

УДК 546.3-866.711.682

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2024.75.028>

Галина НИЧИПОРУК, Ореста ДМИТРАХ, Ярослав КАЛИЧАК

СИСТЕМА La–Ni–In: ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ СПОЛУК

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

Методами рентгенівського фазового і, частково, мікроструктурного аналізів та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії встановлено фазові рівноваги та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Ni–In у повному концентраційному інтервалі за температури 870 K (область 0–0,333 ат. часток La) та 670 K (область > 0,333 ат. часток La). У системі виявлено розчинність індію у сполуці LaNi₅ (до 8,5 ат. %) та нікелю у сполуці La₂In (до 5 ат. %) і підтверджено існування 14 тернарних сполук: LaNi₇In₆ (CT LaNi₇In₆), LaNi₉In₂ (CT YNi₉In₂), LaNi₃In₆ (CT LaNi₃In₆), LaNi₅In (CT CeNi₅Sn), LaNi₃In₂ (CT HoNi_{2,6}Ga_{2,4}), LaNi₄In₄ (CT YNiAl₄), La₄Ni₇In₈ (CT Ce₄Ni₇In₈), La₅Ni₆In₁₁ (CT Pr₅Ni₆In₁₁), LaNi₂In (CT PrCo₂Ga), LaNiIn (CT ZrNiAl), LaNi_{0,5–0,25}In_{1,5–1,75} (CT AlB₂), La₂Ni₂In (CT Mo₂FeB₂ і CT o-La₂Ni₂In), La₁₁Ni₄In₉ (CT Nd₁₁Pd₄In₉), La₁₂Ni₆In (CT Sm₁₂Ni₆In). Методом порошку уточнено кристалічну структуру сполук o-La₂Ni₂In і La₁₂Ni₆In. Для сполуки зі структурою типу YNi₉In₂ визначено область гомогенності, яка описується складом LaNi_{9–8,2}In_{2–2,8}.

Keywords: індій, метод порошку, потрійна система, тернарна сполука.

Вступ

Потрійнні системи рідкісноземельних металів з перехідними металами, особливо 3d-металами 7–12 груп Періодичної системи, та p-елементами 3–5 груп, є плідними на інтерметалічні сполуки. Ці сполуки вирізняються різноманітністю складу, складністю кристалічної структури, унікальністю фізичних властивостей. Значною мірою це стосується систем, де p-елементом є індій, а d-металом кобальт, нікель чи мідь. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем міді побудовані практично для всіх рідкісноземельних металів [1]. У них утворюється від шести (у системі Y–Cu–In) до дев'яти (у системі Ce–Cu–In) сполук, більшість з яких зосереджені в області до 33,3 ат. % РЗМ. Попередній огляд сполук систем РЗМ–Ni–In описаний у [2]. Сьогодні побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану систем з Y [3], Ce [4], Gd [5], Tb [6], Dy [7], Ho [8], Er [9], Tm [10], Lu [11]. На відміну від систем міді вони багатші на потрійні сполуки, які більш різноманітні за хімічним складом і кристалічною структурою. Продовжуючи систематичні дослідження взаємодії компонентів у системах РЗМ–Ni–In, представляємо діаграму фазових рівноваг

системи La–Ni–In за температури 870 К (область 0–0,333 ат. часток La) та 670 К (область > 0,333 ат. часток La).

З літературних джерел відомо про існування в системі сполук LaNi_7In_6 [1, 12], LaNi_9In_2 [1, 2, 13, 14], LaNi_3In_6 [1, 2], LaNi_5In [1, 2, 15], LaNi_3In_2 [1, 2], LaNiIn_4 [1, 2, 12], $\text{La}_4\text{Ni}_7\text{In}_8$ [1, 2], $\text{La}_5\text{Ni}_6\text{In}_{11}$ [1, 2], LaNi_2In [1, 2], LaNiIn [16], $\text{LaNi}_{0,5}\text{In}_{1,5}$ [1, 2] ($\text{LaNi}_{0,25}\text{In}_{1,75}$ [20]), $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}$ [1, 2, 17], $\text{La}_{11}\text{Ni}_4\text{In}_9$ [18, 19], $\text{La}_{12}\text{Ni}_6\text{In}$ [1]. Для сполук LaNi_9In_2 [13], LaNi_5In [21], LaNi_2In [22, 23], LaNiIn [24–30], $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}$ [31] та твердого розчину $\text{LaNi}_{5-x}\text{In}_x$ [32] досліджено воденьсорбційні властивості.

Для подвійних систем La–Ni [33, 34], La–In [35–37] і Ni–In [38, 39], які обмежують досліджувану потрійну, побудовано діаграми стану та досліджено кристалічні структури сполук.

Матеріали та методика експерименту

Для дослідження взаємодії компонентів у системі La–Ni–In виготовлено понад 130 подвійних і потрійних сплавів. Зразки масою близько 1 г синтезували електродуговим сплавлянням шихти з компактних металів (лантан з вмістом 0,999 мас. частки La; нікель – 0,9992 мас. частки Ni, індій – 0,9999 мас. частки In) у відповідних масових співвідношеннях в атмосфері очищеного аргону (гетер – губчастий титан). Для забезпечення гомогенізації сплави переплавляли двічі. Втрати під час плавлення не перевищували 1 мас. %, тому склад сплавів приймали таким, що дорівнює складу шихти. Одержані зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах за 870 К упродовж місяця (область 0–0,333 ат. часток La) та за 670 К (область > 0,333 ат. часток La) упродовж двох місяців з наступним загартовуванням у холодну воду без попереднього розбивання ампул. Сплави литі та відпалені стійкі до дії навколишнього середовища протягом тривалого часу, за винятком сплавів із вмістом від ~0,30 до ~0,60 ат. часток La та ~ до 0,10 ат. часток Ni, які впродовж кількох тижнів руйнувалися з утворенням аморфних фаз і кристалічного індію.

Фазовий аналіз виконували за рентгенограмами, отриманими в камерах Дебая–Шеррера (Сг К-випромінювання) та на порошковому дифрактометрі (ДРОН-2.0, Fe К α -випромінювання) шляхом порівняння порошкограм досліджуваних сплавів із порошкограмами відомих бінарних та тернарних сполук і чистих компонентів. Теоретичні рентгенограми отримували за допомогою програм Powder Cell [40] і STOE WinXPOW [41]. Для детальнішого вивчення кристалічної структури (програма FullProf [42]) використовували масиви експериментальних даних, отриманих на дифрактометрі STOE STADI P (Cu К α_1 -випромінювання). Аналіз мікроструктур поверхонь окремих зразків та кількісний і якісний аналіз проводили на сканувальному електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU, оснащеному детектором Oxford Instruments SDD X-Max^{N20}.

Результати досліджень та обговорення

За результатами рентгенівського фазового та, частково, мікроструктурного і локального рентгеноспектрального аналізів (рис. 1) побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Ni–In у повному концентраційному інтервалі за температури 870 К (область 0–0,333 ат. часток La) та 670 К (область > 0,333 ат. часток La) (рис. 2).

За умов дослідження підтверджено існування ряду бінарних сполук подвійних систем: La_3In (структурний тип (СТ) AuCu_3), La_2In (СТ Ni_2In), La_3In_5 (СТ Pu_3Pd_5),

LaIn (CT CsCl), LaIn₂ (CT KHg₂), LaIn₃ (CT AuCu₃); La₃Ni (CT Fe₃C), La₇Ni₃ (CT Th₇Fe₃), LaNi (CT TiI), La₂Ni₃ (CT La₂Ni₃), LaNi₂ (CT MgCu₂), LaNi₃ (CT PuNi₃), La₂Ni₇ (CT Ce₂Ni₇), LaNi₅ (CT CaCu₅); Ni₃In (CT Mg₃Cd), Ni₂In (CT Ni₂In), ζ (Ni_xIn_{1-x}, CT NiAs), Ni₁₃In₉ (CT Ni₁₃Ga₉), NiIn (CT CoSn), Ni₂In₃ (CT Ni₂Al₃), а також 14 тернарних сполук у системі La–Ni–In, склади та кристалографічні характеристики яких наведено у табл. 1.

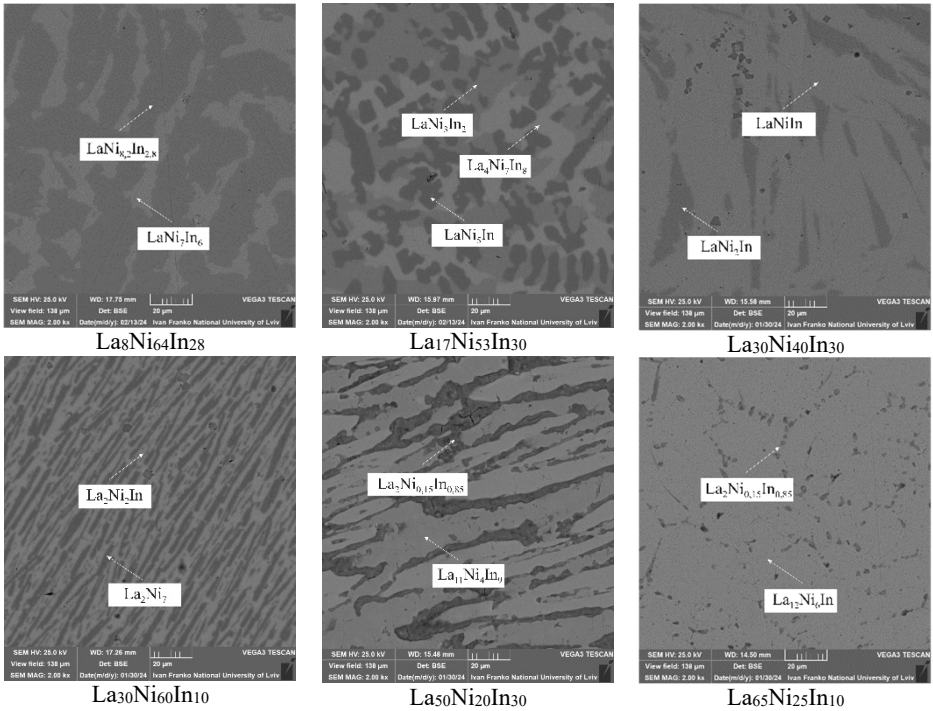


Рис. 1. Фотографії поверхонь мікрошліфів окремих зразків системи La–Ni–In.

Fig. 1. Scanning electron micrographs of polished samples of the La–Ni–In system.

Бінарні сполуки практично не розчиняють третього компонента, за винятком сполук LaNi₅ зі структурою типу CaCu₅ і La₂In зі структурою типу Ni₂In. Перша, за даними дослідження монокристала, розчиняє вздовж ізоконцентрати 16,7 ат. % La біля 8,5 ат. % In [14]. Заміщення атомів нікелю атомами індію відбувається в положенні 3g (1/2 0 1/2) просторової групи *P6/mmm*. У цьому випадку параметри елементарної комірки очікувано зростають від $a = 0,5009$; $c = 0,3983$ нм [34] для LaNi₅ до $a = 0,5042$; $c = 0,4009$ нм для LaNi_{4,49}In_{0,51} [14]. За даними [32] у сплавах, відпалених за 1500 K, зафіксована гранична розчинність індію при складі LaNi_{4,8}In_{0,2} і, що сплав цього складу поглинає 6,4 атома водню на формульну одиницю. Розчинність нікелю (до 5 ат. %) у сполуці La₂In вздовж ізоконцентрати 66,7 ат. % La зафіксована за результатами EDX аналізу двофазових сплавів La₅₀Ni₂₀In₃₀ та La₆₅Ni₂₅In₁₀ (див. рис. 1). Граничний склад описується формулою La₂Ni_{0,15}In_{0,85}.

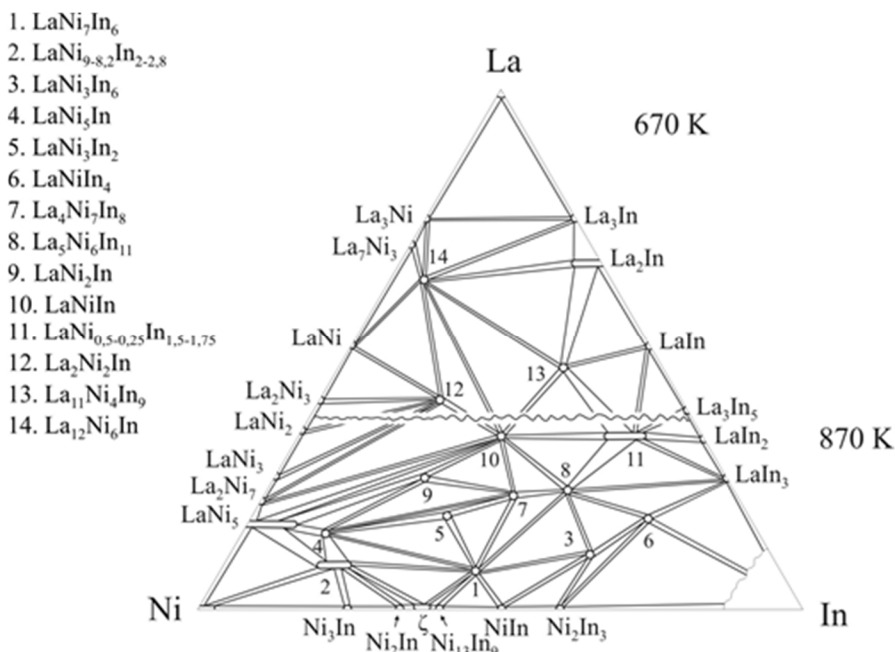


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Ni–In за 870 K (область 0–33,3 ат. % La) та 670 K (область > 33,3 ат.% La) (нумерація сполук відповідає даним табл. 1).

Fig. 2. Isothermal section of the phase diagram of La–Ni–In system at 870 K (region 0–33,3 at. % La) and 670 K (region > 33,3 at.% La) (the numbering of compounds corresponds to the data in the table 1).

Сполуки системи La–Ni–In можна розділити на три групи: сполуки багаті на нікель – це складні багаточарові сполуки з високими значеннями координаційних чисел атомів; сполуки середньої частини концентраційного трикутника – двошарові сполуки з координаційними многогранниками у вигляді призми; сполуки багаті лантаном – складні багаточарові сполуки з порівняно низькими значеннями координаційних чисел атомів. До першої групи належать сполуки LaNi_9In_2 , LaNi_7In_6 , LaNi_3In . Другу групу становлять сполуки LaNi_3In_6 , LaNi_3In_2 , LaNiIn_4 , $\text{La}_4\text{Ni}_7\text{In}_8$, $\text{La}_5\text{Ni}_6\text{In}_{11}$, LaNi_2In , LaNiIn , $\text{LaNi}_{0,5-0,25}\text{In}_{1,5-1,75}$, $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}$ та $\text{La}_{11}\text{Ni}_4\text{In}_9$. Третя група представлена сполукою $\text{La}_{12}\text{Ni}_6\text{In}$.

Сполука LaNi_9In_2 зі тетрагональною структурою типу YNi_9In_2 має область гомогенності вздовж ізоконцентрати лантану 8,3 ат %, яка описується формулою $\text{LaNi}_{9-8,2}\text{In}_{2-2,8}$. Граничний склад з боку багатого індієм визначено за дослідженнями кристалічної структури методом монокристала [14] і підтверджено EDX аналізом двофазового сплаву $\text{La}_8\text{Ni}_{64}\text{In}_{28}$ (див. рис. 1). Ще однією особливістю цієї сполуки є роздвоєння положення атомів лантану за кімнатної температури та за $T = 100$ K. Якщо у прототипі YNi_9In_2 атоми РЗМ розташовані в положенні $2a$ (0 0 0), то у сполуці лантану він займає положення $2a$ (0 0 0) та $4e$ (0 0 z) ($z \sim 0,05$) з коефіцієнтами

заповнення 0,26 та 0,37, відповідно [14]. Сполука LaNi_9In_2 характеризується типовою для металів електропровідністю і є парамагнетиком Паулі [13]. Наводнення сплаву призводить до утворення гідриду $\text{LaNi}_9\text{In}_2\text{H}_{0,95}$ з вихідною структурою і дещо більшими параметрами комірки [13].

Таблиця 1

Кристалграфічні характеристики сполук системи La–Ni–In

Table 1

Crystallographic characteristics of the compounds in the La–Ni–In system

№ п/п	Сполука	Структурний тип	Просторова група	Параметри комірки, нм			Літера-тура
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1.	LaNi_7In_6	LaNi_7In_6	<i>Ibam</i>	0,8066	0,9248	1,2465	1, 12
2.	LaNi_9In_2 $\text{LaNi}_{8,2}\text{In}_{2,8}$	YNi_9In_2	<i>P4/mbm</i>	0,8339	–	0,4877	1, 2
				0,8285	–	0,4871	13
				0,83976	$T = 295 \text{ K}$	0,50439	14
				0,83814	$T = 100 \text{ K}$	0,50352	14
3.	LaNi_3In_6	LaNi_3In_6	<i>Pmmn</i>	0,4388	0,7574	1,2110	1, 2
4.	LaNi_5In	CeNi_5Sn	<i>P63/mmc</i>	0,4957	–	1,9969	1, 2, 15
5.	LaNi_3In_2	$\text{HoNi}_{2,6}\text{Ga}_{2,4}$	<i>P6/mmm</i>	0,9334	–	0,4356	1, 2
6.	LaNiIn_4	YNiAl_4	<i>Cmcm</i>	0,4484	1,6885	0,7199	1, 2
				0,4482	1,6895	0,7221	12
7.	$\text{La}_4\text{Ni}_7\text{In}_8$	$\text{Ce}_4\text{Ni}_7\text{In}_8$	<i>Cmmm</i>	1,4757	2,4187	0,4398	1, 2
8.	$\text{La}_5\text{Ni}_6\text{In}_{11}$	$\text{Pr}_5\text{Ni}_6\text{In}_{11}$	<i>Cmmm</i>	1,4640	1,4674	0,4439	1, 2
9.	LaNi_2In	PrCo_2Ga	<i>Pmma</i>	0,5254	0,4131	0,7169	1, 2
10.	LaNiIn	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	0,7613	–	0,4035	16
				0,7607	–	0,4059	18
11.	$\text{LaNi}_{0,5}\text{In}_{1,5}$ $\text{LaNi}_{0,25}\text{In}_{1,75}$	AlB_2	<i>P6/mmm</i>	0,4837	–	0,4036	1, 2
				0,4850	–	0,3963	20
12.	$\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}$ <i>o</i> - $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}$	Mo_2FeB_2 <i>o</i> - $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}$	<i>P4/mbm</i> <i>Pbam</i> <i>Pbam</i>	0,7611	–	0,3918	1, 2
				0,75840	1,54891	0,39151	17
				0,7588(1)	1,5499(3)	0,3915(1)	*
13.	$\text{La}_{11}\text{Ni}_4\text{In}_9$	$\text{Nd}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$	<i>Cmmm</i>	1,50173	2,2515	0,38381	18
				1,50061	2,25039	0,38347	19
14.	$\text{La}_{12}\text{Ni}_6\text{In}$	$\text{Sm}_{12}\text{Ni}_6\text{In}$	<i>Im-3</i>	1,0209	–	–	1, 2
				1,0254(4)	–	–	*

* Результати цієї праці.

Сполука LaNi_7In_6 має власний тип структури, який є варіантом ромбічної деформації кубічної структури типу NaZn_{13} . Структура цієї сполуки частково неупорядкована, зокрема у положенні 8j є статистична суміш атомів Ni/In у співвідношенні 0,180/0,820, що приводить до складу $\text{LaNi}_{7,36}\text{In}_{5,64}$. Це, а також незначні зміни параметрів елементарної комірки цієї фази у сплавах близьких до стехіометричного складу, свідчить про незначну (в межах 2–3 ат. %) область гомогенності [12].

Сполука LaNi_5In має гексагональну структуру типу CeNi_5Sn [15]. Результатом її гідрування за кімнатної температури і тиску водню до 10 МПа є утворення гідриду

$\text{LaNi}_5\text{InH}_{1,8}$ зі структурою металічної матриці і незначним збільшенням параметрів комірки [21].

Для цієї групи сполук координаційні числа атомів лантану перебувають у межах 18–20, атомів нікелю – 10–12 (ікосаедр і його похідні) та атомів індію – 13–15.

Для двошарових структур (друга група сполук) координаційними многогранниками атомів лантану зазвичай є гексагональні та пентагональні призми ($KЧ = 12–20$), атомів індію – тетрагональні призми ($KЧ = 12–14$), а атомів нікелю – многогранники типу атомів Cu у структурі CaCu_5 або частіше тригональні призми ($KЧ = 9–12$). У всіх випадках призми екваторіально центровані додатковими атомами. Для атомів лантану й, у деяких випадках, атомів індію центрованими є також основи призм. У структурі сполуки LaNiIn_4 можна виокремити призми $[\text{InIn}_8]$, аналогічні до структури чистого індію. Зі зміною стехіометрії сполук змінюється склад атомних шарів. За низьких концентрацій лантану в обох шарах є усі сорти атомів (La + Ni + In). Сюди належать сполуки LaNi_3In_6 , LaNi_3In_2 , LaNiIn_4 , $\text{La}_4\text{Ni}_7\text{In}_8$, $\text{La}_5\text{Ni}_6\text{In}_{11}$. Зі збільшенням вмісту лантану, зокрема в сполуках LaNi_2In та LaNiIn , в одному шарі є атоми La та Ni, а в іншому Ni та In. При подальшому збільшенні вмісту лантану (сполуки $\text{LaNi}_{0,5–0,25}\text{In}_{1,5–1,75}$, $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}$ і $\text{La}_{11}\text{Ni}_4\text{In}_9$) один шар складається виключно з атомів La, а інший – із атомів Ni та In. Варто зауважити, що зі збільшенням вмісту La зменшується значення найкоротшого періоду від 0,4484 нм для LaNiIn_4 до 0,3838 нм для $\text{La}_{11}\text{Ni}_4\text{In}_9$.

Сполука зі структурою типу AlB_2 , подібно до ізоструктурних сполук у системах Ce–Ni–In і La–Cu–In [1], має область гомогенності вздовж ізоконцентрати рідкісноземельного металу. За даними [1] і [20] вона перебуває в межах від 50 до 58 ат. % In, а її склад описується формулою $\text{LaNi}_{0,5–0,25}\text{In}_{1,5–1,75}$. Як і в сполуці $\text{CeNi}_{0,3–0,2}\text{In}_{1,7–1,8}$ зі збільшенням вмісту індію в межах області гомогенності значення параметра комірки a зростає, а параметра c – зменшується. У цьому випадку для сполуки $\text{LaCu}_{0,5–0,2}\text{In}_{1,5–1,8}$ значення обох періодів зростають [1].

Сполука $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}$ існує у вигляді двох модифікацій. За даними диференційного термічного аналізу до температури 820 К існує тетрагональна модифікація із структурою типу Mo_2FeB_2 , а вище – o -ромбічна модифікація (рис. 3,а) із власним типом структури [17]. Ромбічна модифікація також двошарова і близько споріднена до тетрагональної. Метрично вони пов'язані співвідношеннями: $a_o \sim a_i$; $b_o \sim 2a_i$; $c_o \sim c_i$. Оскільки структуру o -ромбічної модифікації сполуки $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}$ визначено за монокристальними даними, то ми виконали уточнення її кристалічної структури методом порошку (програма FullProf) за масивом даних, отриманих на дифрактометрі STOE STADI P (рис. 3,а; табл. 2), використавши монокристальні дані [17] як модель.

Гідрогенсорбційні властивості вивчено для сполук LaNi_2In , LaNiIn і $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}$. Сполука LaNi_2In поглинає до 3,5 атомів водню на формульну одиницю без зміни типу вихідної структури [22, 23]. Очевидно, найбільше досліджень [24–30] присвячено гідрогенсорбційним властивостям сполуки LaNiIn , яка без зміни структури поглинає до 2 атомів водню на формульну одиницю [24]. Гідрид LaNiInH_2 розкладається у дві стадії при нагріванні до 800 К. На прикладі сполуки LaNiInH_2 (разом із сполуками церію та неодиму) вперше було виявлено аномально коротку відстань між атомами водню в $\sim 1,6$ Å всупереч емпіричному правилу 2 Å [25]. Електронна структура цього гідриду досліджена у [28]. Тетрагональна фаза $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}$ поглинає водень із зміною структури до ромбічної (просторова група

Pbam). Граничний склад описується формулою $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{InIn}_{5,0}$ зі збільшенням об'єму комірки на 14,7 % [31].

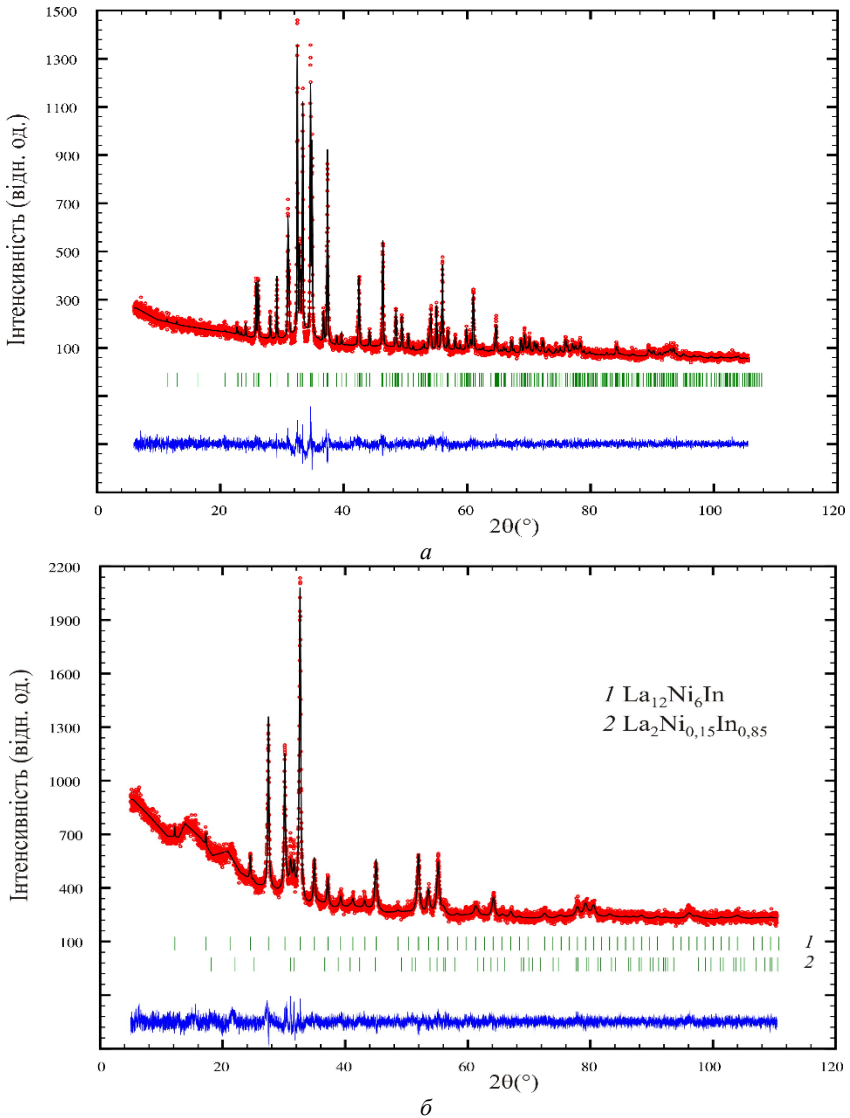


Рис. 3. Експериментальна (•), розрахункова (–) та різницева (знизу) дифрактограми зразків: $a - \text{La}_{40}\text{Ni}_{40}\text{In}_{20}$; $b - \text{La}_{65}\text{Ni}_{25}\text{In}_{10}$ (1 – $\text{La}_{12}\text{Ni}_6\text{In}$; 2 – $\text{La}_2\text{Ni}_{0.15}\text{In}_{0.85}$) (STOE STADI P, $\text{Cu } K\alpha_1$ -випромінювання).

Fig. 3. Experimental (•), calculated (–) and difference (bottom) X-ray patterns of the alloys: $a - \text{La}_{40}\text{Ni}_{40}\text{In}_{20}$; $b - \text{La}_{65}\text{Ni}_{25}\text{In}_{10}$ (1 – $\text{La}_{12}\text{Ni}_6\text{In}$; 2 – $\text{La}_2\text{Ni}_{0.15}\text{In}_{0.85}$) (STOE STADI P, $\text{Cu } K\alpha_1$ -radiation).

Як уже згадувалось вище, третя група представлена сполукою $\text{La}_{12}\text{Ni}_6\text{In}$ із кубічною структурою типу $\text{Sm}_{12}\text{Ni}_6\text{In}$. Оскільки для цієї сполуки визначено лише параметри елементарної комірки, то ми виконали уточнення її кристалічної структури методом порошку (дифрактометр STOE STADI P, Cu $K\alpha_1$ -випромінювання, програма FullProf) (рис. 3, б).

Деталі експерименту та результати уточнення кристалічної структури сполуки $\text{La}_{12}\text{Ni}_6\text{In}$ наведені у табл. 2. Найкоротші міжатомні відстані у цій структурі: La–La 0,3787; La–Ni 0,2831; La–In 0,3669; Ni–Ni 0,2418 нм. Особливістю структури є ікосаедрична координація атомів індію, що рідко трапляється у потрійних індидах. Ще одна особливість – наявність пар Ni–Ni на відстані 0,2418 нм (у чистому нікелі – 0,2592 нм [43]), що є у здвоєних основах тетрагональних антипризм [1].

Таблиця 2

Деталі експерименту та результати уточнення кристалічної структури сполук $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}$ і $\text{La}_{12}\text{Ni}_6\text{In}$

Table 2

Experimental details and results of crystal structure refinement of $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}$ and $\text{La}_{12}\text{Ni}_6\text{In}$ compounds

Склад зразка	$\text{La}_{40}\text{Ni}_{40}\text{In}_{20}$	$\text{La}_{65}\text{Ni}_{25}\text{In}_{10}$ ¹
Склад сполуки	$\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}$	$\text{La}_{12}\text{Ni}_6\text{In}$
Розрахована густина D_x , г/см ³	7,358	6,573
Структурний тип	<i>o</i> - $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}$	$\text{Sm}_{12}\text{Ni}_6\text{In}$
Просторова група	<i>Pbam</i> , № 55	<i>Im</i> -3, № 204
Символ Пірсона	<i>oP</i> 20	<i>cI</i> 38
Дифрактометр	STOE STADI P	
Випромінювання, Å	1,54060 (Cu $K\alpha_1$)	
Межі 2θ , °	6,00–105,54	5,00–110,585
Крок, час знімання	0,015°, 300 с	0,015°, 300 с
Параметри комірки, нм	$a = 0,7588(1)$; $b = 1,5499(3)$; $c = 0,3915(1)$	$a = 1,0254(4)$
Об'єм комірки, нм ³	0,4604(1)	1,0782(6)
Параметри атомів:	La1 4h 0,1048(5) 0,2165(3) 1/2 La2 4h 0,2516(7) 0,4643(3) 1/2 Ni1 4g 0,0520(13) 0,0756(6) 0 Ni2 4g 0,3002(14) 0,3192(6) 0 In 4g 0,4253(7) 0,1286(3) 0	La 24g 0 0,1860(4) 0,3057(4) Ni 12e 0,1179(8) 0 1/2 In 2a 0 0 0
V_{Overall} , Å ²	0,77(6)	1,25(7)
Корекція на абсорбцію, $\mu_{\text{R}}^{\text{eff}}$	2,4	1,3
Параметри профілю U ; V ; W	0,057(2); 0,0; 0,014(1)	0,729(9); 0,0; 0,006(2)
Параметр; напрям текстури G	–	0,05(1); [100]
R_p ; R_{wp} , %	7,41; 9,58	4,58; 5,82
R_{Bragg} , R_F , %	8,99; 8,69	6,41; 4,89

¹Додаткова фаза $\text{La}_2\text{Ni}_{0,15}\text{In}_{0,85}$ (СТ Ni_2In ; ПГ $P6_3/mmc$; $a = 0,5655(3)$, $c = 0,7102(4)$ нм; $R_{\text{Bragg}} = 8,85$ %; $R_F = 6,02$ %; $\omega = 7,8(4)$ %).

Висновки

Побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи La–Ni–In у повному концентраційному інтервалі за температури 870 К (область 0–0,333 ат. часток La) та 670 К (область > 0,333 ат. часток La). В системі виявлено розчинність індію у

сполуці LaNi_5 (до 8,5 ат. %) та нікелю у сполуці La_2In (до 5 ат. %) і підтверджено існування 14 тернарних сполук: LaNi_7In_6 , LaNi_9In_2 , LaNi_3In_6 , LaNi_5In , LaNi_3In_2 , LaNiIn_4 , $\text{La}_4\text{Ni}_7\text{In}_8$, $\text{La}_5\text{Ni}_6\text{In}_{11}$, LaNi_2In , LaNiIn , $\text{LaNi}_{0,5-0,25}\text{In}_{1,5-1,75}$, $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}$, $\text{La}_{11}\text{Ni}_4\text{In}_9$, $\text{La}_{12}\text{Ni}_6\text{In}$. Методом порошку уточнено кристалічну структуру ромбічної модифікації сполуки $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}$ та $\text{La}_{12}\text{Ni}_6\text{In}$. Для сполуки зі структурою типу YNi_9In_2 визначено область гомогенності, яка описується формулою $\text{LaNi}_{9-8,2}\text{In}_{2-2,8}$.

Подяка

Автори вдячні провідному науковому співробітнику П. Ю. Демченку за допомогу в отриманні експериментальних масивів дифрактограм окремих сплавів та науковому співробітнику А. В. Зелінському за допомогу у дослідженні мікроструктур окремих зразків.

Г. Н. та Я. К. вдячні за фінансову підтримку фонду Simons Foundation (Award ID: 1290588).

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.* Peculiarities of the composition and structure of the compounds of the rare-earth–Ni–In system. *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 262–263. P. 341–345. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00402-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00402-7).
3. *Zaremba V., Dzevenko M., Nychyporuk G., Kalychak Ya.* Phase equilibrium in the Y–Ni–In system at 870 K. *Visn. Lviv University, Ser. Chem.* 2021. 62. P. 18–27 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.30970/vch.6201.018>.
4. *Kalychak Ya.* The component interaction in Ce–Ni–In system. *Ukr. Chem. Journ.* 1998. Vol. 64(7). P. 15–20 (in Ukrainian).
5. *Zaremba V., Dzevenko M., Pöttgen R., Kalychak Ya.* Phase equilibrium in the Gd–Ni–In system at T = 870 K. *Z. Naturforsch. B.* 2019. Vol. 74(7–8). P. 613–618. <https://doi.org/10.1515/znb-2019-0083>.
6. *Dzevenko M., Tyvanchuk Yu., Demidova Ch., Lukachuk M., Kalychak Ya.* Phase equilibria in Tb–Ni–In system at 870 K. *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2014. Iss. 55(1). P. 21–28 (in Ukrainian).
7. *Tyvanchuk Yu. B., Zaremba V. I., Akselrud L. G., Szytula A., Kalychak Ya. M.* The Dy–Ni–In system at 870 K: isothermal section, solid solutions, crystal structures. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 704. P. 717–723. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.023>.
8. *Zaremba V., Dzevenko M., Nychyporuk G., Maletska Yu., Kalychak Ya.* The system Ho–Ni–In at 870 K. *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2022. Iss. 63. P. 16–28 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.30970/vch.6301.016>.
9. *Dzevenko M., Tyvanchuk Yu., Bratash L., Zaremba V., Havela L., Kalychak Ya.* Ternary system Er–Ni–In at T = 870 K. *J. Solid State Chem.* 2011. Vol. 184(10). P. 2707–2712. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.08.006>.
10. *Tyvanchuk Yu. B., Lukachuk M., Pöttgen R., Szytula A., Kalychak Ya. M.* The ternary system Tm–Ni–In at 870 K. *Z. Naturforsch. B.* 2015. Vol. 70. P. 665–670. <https://doi.org/10.1515/znb-2015-0075>.

11. Zaremba V., Nychyporuk G., Dzevenko M., Kalychak Ya. Ternary system Lu–Ni–In at T = 870 K. Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2023. Iss. 64. P. 14–25 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.30970/vch.6401.014>.
12. Kalychak Ya. M., Zaremba V.I., Galadzhun Ya.V., Miliyanchuk K.Yu., Hoffmann R.–D., Pöttgen R. New α^1 [Ni₇] cluster in LaNi₇In₆ and distorted bcc indium cubes in LaNiIn₄. Chem. Eur. J. 2001. Vol. 7. P. 5343–5349. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20011217\)7:24<5343::AID-CHEM5343>3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20011217)7:24<5343::AID-CHEM5343>3.0.CO;2-%23).
13. Bigun I., Dzevenko M., Havela L., Kalychak Ya. RENi₉In₂ (RE = Rare-Earths Metal): Crystal Chemistry, Hydrogen Absorption, and Magnetic properties. Eur. J. Inorg. Chem. 2014. Vol. 16. P. 2631–2642. <https://doi.org/10.1002/ejic.201400058>.
14. Kalychak Ya., Dzevenko M., Babizhetskyy V., Daszkiewicz M., Gulay L. Single-crystal structure determination of LaNi_{5-x}In_x and LaNi_{9-x}In_{2+x}. Z. Naturforsch. 2020. Vol. 75b. P. 553–557. <https://doi.org/10.1515/znb-2020-0020>.
15. Pustovoychenko M., Pavlyk V., Kalychak Ya. Synthesis and crystal structure of LaNi₅In and Sm₂Ni_{2-x}In_x = 0.20. Chem. Met. Alloys. 2011. Vol. 4. P. 113–118. <https://doi.org/10.30970/cma4.0176>.
16. Ferro R., Marazza R., Rambaldi G. Equiatomic ternary phases in the alloys of the rare earths with indium and nickel or palladium. Z. Metallkunde. 1974. Bd. 65. S. 37–39. <https://doi.org/10.1515/ijmr-1974-650106>.
17. Pustovoychenko M., Svitlyk V., Kalychak Ya. Orthorhombic La₂Ni₂In form – a new intergrowth CsCl- and AlB₂-type slabs. Intermetallics. 2012. Vol. 24. P. 30–32. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.01.007>.
18. Pustovoychenko M., Tyvanchuk Yu., Hayduk I., Kalychak Ya. Crystal structure of the RE₁₁Ni₄In₉ compounds (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb and Y). Intermetallics. 2010. Vol. 18. P. 929–932. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.01.003>.
19. Provino A., Gschneidner K. A., Jr., Dhar S. K., Ferdeghini C., Mudryk Y., Manfrinetti P., Paudyal D., Pecharsky V. K. The nano-microfibrous R₁₁Ni₄In₉ intermetallics: New compounds and extraordinary anisotropy in Tb₁₁Ni₄In₉ and Dy₁₁Ni₄In₉. Acta Materialia. 2015. Vol. 91. P. 128–140. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.03.003>.
20. Sung H. H., Wu H. H., Syu K. J., Lee W. H., Chen Y. Y. A new Kondo antiferromagnet Ce(Ni_{0.25}In_{1.75}). J. Phys.: Condens. Matter. 2009. Vol. 21. P. 176004 (4 PP). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/17/176004>.
21. Bulyk I. I. Interaction of the RNi₅In (R = La, Ce and Nd) compounds with hydrogen. Int. J. Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24. P. 927–932. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(98\)00169-4](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(98)00169-4).
22. Fruchart D., Bouondina M., Kalychak Ya. M. The new hydrogen compounds RNi₂InH₂ (R = La, Pr, Nd). Coll. Abstr. VII international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (Ukraine, L'viv, September 22-25, 1999). 1999. L'viv. Ukraine. P. B4.
23. Fruchart D., Bouondina M., Gignoux D., Kalychak Ya. M., Galadzhun Ya. V. Synthesis, crystallographic characteristics of RM₂In compounds with M = Co, Ni; R = La, Pr, Nd, Sm and their hydrides. Coll. Abstr. X international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (Ukraine, L'viv, September 17-20, 2007). 2007. L'viv. Ukraine. P. 111.
24. Bulyk I. I., Yartys V. A., Denys R. V., Kalychak Ya. M., Harris I. R. Hydrides of the RNiIn (R = La, Ce, Nd) intermetallic compounds: crystallographic characterisation and thermal stability. J. Alloys Compd. 1999. Vol. 284. P. 256–261. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00953-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00953-0).
25. Yartys V. A., Denys R. V., Hauback B. C., Fjellvag H., Bulyk I. I., Riabov A. B., Kalychak Ya. M. Short hydrogen–hydrogen separation in novel intermetallic hydrides RE₃Ni₃In₃D₄ (RE = La,

- Ce and Nd). *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 330–332. P. 132–140. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01638-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01638-3).
26. *Denys R. V., Riabov A. B., Yartys V. A., Hauback B. C., Brinks H. W.* In situ powder neutron diffraction study of $\text{LaNiInD}_{1.63}$ with short D–D distances. *J. Alloys Compd.* 2003. Vol. 356–357. P. 65–68. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00101-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00101-4).
27. *Vajeeston P., Ravindran P., Vidya R., Kjekshus A., Fjellvog H., Yartys V. A.* Short hydrogen-hydrogen separation in $\text{RNiInH}_{1.333}$ (R = La, Ce, Nd). *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 67. P. 014101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.014101>.
28. *Jezeriski A., Penc B., Szytula A.* Electronic structures of LaNiIn and LaNiInH_x ($x = 1/3, 2/3, 1, 4/3$). *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 404–406. P. 204–207. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.093>.
29. *Gondek L., Kozlak K., Czub J., Rusinek D., Szytula A., Hoser A.* On the verge of short D–D distances in RNiIn deuterides. *Intermetallics.* 2013. Vol. 34. P. 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.11.002>.
30. *Klein R. A., Balderas-Xicohtencalt R., Machlen Y. P., Udovic T. J., Brown C. M., Delaplane R., Cheng Y., Denys R.V., Ramirez-Cuesta A. J., Yartys V. A.* Neutron vibrational spectroscopic evidence for short H··H contacts in the $\text{RNiInH}_{1.4;1.6}$ (R = Ce, La). *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 894. P. 162381. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162381>.
31. *Dzevichuk M., Milyanchuk K., Filinchuk Ya., Stelmakhovych O., Akselrud L., Havela L., Kalychak Ya.* Large hydrogen capacity in hydrides $\text{R}_2\text{Ni}_2\text{In-H}$ (R = La, Ce, Pr, Nd) with new structure type. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 477. P. 182–187. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.042>.
32. *Drašner A., Blazina Z.* Interaction of hydrogen with $\text{LaNi}_{4.9}\text{In}_{0.1}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{In}_{0.2}$ and $\text{LaNi}_{4.8}$ alloys and their Nd analogues. *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 420. P. 213–217. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.11.003>.
33. *Buschow K. H. J., Van Mal H. H.* Phase relations and hydrogen absorption in the lanthanum–nickel system. *J. Less-Common Met.* 1972. Vol. 29. P. 203–210. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(72\)90191-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(72)90191-9).
34. *Ivanchenko V. G., Kobzenko G. F., Svechnikov V. N.* Phase equilibria in the lanthanum–nickel system. *Dopov. Acad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A.* 1982. Vol.1. P. 80–84 (in Ukrainian).
35. *McMasters O. D., Gschneidner K. A. Jr.* The lanthanum–indium system. *J. Less-Common Met.* 1974. Vol. 38. P. 137–148. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(74\)90057-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(74)90057-5).
36. *Yatsenko S. P., Semyannikov A. A., Shkarov H. O., Fedorova E. G.* Phase diagrams of binary rare earth metal–indium systems. *J. Less-Common Met.* 1983. Vol. 90. P.95–108. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90121-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90121-2).
37. *Palenzona A., Girafici S.* The In–La (indium–lanthanum) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1989. Vol. 10. P.580–587. <https://doi.org/10.1007/BF02882417>.
38. *Singleton M. F., Nash P.* The In–Ni (indium–nickel) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1988. Vol. 9. P. 592–597. <https://doi.org/10.1007/BF02881962>.
39. *Durussel Ph., Burri G., Feschotte P.* The binary system Ni–In. *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 257. P. 253–258. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00033-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00033-9).
40. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell For Windows. Berlin, 1999.
41. *STOE WinXPOW, Version 1.2, STOE & CIE GmbH. Darmstadt, 2001.*
42. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent developments of the program FULLPROF. *Commission on Powder Diffraction. Newsletter.* 2001. Vol. 26. P. 12–19.
43. *Emsley J.* *The Elements: 2-nd ed.* Oxford: Clarendon Press. 1991. 251 p.

SUMMARY

Galyna NYCHYPORUK, Oresta DMYTRAKH, Yaroslav KALYCHAK

THE SYSTEM La–Ni–In: PHASE EQUILIBRIA AND CRYSTAL STRUCTURES OF COMPOUNDS

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

Interaction between the components in the La–Ni–In system was investigated by X-ray powder diffraction and, partially, scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy. Isothermal section of the phase diagram was constructed in full concentration range at 870 K (0–0.333 at. part La) and 670 K (> 0.333 at. part La).

The samples were synthesized in an arc-furnace on a water-cooled Cu-plate under an argon atmosphere and annealed in silica tubes at 870 K for one month (range 0–0.333 at. part. La) and at 670 K (range > 0.333 at. part. La) for two months. The phase analysis was performed by X-ray powder diffraction method. Microstructures of polished samples and quantitative and qualitative analysis were carried out on a Tecscan Vega 3 LMU scanning electron microscope equipped with an Oxford Instruments SDD X-Max^{N20} detector.

Fourteen ternary compounds, namely LaNi₇In₆ (LaNi₇In₆-type structure), LaNi₉In₂ (YNi₉In₂-type structure), LaNi₃In₆ (LaNi₃In₆-type structure), LaNi₅In (CeNi₅Sn-type structure), LaNi₃In₂ (HoNi_{2.6}Ga_{2.4}-type structure), LaNiIn₄ (YNiAl₄-type structure), La₄Ni₇In₈ (Ce₄Ni₇In₈-type structure), La₅Ni₆In₁₁ (Pr₅Ni₆In₁₁-type structure), LaNi₂In (PrCo₂Ga-type structure), LaNiIn (ZrNiAl-type structure), LaNi_{10.5–0.25}In_{1.5–1.75} (AlB₂-type structure), La₂Ni₂In (Mo₂FeB₂-type structure and *o*-La₂Ni₂In-type structure), La₁₁Ni₄In₉ (Nd₁₁Pd₄In₉-type structure), La₁₂Ni₆In (Sm₁₂Ni₆In-type structure) exist in the La–Ni–In system at the temperature of investigation. The crystal structure of *o*-La₂Ni₂In and La₁₂Ni₆In compounds was refined using powder data (STOE STADI P, Cu K α_1 -radiation). The substitution of Ni for In was observed for compounds with AlB₂- and YNi₉In₂-types structure and its composition can be described by the formulas LaNi_{10.5–0.25}In_{1.5–1.75} and LaNi_{9–8.2}In_{2–2.8} respectively. Binary compound LaNi₅ dissolves up to 8.5 at. % of In and La₂In – up to 5 at. % of Ni.

Compounds of the La–Ni–In system can be divided into three groups: nickel-rich compounds are complex multi-layered with high values of coordination numbers of atoms; compounds of the middle part of the concentration triangle – two-layered compounds with coordination polyhedra in the form of prisms; compounds rich in lanthanum are complex multi-layered compounds with relatively low values of coordination numbers of atoms.

Key words: indide, powder data, ternary system, ternary compound.

Стаття надійшла: 23.05.2024.
Після доопрацювання: 25.06.2024.
Прийнята до друку: 04.10.2024.