН–2.0М (Fe $K\alpha$ -випромінювання) і HZG 4a (Cu $K\alpha$ -випромінювання). Дослідження мікроструктур поверхонь ряду сплавів (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU) проводили в Центрі колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук». Фазовий аналіз і структурні розрахунки виконали з використанням програм Powder Cell [22], STOE WinXPOW [23] та FullProf [24].

Результати досліджень та обговорення

За результатами рентгенівського фазового та локального рентгеноспектрального аналізів зразків системи $\text{LaCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ у повному концентраційному інтервалі за температури дослідження визначено обмежену розчинність четвертого компонента (галію чи індію) у вихідних сполуках еквіатомного складу LaCuIn (СТ ZrNiAl [5, 25]) та LaCuGa (СТ KHg_2 [6, 26]). Розчинність галію у сполуці LaCuIn становить 6,7 ат. % при складі твердого розчину: $\text{LaCuIn}_{1-0,8}\text{Ga}_{0,2}$ (СТ ZrNiAl; $a = 0,75500\text{--}0,75234(8)$; $c = 0,42800\text{--}0,42963(6)$ нм; $V = 0,21128\text{--}0,21060(4)$ нм³). У сполуці LaCuGa розчиняється 16,7 атомних % індію, а склад твердого розчину описується формулою: $\text{LaCuGa}_{1,0-0,5}\text{In}_{0,5}$ (СТ KHg_2 ; $a = 0,45439(8)\text{--}0,46393(18)$; $b = 0,74991(16)\text{--}0,76130(35)$; $c = 0,75760(14)\text{--}0,76916(31)$ нм; $V = 0,25815(3)\text{--}0,27166(6)$ нм³). У широкому інтервалі концентрацій у рівновазі з вихідними фазами існує фаза LaCu_2In (близько 5 мас. %) зі структурою типу MnCu_2Al [27], що добре узгоджується з результатами дослідження системи La-Cu-In [28]. Зразок складу $\text{LaCuIn}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}$ містить також ~ 3 мас. % фази $\text{La}(\text{Cu},\text{Ga},\text{In})_5$ зі структурою типу CaCu_5 [29].

На рис. 1 зображено дифрактограми, а на рис. 2 – фотографії поверхонь мікрошліфів окремих зразків системи $\text{LaCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$.

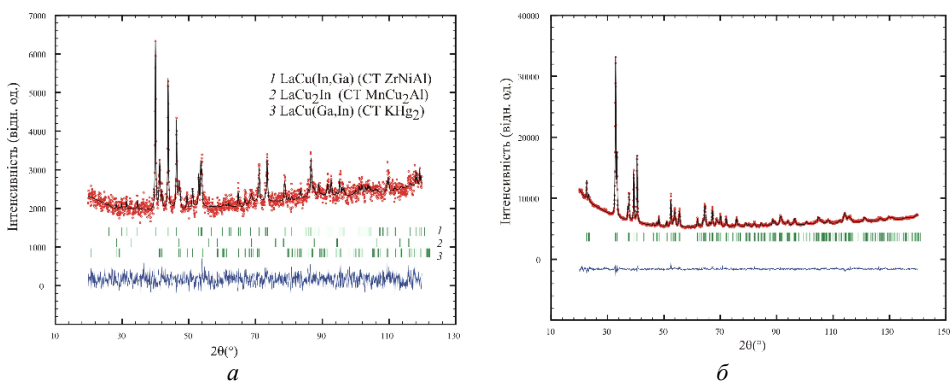


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницєва (внизу) дифрактограми зразків: *a* – $\text{LaCuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}$ (ДРОН 2.0М, Fe $K\alpha$ -випромінювання); *б* – $\text{LaCuIn}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}$ (HZG 4a, Cu $K\alpha$ -випромінювання).

Fig. 1. Experimental (circles), calculated (continuous line), and difference (bottom) X-ray patterns of the *a* – $\text{LaCuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}$ (DRON 2.0M, Fe $K\alpha$ -radiation); *b* – $\text{LaCuIn}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}$ (HZG 4a, Cu $K\alpha$ -radiation) alloys.

Для сплаву складу $\text{LaCuIn}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}$ (рис. 1, б) уточнено кристалічну структуру по моделі структурного типу KHg_2 із фіксованим складом статистичної суміші ($M = 0,5 \text{ Cu} + 0,4 \text{ Ga} + 0,1 \text{ In}$): ПГ $Imma$, $a = 0,45818(2)$; $b = 0,75472(4)$; $c = 0,76438(3)$ нм; $V = 0,26432(2)$ нм³; $\text{La } 4e$ 0, 1/4, 0,5398(3); M 8h 0, 0,0545(3), 0, 1650(3); $R_F = 0,043$; $R_{\text{Bragg}} = 0,049$; $B_{\text{overall}} = 0,14(2)$ Å.

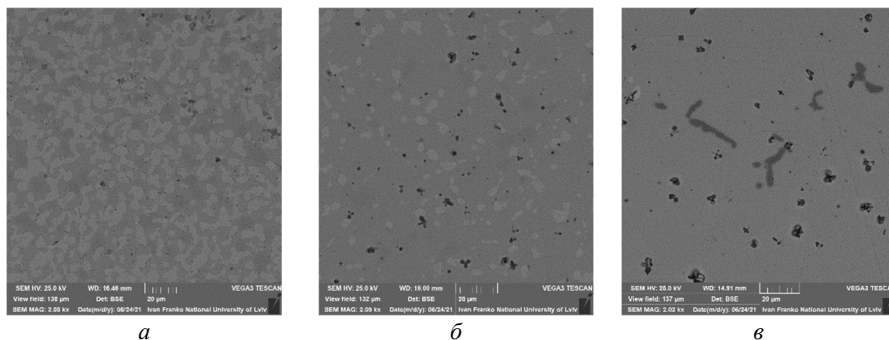


Рис. 2. Фотографії поверхонь мікрощліфів сплавів системи $\text{LaCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$:

- a* – $\text{LaCuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}$ (світла фаза – $\text{La}_{0,34}\text{Cu}_{0,32}\text{In}_{0,28}\text{Ga}_{0,06}$, темна фаза – $\text{La}_{0,36}\text{Cu}_{0,33}\text{In}_{0,15}\text{Ga}_{0,16}$);
б – $\text{LaCuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$ (світла фаза – $\text{La}_{0,33}\text{Cu}_{0,33}\text{In}_{0,27}\text{Ga}_{0,07}$, темна фаза – $\text{La}_{0,35}\text{Cu}_{0,33}\text{In}_{0,15}\text{Ga}_{0,17}$);
в – $\text{LaCuIn}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}$ (сіра фаза – $\text{La}_{0,35}\text{Cu}_{0,34}\text{In}_{0,10}\text{Ga}_{0,21}$, темно-сіра фаза – $\text{La}_{0,17}\text{Cu}_{0,67}\text{In}_{0,02}\text{Ga}_{0,14}$, чорна фаза – $\text{La}_{0,26}\text{Cu}_{0,48}\text{In}_{0,23}\text{Ga}_{0,03}$).

Fig.2. Electron microphotographs of the $\text{LaCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ system alloys:

- a* – $\text{LaCuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}$ (light phase – $\text{La}_{0,34}\text{Cu}_{0,32}\text{In}_{0,28}\text{Ga}_{0,06}$, dark phase – $\text{La}_{0,36}\text{Cu}_{0,33}\text{In}_{0,15}\text{Ga}_{0,16}$);
b – $\text{LaCuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$ (light phase – $\text{La}_{0,33}\text{Cu}_{0,33}\text{In}_{0,27}\text{Ga}_{0,07}$, dark phase – $\text{La}_{0,35}\text{Cu}_{0,33}\text{In}_{0,15}\text{Ga}_{0,17}$);
c – $\text{LaCuIn}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}$ (grey phase – $\text{La}_{0,35}\text{Cu}_{0,34}\text{In}_{0,10}\text{Ga}_{0,21}$, dark grey phase – $\text{La}_{0,17}\text{Cu}_{0,67}\text{In}_{0,02}\text{Ga}_{0,14}$, black phase – $\text{La}_{0,26}\text{Cu}_{0,48}\text{In}_{0,23}\text{Ga}_{0,03}$).

У системі $\text{CeCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ за температури 870 К, згідно з одержаними результатами, четвертий компонент Ga (6,7 атомних %) або In (16,7 атомних %) розчиняється у вихідних сполуках CeCuIn (СТ ZrNiAl [7, 25]) та CeCuGa (СТ KHg_2 [6, 26]), формуючи обмежені тверді розчини таких складів: $\text{CeCuIn}_{1,0-0,8}\text{Ga}_{0-0,2}$ (СТ ZrNiAl ; $a = 0,74915-0,74425(12)$; $c = 0,42452-0,42794(9)$ нм; $V = 0,20633-0,20528(6)$ нм³) та $\text{CeCuGa}_{1,0-0,5}\text{In}_{0-0,5}$ (СТ KHg_2 ; $a = 0,45078(10)-0,45787(14)$; $b = 0,74005(17)-0,74945(25)$; $c = 0,75207(16)-0,76222(24)$ нм; $V = 0,25089(9)-0,26155(6)$ нм³). У рівновазі з основними фазами зі структурами типів ZrNiAl та KHg_2 практично у всьому інтервалі концентрацій існує фаза CeCu_2In із структурою типу MnCu_2Al [27], що добре корелює з результатами дослідження системи $\text{Ce}-\text{Cu}-\text{In}$ [30].

На рис. 3 зображено дифрактограми, а на рис. 4 – фотографії поверхонь мікрощліфів окремих зразків системи $\text{CeCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$.

Зміну параметрів елементарних комірок для твердих розчинів у системах $\text{LaCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ та $\text{CeCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ показано на рис. 5.

Характер зміни параметрів елементарної комірки твердих розчинів зі структурою типу ZrNiAl подібний до вивчених раніше систем – зі зменшенням концентрації індію параметр a та об'єм елементарної комірки V зменшуються, а параметр c незначно зростає. Під час заміщення атомів галію атомами індію у сполуках зі

структурою типу KHg_2 параметри елементарної комірки змінюються пропорційно до розмірів атомів p -елементів In і Ga (рис. 5): $r_{\text{In}} = 0,166$ нм, $r_{\text{Ga}} = 0,141$ нм [31].

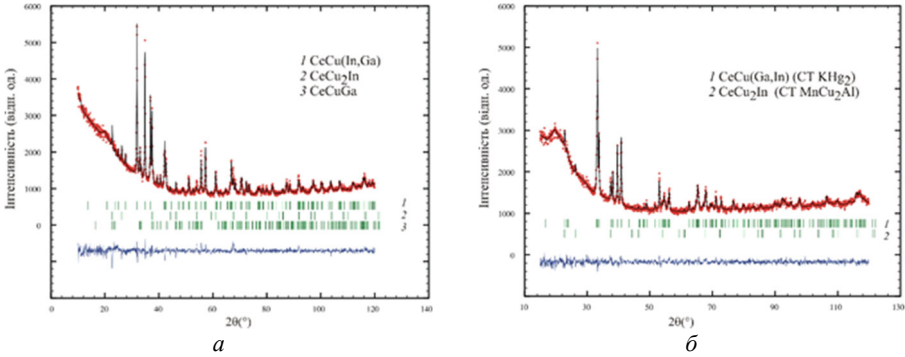


Рис. 3. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (внизу) дифрактограми зразків: *a* – $\text{CeCuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}$; *б* – $\text{CeCuIn}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}$ (HZG 4a, Cu $K\alpha$ -випромінювання).

Fig. 3. Experimental (circles), calculated (continuous line), and difference (bottom) X-ray patterns of the *a* – $\text{CeCuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}$; *b* – $\text{LaCuIn}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}$ (HZG 4a, Cu $K\alpha$ -radiation) alloys.

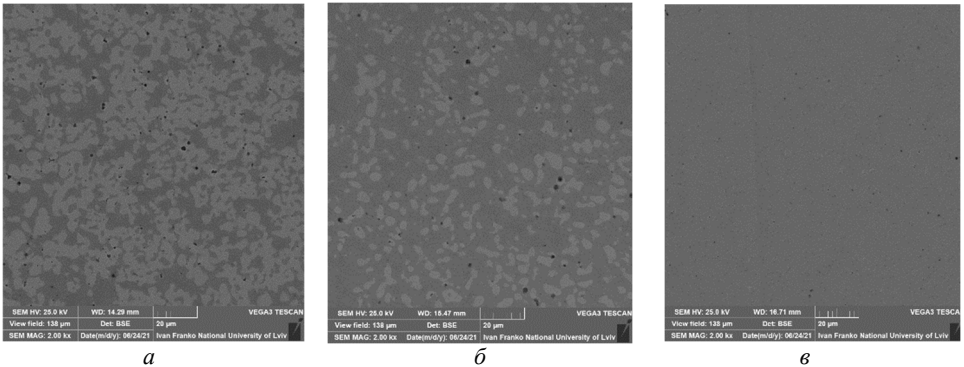


Рис. 4. Фотографії поверхонь мікросліфів сплавів системи $\text{CeCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$:

a – $\text{CeCuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}$ (світла фаза – $\text{Ce}_{0,34}\text{Cu}_{0,31}\text{In}_{0,28}\text{Ga}_{0,07}$, темна фаза – $\text{Ce}_{0,27}\text{Cu}_{0,47}\text{In}_{0,23}\text{Ga}_{0,03}$);
б – $\text{CeCuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$ (світла фаза – $\text{Ce}_{0,33}\text{Cu}_{0,32}\text{In}_{0,29}\text{Ga}_{0,06}$, темна фаза – $\text{Ce}_{0,35}\text{Cu}_{0,33}\text{In}_{0,15}\text{Ga}_{0,17}$);
в – $\text{CeCuIn}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}$ (сіра фаза – $\text{Ce}_{0,33}\text{Cu}_{0,33}\text{In}_{0,09}\text{Ga}_{0,25}$).

Fig. 4. Electron microphotographs of the $\text{CeCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ system alloys:

a – $\text{CeCuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}$ (light phase – $\text{Ce}_{0,34}\text{Cu}_{0,31}\text{In}_{0,28}\text{Ga}_{0,07}$, dark phase – $\text{Ce}_{0,27}\text{Cu}_{0,47}\text{In}_{0,23}\text{Ga}_{0,03}$);
b – $\text{CeCuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$ (light phase – $\text{Ce}_{0,33}\text{Cu}_{0,32}\text{In}_{0,29}\text{Ga}_{0,06}$, dark phase – $\text{Ce}_{0,35}\text{Cu}_{0,33}\text{In}_{0,15}\text{Ga}_{0,17}$);
c – $\text{CeCuIn}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}$ (grey phase – $\text{Ce}_{0,33}\text{Cu}_{0,33}\text{In}_{0,09}\text{Ga}_{0,25}$).

Взаємодія компонентів у досліджених системах $\text{RCuIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$) за 870 К, як і очікували, виявилася подібною до раніше вивчених систем з ітрієм і гадолінієм [19, 20]. Простежується часткове заміщення атомів індію атомами галію, і навпаки, з утворенням обмежених твердих розчинів заміщення різної

протяжності зі структурами вихідних сполук. У всіх вивчених системах $RCuIn_{1-x}Ga_x$ ($R = La, Ce, Y, Gd, Tb$) у рівновазі з фазами зі структурами типу $ZrNiAl$ і KHg_2 існує сполука зі структурою типу $MnCu_2Al$ (рис. 6).

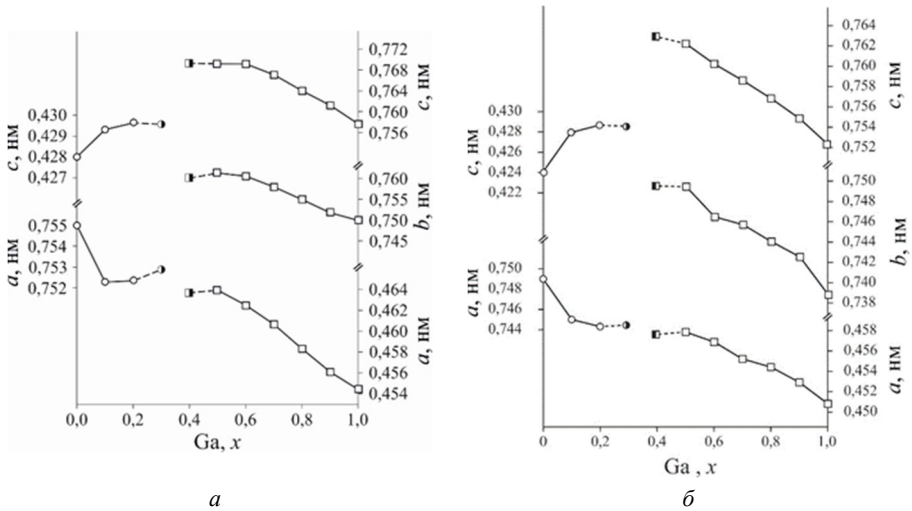


Рис. 5. Зміна параметрів елементарної комірки твердих розчинів систем: а – $LaCuIn_{1-x}Ga_x$, б – $CeCuIn_{1-x}Ga_x$ (○ – СТ $ZrNiAl$; □ – СТ KHg_2).

Fig. 5. Variation of the unit cell parameters of the solid solutions in the systems: а – $LaCuIn_{1-x}Ga_x$, б – $CeCuIn_{1-x}Ga_x$ (○ – СТ $ZrNiAl$; □ – СТ KHg_2).

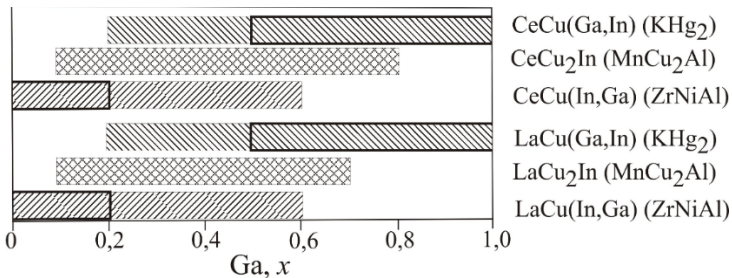


Рис. 6. Схематична діаграма розподілу фаз у системах $RCuIn_{1-x}Ga_x$ ($R = La, Ce$).

Fig. 6. Schematic diagram of phases distribution in the $RCuIn_{1-x}Ga_x$ ($R = La, Ce$) systems.

Порівняння досліджених систем з вивченими раніше системами $RNiIn_{1-x}M_x$ ($R = La, Ce, Y, Gd, Tb$; $M = Al, Ga, Ge, Sb$) [19, 20, 32–37] свідчить про спільні тенденції у характері взаємодії компонентів у них: між ізоструктурними сполуками еквіатомного складу простежується утворення неперервних рядів твердих розчинів, якщо ж сполуки мають різну структуру – формуються обмежені тверді розчини

заміщення різної протяжності зі структурами вихідних сполук або утворюються нові фази, як у системі $\text{LaNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ [38].

Подяка

Автори вдячні науковому співробітнику Кордану Василю за допомогу у дослідженні мікроструктур окремих зразків у Центрі колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук».

ЛІТЕРАТУРА

1. *Kalychak Ya. M., Zaremba V. I., Pöttgen R., Lukachuk M., Hoffmann R.-D.* 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. ([https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(04\)34001-8](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(04)34001-8)).
2. *Kalychak Ya. M.* Isothermal section of phase diagrams and crystal structures of compounds in the R–Cu–In systems. *Metally*. 1998. Vol. 4. P. 110–118 (in Russian).
3. *Markiv V.Y., Belyavina N.N., Zhunkovskaya T.I.* The X-ray structure investigation of the Y–Cu–Ga system alloys and $\text{RECu}_2\text{-REGa}_2$ sections. *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A*. 1982. Vol. 2. P. 80–83 (in Ukrainian).
4. *Mykhalichko O.B.* Phase equilibria and crystal structures of compounds in the {La, Gd, Er}–Cu–Ga–Si systems at 600 °C: Ph.D. thesis, Lviv National University, Lviv. 2013. 20 p. (in Ukrainian).
5. *Dwight A.E.* Rare earth–Au(Cu)–X compounds with the Fe_2P -, CaIn_2 -, and MgAgAs -types. *Proc. Rare Earth Res. Conf., 12th, Colorado*. 1976. Vol. 1. P. 480–489.
6. *Nakotte H., Briick E., Prokeš K., de Boer F.R., Kuang Jian-ping, Cui Hui-jun, Li Jing-yuan, Yang Fu-ming* Electronic properties of CeCuGa and LaCuGa . *IEEE Transactions on Magnetics*. 1994. Vol. 30(2). P. 1202–1204. (<https://doi.org/10.1109/20.312231>).
7. *Szytula A., Tyvanchuk Yu., Jaworska-Gołąb T., Zarzycki A., Kalychak Y.M., Gondek L., Stüsser N.* 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. (<https://doi.org/10.30970/cma1.0012>).
8. *Chevalier B., Bobet J. L., Pasturel M., Gaudin E., Etourneau J. R.* Structure and magnetic properties of the ternary gallides CeMg (M = Mn, Co and Cu) and their hydrides. *J. Alloys Compd*. 2003. Vol. 356/357. P. 147–150. ([https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01223-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01223-9)).
9. *Szytula A., Penc B., Gondek L.* Magnetic properties and electronic structure of CeTIn (T = Ni, Cu, Pd, Au) compounds. *Acta Physica Polonica A*. 2007. Vol. 111(4). P. 475486. (<https://doi.org/10.12693/APHYSPOLA.111.475>).
10. *Szytula A., Kaczorowski D., Kalychak M., Penc B., Tyvanchuk Yu., Winiarski A.* Electronic structure and magnetic properties of the compound CeCuIn . *J. Phys. Chem. Solids*. 2008. Vol. 69. P. 2416–2419. (<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.04.031>).
11. *Szytula A., Tyvanchuk Yu., Kalychak Y.M., Penc B., Winiarski A.* Electronic structures of RCuIn and R_2CuIn_3 (R = La, Ce, Pr). *Materials Science-Poland*. 2008. Vol. 26(4). P. 1061–1067.
12. *Malik S.K., Adroja D.T., Padalta B.D., Vijayaraghavan R.* Magnetic susceptibility and electrical resistivity of new equiatomic ternary cerium based compounds: CeRhIn and CeCuIn . *Physica B*. 1990. Vol. 163. P. 89–92. ([https://doi.org/10.1016/0921-4526\(90\)90134-G](https://doi.org/10.1016/0921-4526(90)90134-G)).
13. *Bobet J.L., Pasturel M., Chevalier B.* Relationship between structure and sorption kinetic behaviour for ternary CeMX compounds. *Intermetallics*. 2006. Vol. 14. P. 544–550. (<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2005.09.009>).

14. Nakotte H., Prokeš K., de Boer F.R., Kuang Jian-pin, Cui Hui-jin, Li Jing-yuan, Yang Fuming, Sechovsky V., Mihalik M. Electronic Properties of $Ce(Cu,Ga)_2$. IEEE Trans. Magn. 1994. Vol. 30(2). P. 1205–1207. (<https://doi.org/10.1109/20.312230>).
15. Zhengxiao Li, Yupeng Wang, Jianlin Luo, Xiaohaag Cai, Weijun Yao, Duo Jin, Jianping Kuang, Fuming Yang Specific heat and resistivity study of heavy fermion compound $CeCuGa$. Physica C. 1991. Vol. 185–189. P. 2635–2636. ([https://doi.org/10.1016/0921-4534\(91\)91440-F](https://doi.org/10.1016/0921-4534(91)91440-F)).
16. Hou, Y., Jin, D., Wang, Y., Luo, J., Nyeanchi, E., Brewer, D.F., Thomson, A.L. Electronic Properties of $CeCuGa$. Chinese Phys. Lett. 1998. Vol. 15(1). P. 62–64. (<https://doi.org/10.1088/0256-307X/15/1/025>).
17. Hu Q., Xianyu Z., Qui M., Yan X., Cheng Z., Zhao Q., Sun W. Magnetic properties of nanocrystalline heavy fermion $CeCuGa$ material at low temperatures. J. Magn. Magn. Mater. 1995. Vol. 140–144. P. 1225–1226. ([https://doi.org/10.1016/0304-8853\(94\)00856-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)00856-6)).
18. Gupta S., Suresh K.G. Review on magnetic and related properties of RTX compounds. J. Alloys Compd. 2015. Vol. 618. P. 562–606. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.079>).
19. Horiacha M., Zinko L., Nychporuk G., Serkiz R., Zaremba V. The $GdTIn_{1-x}M_x$ ($T = Ni, Cu; M = Al, Ga; 0 < x < 1$) systems. Visnyk Lviv University. Series Chemistry. 2017. Vol. 58(1). P. 77–85 (in Ukrainian).
20. Horiacha M., Rynilo N., Nychporuk G., Serkiz R., Pöttgen R., Zaremba V. The interaction of the components in $YCuIn_{1-x}$ ($M = Al, Ga$) systems. Ukr. Chem. Journ. 2018. Vol. 84(11). P. 31–37 (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.30970/vch.5901.067>).
21. Dominyuk N., Nychporuk G., Muts I., Zaremba V. The $RECu_{1-x}Ga_xIn$ ($RE = La, Ce$) systems at 870 K. Chem. Met. Alloys. 2020. Vol. 13. P. 1–7. (<https://doi.org/10.30970/cma13.0395>).
22. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
23. STOE WinXPOW, Version 1.2, STOE & CIE GmbH. Darmstadt, 2001.
24. Rodríguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FULLPROF. Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
25. Krypyakevych P.I., Markiv V.Y., Melnyk E.V. Crystal structures of the compounds $ZrNiAl$, $ZrCuGa$ and their analogues. Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A 1967. Vol. 8. P. 750–753. (in Ukrainian).
26. Duwell E.J., Baenzinger N.C. The crystal structure of KHg and KHg_2 . Acta Crystallogr. 1955. Vol. 8. P. 705–710. (<https://doi.org/10.1107/S0365110X55002168>).
27. Soltys J. X-Ray Diffraction Research of the Order-Disorder Transitions in the Ternary Heusler Alloys B_2MnAl ($B = Cu, Ni, Co, Pd, Pt$). Phys. Status Solidi A. 1981. Vol. 66. P. 485–491. (<https://doi.org/10.1002/pssa.2210660210>).
28. Dmytrakh O.V., Kalychak Ya.M. The system $La-Cu-In$. Izv. AN SSSR. Metall. 1990. Vol. 6. P. 197–199. (in Russian).
29. Nowotny H. Die Kristallstrukturen von Ni_5Ce , Ni_5La , Ni_5Ca , Cu_5La , Cu_5Ca , Zn_5La , Zn_5Ca , Ni_2Ce , $MgCe$, $MgLa$ und $MgSr$. Z. Metallkd. 1942. Bd. 34. S. 247–253. (<https://doi.org/10.1515/ijmr-1942-341101>).
30. Baranyk V.M., Kalychak Ya.M. The system $Ce-Cu-In$. Neorg. Mater. 1991. Vol. 27. P. 1235–1238. (in Russian).
31. Emsley J. The Elements: 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1991. 251 p.
32. Zaremba N., Schepilov Yu., Nychporuk G., Pavlyuk V., Zaremba V. The $LaNiIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ge$) systems. Visn. Lviv Univ. Ser. Chem. 2020. Vol. 61(1). P. 44–51 (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.30970/vch.6101.044>).
33. Zaremba N., Nychporuk G., Schepilov Yu., Panakhyd O., Muts I., Hlukhyy V., Pavlyuk V. The $CeNiIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga$) systems at 873 K. Ukr. Chem. Journ. 2018. Vol. 84(12). P. 76–84 (in Ukrainian).

34. Zaremba N., Nychyporuk G., Schepilov Yu., Serkiz R., Hlukhyy V., Pavlyuk V. The interaction of the components in the CeNiIn_{1-x}M_x (M = Ge, Sb) systems. Visn. Lviv Univ. Ser. Chem. 2019. Vol. 60(1). P. 82–90 (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.30970/vch.6001.082>).
35. Horiacha M., Savchuk I., Nychyporuk G., Serkiz R., Zaremba V. The YNiIn_{1-x}M_x (M = Al, Ga, Sb) systems. Visn. Lviv Univ. Ser. Chem. 2018. Vol. 59(1). P. 67–75 (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.30970/vch.5901.067>).
36. Klicpera M., Javorský P., Daniš S. The change of anisotropy in TbNi(Al,In) compounds studied by low temperature x-ray diffraction. J. Phys. Conf. Ser. 2011. Vol. 303. P. 012031(6). (<https://doi.org/10.1088/1742-6596/303/1/012031>).
37. Horiacha M., Halyatovskii B., Horiacha S., Nychyporuk G., Pöttgen R., Zaremba V. The TbNiIn_{1-x}M_x (M = Al, Ge, Sb) systems. Visn. Lviv Univ. Ser. Chem. 2020. Vol. 61(1). P. 52–62. (<https://doi.org/10.30970/vch.6101.052>).
38. Zaremba N.V. Intermetallic phases in RENiIn–RENiM (RE = La, Ce; M = Al, Ga, Ge) systems and related to them: Ph.D. thesis, Lviv Nat. Univ. Lviv 2020 23 p. (in Ukrainian).

SUMMARY

Nazar ZAREMBA, Galyna NYCHYPORUK, Myroslava HORIACHA, Vasyl ZAREMBA

THE RCuIn_{1-x}Ga_x (R = La, Ce) SYSTEMS AT 870 K

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mephodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: halyna.nychyporuk@lnu.edu.ua*

The presented work is devoted to the study of LaCuIn_{1-x}Ga_x and CeCuIn_{1-x}Ga_x systems for the purpose of solubility of the fourth component in equiatomic compounds and structural characteristics of solid solutions.

The samples for the investigation were synthesized by arc-melting of metals (purities better than 0.998) with subsequent annealing at 870 K for a month. The phase compositions of the alloys were characterized by means of X-ray powder diffraction (DRON-2.0M, FeK α -radiation, HZG 4a, CuK α -radiation) and scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM Tescan Vega 3 LMU).

According to the results of experimental studies in the LaCuIn_{1-x}Ga_x system at 870 K, the solubility of Gallium in the LaCuIn compound is 6.7 at. % and the composition of solid solution is LaCuIn_{1.0-0.8}Ga_{0-0.2} (ZrNiAl-type structure; $a = 0.75500\text{--}0.75234(8)$; $c = 0.42800\text{--}0.42963(6)$ nm; $V = 0.21128\text{--}0.21060(4)$ nm³). The 16.7 at. % of Indium dissolves in the LaCuGa compound, and solid solution described by formula: LaCuGa_{1.0-0.5}In_{0-0.5} (KHg₂-type structure; $a = 0.45439(8)\text{--}0.46393(18)$; $b = 0.74991(16)\text{--}0.76130(35)$; $c = 0.75760(14)\text{--}0.76916(31)$ nm; $V = 0.25815(3)\text{--}0.27166(6)$ nm³).

In the CeCuIn_{1-x}Ga_x system at 870 K we observed the formation two limited solid solutions with the structures of starting compounds: CeCuIn_{1.0-0.8}Ga_{0-0.2} (ZrNiAl-type structure; $a = 0.74915\text{--}0.74425(12)$; $c = 0.42452\text{--}0.42794(9)$ nm; $V = 0.20633\text{--}0.20528(6)$ nm³) and CeCuGa_{1.0-0.5}In_{0-0.5} (KHg₂-type structure; $a = 0.45078(10)\text{--}0.45787(14)$; $b = 0.74005(17)\text{--}0.74945(25)$; $c = 0.75207(16)\text{--}0.76222(24)$ nm; $V = 0.25089(9)\text{--}0.26155(6)$ nm³). In the both systems in equilibrium with the main phases there is a phase with a MnCu₂Al-type structure in almost the entire concentration range.

Comparison of the studied systems with the previously studied systems RTIn_{1-x}M_x (R = La, Ce, Y, Gd, Tb; T = Ni, Cu; M = Al, Ga, Ge, Sb) indicates common trends of nature of the interaction between the components.

Keywords: gallium, indium, powder data, solid solution.

Стаття надійшла: 05.07.2021.
Після доопрацювання: 28.07.2021.
Прийнята до друку: 30.09.2021.