

УДК 546.682:548.736.5

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ
 $RECu_2In_{1-x}Al_x$ ($RE = Y, La, Gd$)**

А. Хархаліс¹, М. Горяча¹, Г. Ничипорук¹, О. Беднарчук², В. Заремба¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

²Інститут низьких температур і структурних досліджень
імені В. Тшебятівського ПАН,
вул. Окульна, 2, 50-950 Вроцлав, Польща
e-mail: vazar_07@mail.ru

Методами рентгенівського фазового аналізу досліджено взаємодію компонентів у системах $RECu_2In_{1-x}Al_x$ ($RE = Y, La, Gd$) при 870 К. Вивчено вплив заміни Індію Алюмінієм на характер взаємодії та тип розчинності. Визначено межі та розраховано зміну параметрів комірки твердих розчинів.

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

Сполуки стехіометричного складу RET_2In (RE – рідкісноземельний метал, Sc, Y; T – перехідний d -метал) становлять значну частину серед відомих тернарних індидів $RE_xT_yIn_z$ [1].

Близько 70 з них кристалізуються у трьох структурних типах ІМС – $MnCu_2Al$ [2], $PrCo_2Ga$ [3] та $GdPt_2Sn$ [4]. Переважна більшість – представники родини фаз Гейслера (структурний тип $MnCu_2Al$). Розподіл сполук складу RET_2In за структурними типами наведено у табл. 1. Для таких d -металів, як Cu, Ag, Au, сполуки зі структурою типу $MnCu_2Al$ утворюють майже повні ряди ізоструктурних сполук. Найліпше досліджені сполуки $RECu_2In$ [5, 6]. Деякі з них мають цікаві фізичні властивості: сполука $CeCu_2In$ є важкоферміонною системою з $T_K = 3$ К [7], а $GdCu_2In$ має антиферомагнітне впорядкування при $T_N = 9,6$ К [8]. Також досліджено вплив заміщення одного з компонентів на зміну властивостей і структурні характеристики. Наприклад, у системі $CeAg_{2-x}Cu_xIn$ [9] утворюється неперервний твердий розчин і водночас властивості змінюються дуже суттєво – відбувається перехід від антиферомагнітної Кондо системи $CeAg_2In$ до важкоферміонної системи $CeCu_2In$. Неперервна розчинність простежена і в системах $La_{1-x}Ce_xCu_2In$ та $Y_{1-x}Ce_xCu_2In$ [10]. У системі $CeCu_2In_{1-x}Al_x$ заміщення Індію Алюмінієм відбувається в інтервалі $x = 0 - 0,2$ без структурних змін, але з поступовою зміною температури Кондо [11].

Наша мета – структурне дослідження систем $RECu_2In_{1-x}Al_x$ ($RE = Y, La, Gd$) у повному концентраційному інтервалі та з'ясування їхніх фазових складових.

Зразки масою до 1 г для дослідження синтезували методом електродугового плавлення шихти з компактних металів (усі чистотою основного компонента не менше 0,998 масової частки) в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували губчастий титан). Втрат у процесі плавлення майже не було (не перевищували 0,5–0,75 % для кожного зразка), тому склад сплавів приймали таким,

що дорівнює складу шихти. Гомогенізаційний відпал проводили у вакуумованих кварцових ампулах при 870 К протягом 30 діб. Сплави, як литі так і відпалені, стійкі до дії атмосферного середовища.

Таблиця 1

Розподіл тернарних індивідів складу $RE\text{T}_2\text{In}$ за структурними типами

d-Метал	Рідкісноземельний метал															
	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Co	–	▲	–	–	▲	■	▲	–	▲	▲	▲	▲	–	–	–	–
Ni	■	–	▲	–	▲	▲	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Cu	■	■	■	■	■	■	■	–	■	■	■	■	■	■	–	–
Pd	■	■	◇	◇	–	–	–	–	■	–	■	–	■	■	–	■
Ag	■	■	■	■	■	■	■	–	◇	◇	◇	◇	■	■	–	–
Pt	■	■	–	–	–	–	–	–	◇	■	■	■	–	–	–	–
Au	■	■	?	■	■	■	■	–	■	■	■	■	■	■	■	■

– існування сполуки не виявлено ? – сполуки з невідомою структурою

■ – структурний тип MnCu_2Al ◇ – структурний тип GdPt_2Sn

▲ – структурний тип PrCo_2Ga

Фазовий аналіз сплавів виконували за рентгенограмами, одержаними на порошкових дифрактометрах ДРОН-2.0М (FeK_α -випромінювання) та PANalytical X'Pert Pro (CuK_α -випромінювання) з кроковим режимом реєстрації даних. Розрахунок теоретичних дифрактограм, рентгенівський профільний та фазовий аналізи проведено за допомогою пакетів програм Powder Cell [12], X'Pert HighScore Plus та FullProf [13].

Результати рентгенофазового аналізу досліджених систем засвідчили обмежену розчинність Алюмінію у сполуках $RE\text{Cu}_2\text{In}$ ($RE = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) (табл. 2).

Таблиця 2

Протяжність та параметри елементарної комірки твердих розчинів у системах $RE\text{Cu}_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$ ($RE = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$)

Система	Протяжність твердого розчину	Періоди та об'єм елементарної комірки	
		a , нм	V , нм ³
$\text{LaCu}_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$	$x = 0 - 0,10$	0,6851(2) – 0,6847(5)	0,3216(1) – 0,3210(2)
$\text{YCu}_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$	$x = 0 - 0,55$	0,6600(3) – 0,6552(1)	0,2875(1) – 0,2813(1)
$\text{GdCu}_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$	$x = 0 - 0,60$	0,6653(5) – 0,6611(3)	0,2945(2) – 0,2889(1)

У системі $\text{LaCu}_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$ простежується незначна розчинність Алюмінію до 2,5 ат. % у сполуці LaCu_2In . Зі збільшенням вмісту Алюмінію домінує фаза $\text{LaCu}_4(\text{In},\text{Al})$ зі структурою типу CaCu_5 . Крім того, в інтервалі концентрацій 12,5–25,0 ат. % Al існує фаза $\text{LaCu}(\text{In},\text{Al})$ (структурний тип ZrNiAl), вміст якої поступово зменшується.

Схематична діаграма існування фаз у системі $\text{LaCu}_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$ показана на рис. 1. Параметри елементарної комірки твердого розчину $\text{LaCu}_2\text{In}_{1-0,9}\text{Al}_{0,1}$ незначно зменшуються, що узгоджується з розмірами атомів Індію та Алюмінію (табл. 2, рис. 2,а). Періоди та об'єм елементарної комірки фази зі структурою типу CaCu_5 також зменшуються зі збільшенням вмісту Алюмінію до 20 ат. % (в двофазовій області), а далі (в однофазовій області) відбувається незначне зростання цих параметрів (див. рис. 2,б).

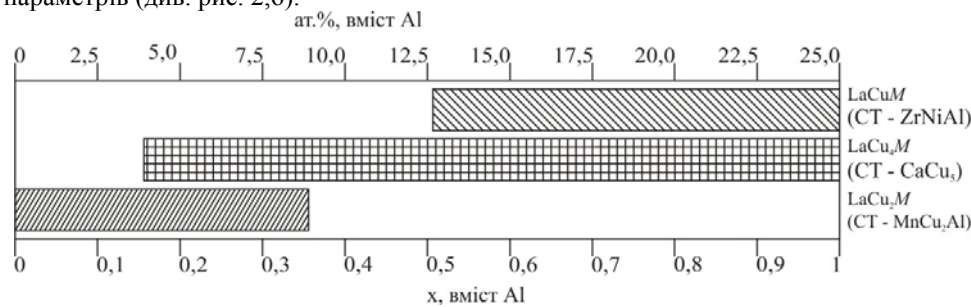


Рис. 1. Схематична діаграма існування фаз у системі $\text{LaCu}_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$

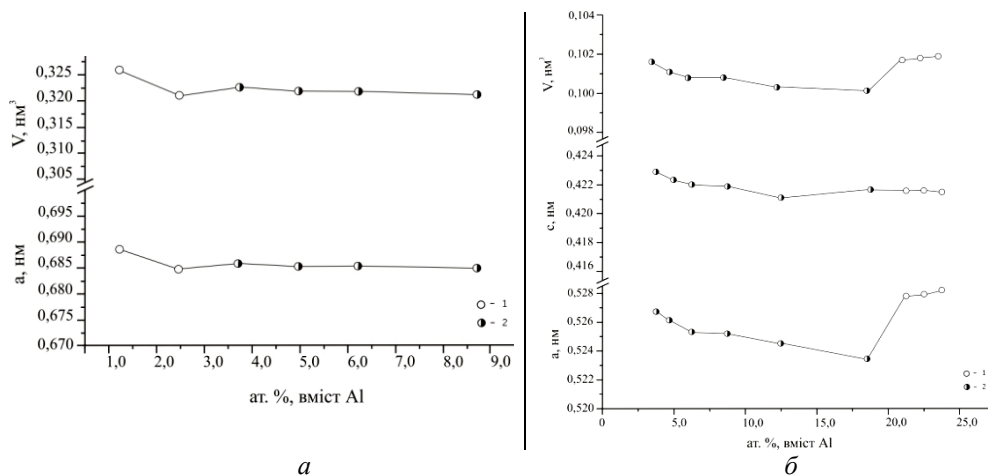


Рис. 2. Зміна параметрів елементарної комірки фаз системи $\text{LaCu}_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$:
а – LaCu_2In (CT MnCu_2Al); б – $\text{LaCu}_4(\text{In,Al})$ (CT CaCu_5)
(1 – однофазові зразки; 2 – двофазові зразки)

Результати фазового аналізу системи $\text{LaCu}_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$ підтверджено структурними розрахунками. У табл. 3 наведено уточнені параметри атомів сполуки $\text{LaCu}_2\text{In}_{0,95}\text{Al}_{0,05}$ (структурний тип MnCu_2Al) та двофазового зразка складу $\text{LaCu}_2\text{In}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ (структурні типи – CaCu_5 та ZrNiAl), згідно з даними рентгенівського методу порошку (дифрактометр PANalytical X'Pert Pro, CuK_α – випромінювання (рис. 3)).

Таблиця 3

Уточнені параметри атомів у сполуках системи $\text{LaCu}_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$

$\text{LaCu}_{2,00}\text{In}_{0,95}\text{Al}_{0,05}$ (СТ MnCu_2Al , ПГ $Fm\bar{3}m$)

$a = 0,6851$ (2) нм, $V = 0,3216$ нм³

$R_p = 0,0767$, $R_{wp} = 0,0815$, $R_{Bragg} = 0,0781$, $B_{overall} = 0,0202$ нм²

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c
La	$4a$	0	0	0
Cu	$8c$	1/4	1/4	1/4
($\text{In}_{0,95}\text{Al}_{0,05}$)	$4b$	1/2	1/2	1/2

$\text{LaCu}_{2,00}\text{In}_{0,50}\text{Al}_{0,50}$

$\text{LaCu}_{4,00}\text{In}_{0,50}\text{Al}_{0,50}$ (СТ CaCu_5 , ПГ $P6/mmm$) – 61,3%,

$a = 0,5245$ (6), $c = 0,4211$ (3) нм, $V = 0,1003$ нм³

$R_p = 0,0573$, $R_{wp} = 0,0711$, $R_{Bragg} = 0,0901$, $B_{overall} = 0,0195$ нм²

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	КЗП
La	$1a$	0	0	0	1
Cu	$3g$	1/2	0	1/2	0,8
$M1^*$	$3g$	1/2	0	1/2	0,2
Cu	$2c$	1/3	2/3	0	0,8
$M2^*$	$2c$	1/3	2/3	0	0,2

$\text{LaCuIn}_{0,50}\text{Al}_{0,50}$ (СТ ZrNiAl , ПГ $P\bar{6}2m$) – 38,7%

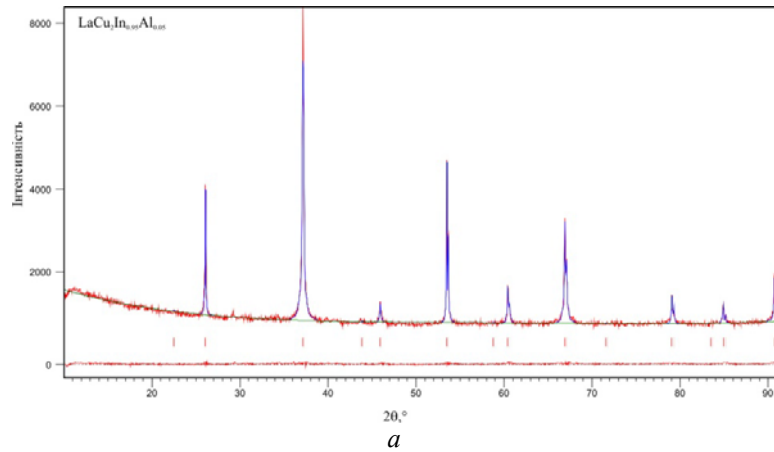
$a = 0,7553$ (9), $c = 0,4208$ (8) нм, $V = 0,2106$ нм³

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c
La	$3f$	0,584(1)	0	0
Cu	$2d$	1/3	2/3	0
Cu	$1a$	0	0	0
$M3^*$	$3g$	0,245(1)	0	1/2

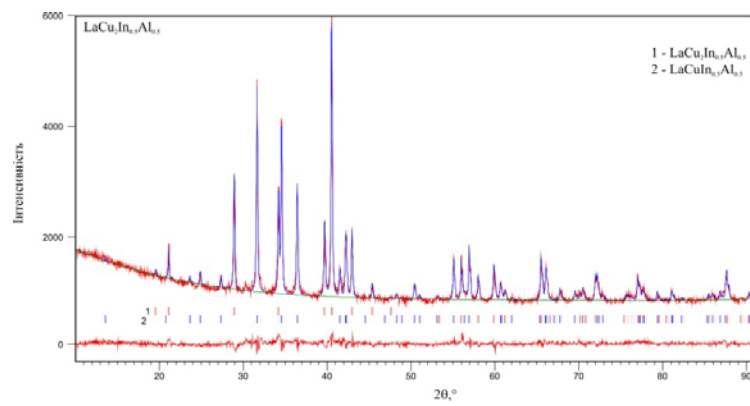
*Склад статистичних сумішей $M1$, $M2$, $M3$ – ($\text{In}_{0,50}\text{Al}_{0,50}$) був фіксований.

У системі $\text{YCu}_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$ визначено існування протяжного твердого розчину заміщення на основі сполуку YCu_2In (структурний тип MnCu_2Al), склад якого можна описати формулою $\text{YCu}_2\text{In}_{1-0,45}\text{Al}_{0-0,55}$. У разі заміщення Індію Алюмінієм відбувається поступове зменшення параметрів елементарної комірки (див. табл. 2, рис. 4). Зі збільшенням вмісту Алюмінію домінує фаза $\text{YCu}_{4,4}(\text{In},\text{Al})_{7,6}$ зі структурою типу ThMn_{12} , а в інтервалі 17,5–25,0 ат.% Al вона перебуває в рівновазі з фазою $\text{YCu}(\text{In},\text{Al})$ (структурний тип ZrNiAl). Зазначимо, що вміст другої фази незначний (рис. 5).

У системі $\text{GdCu}_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$, як і в системі з Ітрієм, також існує твердий розчин заміщення зі структурою типу MnCu_2Al за складу $\text{GdCu}_2\text{In}_{1-0,4}\text{Al}_{0-0,6}$. Подібно до систем з La та Y, зі зростанням вмісту Алюмінію параметри елементарної комірки зменшуються (див. табл. 2, рис. 6).



а



б

Рис. 3. Дифрактограми сплавів складів $\text{LaCu}_{2,00}\text{In}_{0,95}\text{Al}_{0,05}$ (а) та $\text{LaCu}_{2,00}\text{In}_{0,50}\text{Al}_{0,50}$ (б)
(дифрактометр PANalytical X'Pert Pro, $\text{CuK}\alpha$ – випромінювання)

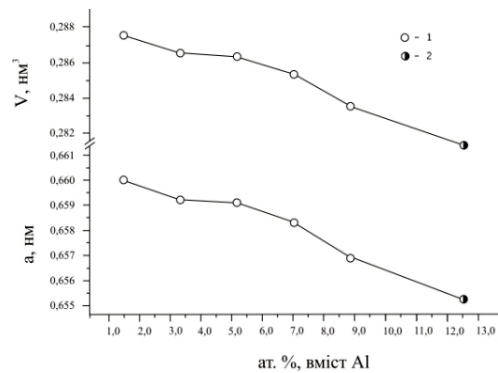


Рис. 4. Зміна параметрів елементарної комірки твердого розчину $\text{YCu}_2\text{In}_{1-0,45}\text{Al}_{0-0,55}$
(1 – однофазові зразки; 2 – двофазові зразки)

В інтервалі малого вмісту Алюмінію (1–7,5 ат. %) у рівновазі з фазою зі структурою типу $MnCu_2Al$ є інша кубічна фаза зі структурою типу $MgCu_4Sn$. Зі зростанням вмісту Алюмінію від 10 до 25 ат. % домінує фаза зі структурою типу $CaCu_5$, яка перебуває в рівновазі з фазою $Gd_2Cu_2(In,Al)$ (структурний тип Mo_2FeB_2). Схематична діаграма розподілу фаз у системі $GdCu_2In_{1-x}Al_x$ показана на рис. 7.

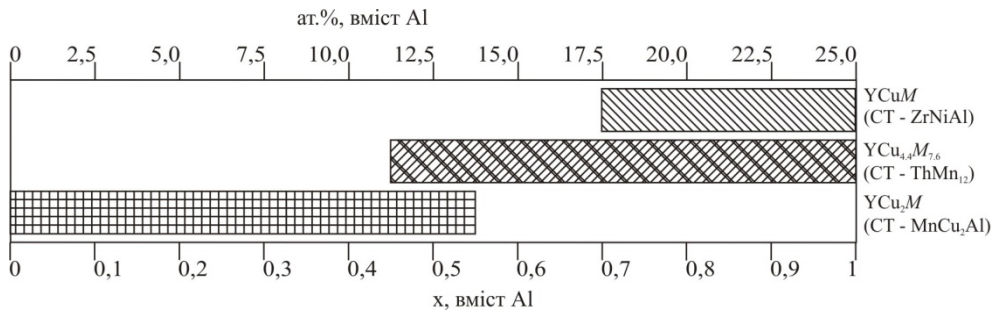


Рис. 5. Схематична діаграма існування фаз у системі $YCu_2In_{1-x}Al_x$

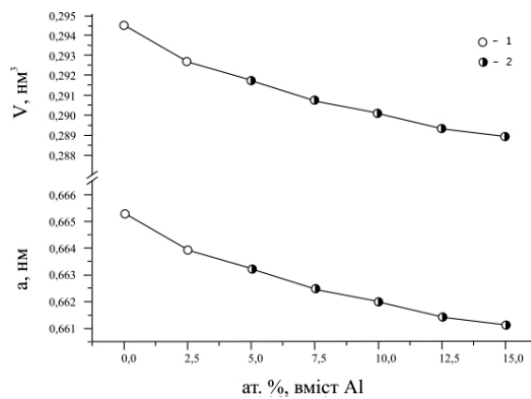


Рис. 6. Зміна параметрів елементарної комірки твердого розчину $GdCu_2In_{1-0,4}Al_{0-0,6}$ (1 – однофазові зразки; 2 – двофазові зразки)

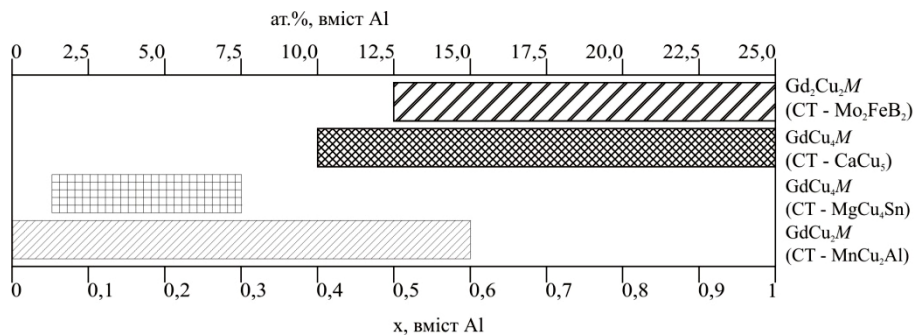


Рис. 7. Схематична діаграма існування фаз у системі $GdCu_2In_{1-x}Al_x$

Як і треба було очікувати, у досліджених системах $RECu_2In_{1-x}Al_x$ ($RE = Y, La, Gd$) простежена обмежена розчинність Алюмінію у вихідних сполуках та існують тверді розчини заміщення на їхній основі. Протяжність твердих розчинів зростає в ряду $La-Y-Gd$, що, на нашу думку, пов'язане з розмірами атомів РЗМ ($r_{La} = 0,188$ нм, $r_Y = 0,181$ нм, $r_{Gd} = 0,180$ нм) [14]. Також розмірний чинник впливає на характер зміни періодів ґратки твердих розчинів фаз зі структурою типу $MnCu_2Al$. Вони зменшуються в разі заміни Індію ($r_{In} = 0,163$ нм) на атом меншого розміру Алюміній ($r_{Al} = 0,143$ нм) [14].

Доволі складною є взаємодія компонентів в інтервалах з високим вмістом Алюмінію. Оскільки сполуки складу $RECu_2Al$ не утворюються, то сплави цього складу і прилегли до них є багатофазовими. Склади фаз та їхня структура добре узгоджуються з результатами дослідження взаємодії компонентів у потрійних системах $RE-Cu-Al$ ($RE = La, Y, Gd$). Згідно з даними [15], у системі $La-Cu-Al$ існує сполука структурного типу $CaCu_5$ з протяжною областю гомогенності вздовж ізоконцентрації 16,7 ат.% La . Ми також виявили існування фази $LaCu_4(In,Al)$ зі структурою $CaCu_5$ в широкому концентраційному інтервалі. У системі $YCu_2In_{1-x}Al_x$ в області з високим вмістом Al доміне фаза зі структурою типу $ThMn_{12}$ у рівновазі з фазою зі структурою типу $ZrNiAl$, що відповідає результатам праці [16]. Існування фази зі структурою типу $CaCu_5$ і рівноважної до неї $Gd_2Cu_2(In,Al)$ (структурний тип Mo_2FeB_2) в області високого вмісту Алюмінію системи $GdCu_2In_{1-x}Al_x$ добре узгоджується з результатами авторів [17, 18].

1. *Kalychak Ya.M., Zaremba V.I., Pöttgen R. et al.* Rare Earth – Transition metal – Indides, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier, Amsterdam. 2005. Vol. 34. ch. 218. P. 1–133.
2. *Heusler F., Starck W., Haupt E.* Magnetisch-chemische Studien // Verh. Deutsch. Phys. Ges. Bd. 12. 1903. P. 220.
3. *Ярмолюк Я.П., Крип'якевич П.І.* Кристалічна структура сполук $PrCo_2Ga$ і $LaCo_2Ga$ // Доп. АН УРСР. Сер. А. 1976. № 1. С. 81–91.
4. *De Mooij D.B., Buschow K.H.J.* Crystal structure and magnetic properties of the ternary compounds Pt_2GdSn and Pt_2ErSn // J. Less-Common Met. 1984. Vol. 102. P. 113–117.
5. *Каличак Я.М., Дмитрах О.В., Бодак О.І., Огризло М.М.* Кристалічна структура сполук $LaCu_2In$, $LaCu_{6,5}In_{6,5}$ і сполук споріднених до них // Доп. АН УРСР. Сер. Б. 1984. № 1. С. 34–35.
6. *Felner I.* Magnetic and structural characteristics of the $RInCu_2$ compounds in the Heusler $L2_1$ structure // Solid St. Comm. 1985. Vol. 56. N 4. P. 315–317
7. *Onuki Y., Yamazaki T., Kobori A., et al.* Magnetic properties of a heavy fermion substance $CeInCu_2$ with a cubic structure // J. Phys. Soc. Jap. 1987. Vol. 56. N 12. P. 4251–4254.
8. *Wang P., Stadnik Z.M.* Magnetic properties and ^{155}Gd Mössbauer spectroscopy of the rare-earth Heusler compound Cu_2GdIn // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. Vol. 19. P. 346235–346245.
9. *Lahionel R., Pierre J., Siand E. et al.* Kondo Lattice and Heavy Fermions in Heusler Phases: $CeInAg_{2-x}Cu_x$ // Z. Phys. B. Cond. Matter. 1987. Vol. 67. P. 185–191.

10. *Najib A., Pierre J., Besnus M.J.* et al. Correlation in heavy fermions close to magnetic instability: CeInCu_2 // *J. Magn. Magn. Mat.* 1988. Vol. 76–77. P. 135–137.
11. *Du Plessis P.DeV., Tran V.H.* Influence of substitutions on the physical properties of CeInCu_2 // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1997. Vol. 9. P. 8527–8537.
12. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell for Windows // Berlin. 1999.
13. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent developments of the program FULLPROF / *J. Rodriguez-Carvajal // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter.* 2001. Vol. 26. P. 12–19.
14. *Эмсли Дж.* Элементы. М. 1993. 255 с.
15. *Riani P., Arrighi L., Mazzone D.* et al. Ternary rare-earth aluminum systems with copper: A review and a contribution to their assessment // *J. Phase Equilibria.* 2003. Vol. 25. N 1. P. 36–37.
16. *Krachan T., Stel'makhovych B., Kuz'ma Yu.* The Y–Cu–Al system // *J. Alloys Compds.* 2002. Vol. 349. P. 134–138.
17. *Презарський А.П., Кузьма Ю.Б.* Рентгеновское исследование системы Gd–Cu–Al // *Металлы.* 1988. № 1. С. 205–207.
18. *Бакар А.М., Кальчак Я.М.* Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Gd–Cu–Al // *Цветная металлургия.* 1990. № 1. С. 99–102.

INVESTIGATION OF INTERACTION OF THE COMPONENTS IN $\text{RECu}_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$ ($\text{RE} = \text{Y, La, Gd}$) SYSTEMS

A. Kharkhalis¹, M. Horiacha¹, G. Nychporuk¹, O. Bednarchuk², V. Zaremba¹

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 70005 Lviv, Ukraine*

²*Institute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of Sciences,
Okolna Str., 2, 50-950 Wroclaw, Poland,
e-mail: vazar_07@mail.ru*

Interaction of the components in $\text{RECu}_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$ ($\text{RE} = \text{Y, La, Gd}$) systems at 870 K was investigated by means of X-ray phase analysis. The influence of Indium substitution by Aluminium on the nature of interaction and solubility type was determined. The solubility ranges for solid solutions were found and changes of unit cell parameters were calculated.

In the system $\text{LaCu}_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$ is a small solubility of aluminum up to 2.5 at.% in the compound LaCu_2In ($a = 0,6851(2) - 0,6847(5) \text{ nm}$, $V = 0,3216(1) - 0,3210(2) \text{ nm}^3$). With the increasing of the aluminum content the dominant phase becomes $\text{LaCu}_4(\text{In, Al})$ (structure type CaCu_5).

In the system $\text{YCu}_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$ is established the existence of a substitutional solid solution (from 0 to 12.5 at.% aluminum), based on a compound YCu_2In structure (type MnCu_2Al) ($a = 0,6600(3) - 0,6552(1) \text{ nm}$, $V = 0,2875(1) - 0,2813(1) \text{ nm}^3$)

In the system $\text{GdCu}_2\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$ is substitutional solid solution with the structure type MnCu_2Al exists at a composition $\text{GdCu}_2\text{In}_{1-0,4}\text{Al}_{0,6}$ ($a = 0,6653(5) - 0,6611(3) \text{ nm}$, $V = 0,2945(2) - 0,2889(1) \text{ nm}^3$).

The length of the solid solutions increases with the number of La-Y-Gd, what we explain by the size of Rare Earths atoms. Dimensional factor also affects on the nature of the change of the lattice parameters solid solution phase with the structure type $MnCu_2Al$. In areas with a high content of aluminum, the compositions of the phases and their structure are in good agreement with the results of the interaction of components in ternary systems RE-Cu-Al (RE = La, Y, Gd).

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ $RECu_2In_{1-x}Al_x$ (RE = Y, La, Gd)

А. Хархалис¹, М. Горяча¹, Г. Ничипорук¹, О. Беднарчук², В. Заремба¹

¹ Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина

² Институт низких температур и структурных исследований
имени В. Тшебятковского ПАН,
ул. Окулярна, 2, 50-950 Вроцлав, Польша,
e-mail: vazar_07@mail.ru

Методом рентгеновского фазового анализа исследовано взаимодействие компонентов в системах $RECu_2In_{1-x}Al_x$ (RE = Y, La, Gd) при 870 К. Изучено влияние замещения Индия Алюминием на характер взаимодействия и тип растворимости. Определено границы и рассчитано изменение параметров решетки твердых растворов.

Ключевые слова: твердый раствор, метод порошка, кристаллическая структура, индий.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2013
Прийнята до друку 19.12.2013