

УДК 546.3-866.711.682

## ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ Y-Ni-In ПРИ 870 К

В. Заремба, М. Дзевенко, Г. Ничипорук, Я. Каличак

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

Методами рентгенівського фазового аналізу досліджено взаємодію компонентів та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Y-Ni-In у повному концентраційному інтервалі при 870 К. За температури відпау в системі утворюється 12 тернарних сполук. Сполука  $Y_3Ni_{2,26}In_{3,74}$  існує за температури вищої від температури відпау. Тернарна сполука  $YNi_{1,00-0,50}In_{1,00-1,50}$  має область гомогенності вздовж ізоконцентрати ітрію 0,333 ат. частки, а сполука  $Y_{1-1,40}Ni_{1-0,60}In_{1-0,60}$  вздовж ізоконцентрати нікелю 0,667 ат. частки. На основі бінарної сполуки NiIn виявлено існування твердого розчину включення-віднімання  $Y_{0-0,16}NiIn_{1-0,93}$ .

*Ключові слова:* ітрій, індій, нікель, фазові рівноваги, тернарна сполука, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.018>

### 1. Вступ

Системи РЗМ – *d*-метал – In належать до систем РЗМ- перехідний метал – *p*-елемент, що активно досліджуються впродовж останнього півстоліття. Це величезний пласт систем, що вирізняються надзвичайною різноманітністю реалізованих діаграм стану та, відповідно, інтерметалічних сполук із складною кристалічною структурою та, часто, унікальними фізичними властивостями. Так, тернарні сполуки  $RNi_{1-x}In_{1+x}$  ( $x = 0-0,25$ ) зі структурою типу ZrNiAl [1] залежно від складу змінюють впорядкування з феромагнітного на антиферомагнітне. Сполука  $Ce_2CoIn_8$  є представником важкоферміонних систем, а  $CeCoIn_5$  характеризується поєднанням антиферомагнітного впорядкування і надпровідного стану [2, 3]. На загал, у системах РЗМ – *d*-метал – In виявлено існування і визначено кристалічну структуру декількох сотень сполук [4]. До останнього часу, ізотермічні перерізи діаграм стану були головно побудовані для систем купруму [5]. Серед систем за участю інших перехідних металів ізотермічні перерізи побудовано лише для декількох систем. Так, з кобальтом ізотермічні перерізи побудовані для систем Ce-Co-In [6] та Er-Co-In [7] і частково для системи Pr-Co-In [8], а з ферумом – для систем з Y, Tb, Dy [9, 10]. Що ж стосується систем з нікелем, то їх завжди інтенсивно вивчали, а ізотермічні перерізи побудовано для шістьох з них: Ce-Ni-In [11], Gd-Ni-In [12], Tb-Ni-In [13], Dy-Ni-In [14], Er-Ni-In [15] та Tm-Ni-In [16].

Мета цієї праці – встановлення фазових рівноваг та побудова ізотермічного перерізу діаграми стану системи Y-Ni-In при 870 К, що є продовженням досліджень взаємодії рідкісноземельних металів з Індієм і 3*d*-металами.

Подвійні системи Y-Ni [17], Ni-In [18], та Y-In [19], які обмежують досліджувану потрійну, вивчені досить повно. Для них побудовано діаграми стану та визначено кристалічні структури сполук. Майже всі бінарні фази мають сталий склад, виняток становлять фази  $Ni_{13}In_9$ ,  $\varepsilon(Ni_xIn_{1-x})$ , та  $\delta(Ni_xIn_{1-x})$ .

## 2. Матеріали та методика експерименту

Для дослідження системи Y-Ni-In виготовлено 70 подвійних та потрійних сплавів. Зразки масою до 1 г синтезували електродуговим плавленням шихти з компактних металів (ітрій з вмістом 0,998 мас. частки Y; нікель – 0,9992 мас. частки Ni, індій – 0,9999 мас. частки In) у відповідних масових співвідношеннях в атмосфері очищеного аргону (гетер - губчастий титан). З метою 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 при 870 К упродовж місяця з наступним загартовуванням у холодній воді без попереднього розбивання ампул.

Фазовий аналіз сплавів виконували за рентгенограмами, отриманими на порошковому дифрактометрі (ДРОН-2.0,  $FeK_{\alpha}$ -випромінювання) шляхом порівняння порошкіграм досліджуваних сплавів з порошкіграмами відомих бінарних та тернарних сполук і чистих компонентів. Теоретичні інтенсивності рефлексів обчислено за допомогою програми Powder Cell [20]. Для детальнішого вивчення кристалічної структури використовували масиви експериментальних відбиттів, отриманих на дифрактометрі STOE STADI P ( $CuK_{\alpha 1}$ -випромінювання, зігнутий Ge-монохроматор [111] типу Іоганна; інтервал кутів  $6 \leq 2\theta \leq 110^\circ$  з кроком  $0,015^\circ$ , час сканування в точці – 300 с) [21], в міжфакультетській науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу Львівського національного університету імені Івана Франка. Для розрахунків порошкових дифрактограм використовували програму FullProf [22].

## 3. Результати досліджень та їх обговорення

За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Y-Ni-In при 870 К у повному концентраційному інтервалі (рис. 1). За температури дослідження підтверджено існування відомих з літератури [17-19] бінарних сполук:  $Y_2In$  (СТ  $Ni_2In$ ),  $Y_3In_3$  (СТ  $W_3Si_3$ ),  $YIn$  (СТ  $CsCl$ ),  $Y_3In_5$  (СТ  $Pu_3Pd_5$ ),  $YIn_3$  (СТ  $AuCu_3$ );  $Y_3Ni$  (СТ  $Fe_3C$ ),  $Y_3Ni_2$  (СТ  $Y_3Ni_2$ ),  $YNi$  (СТ  $FeB$ ),  $YNi_2$  (СТ  $MgCu_2$ ),  $YNi_3$  (СТ  $PuNi_3$ ),  $Y_2Ni_7$  (СТ  $Gd_2Co_7$ ),  $YNi_5$  (СТ  $CaCu_5$ ),  $Y_2Ni_{17}$  (СТ  $Th_2Ni_{17}$ );  $Ni_3In$  (СТ  $Ni_3Sn$ ),  $Ni_2In$  (СТ  $Ni_2In$ ), фаза  $\zeta$  ( $Ni_xIn_{1-x}$ , СТ  $NiAs$ ),  $Ni_{13}In_9$  (СТ  $Ni_{13}Ga_9$ ),  $NiIn$  (СТ  $CoSn$ ), фаза  $\delta$  ( $Ni_xIn_{1-x}$ , СТ  $CsCl$ ),  $Ni_2In_3$  (СТ  $Ni_2Al_3$ ).

Раніше нами та іншими авторами в системі Y-Ni-In виявлено існування низки тернарних сполук, кристалографічні характеристики яких наведені у табл. 1. У відпалених при 870 К зразках із 12 відомих раніше тернарних сполук підтверджено існування 11, окрім сполуки  $Y_3Ni_{2,26}In_{3,74}$  зі структурою типу  $Lu_3Co_2In_4$ , яка згідно результатів авторів [23] отримана в полікристалічному зразку, відпаленому при 1020 К. Крім того, виявлено існування нової тернарної фази  $\sim Y_3Ni_{0,05}In_{0,95}$  зі структурою типу  $AuCu_3$ . Ця фаза ймовірно є бінарною сполукою “ $Y_3In$ ”, стабілізованою невеликою кількістю Ni. Подібна ситуація простежується також у спорідненій системі за участі гадолінію, Gd-Ni-In [12].

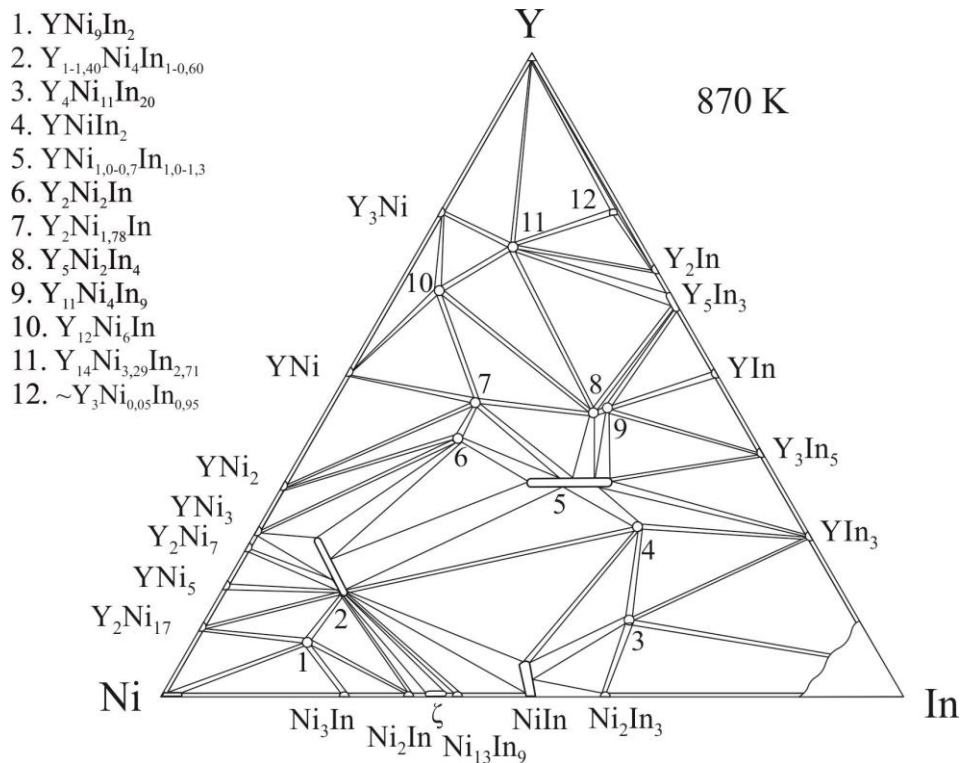


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Y-Ni-In при 870 K  
Fig. 1. Isothermal section of the phase diagram of Y-Ni-In system at 870 K

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики сполук системи Y-Ni-In

Table 1

Crystallographic characteristics of ternary compounds in the Y-Ni-In system

№	Сполука	СТ	ПГ	Параметри комірки, нм			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1	YNi <sub>9</sub> In <sub>2</sub>	YNi <sub>9</sub> In <sub>2</sub>	<i>P4/mbm</i>	8,222	-	4,827	24, 25
2	YNi <sub>4</sub> In	MgCu <sub>4</sub> Sn	<i>F-43m</i>	7,034	-	-	4, 26
	Y <sub>1-1,40</sub> Ni <sub>4</sub> In <sub>1-0,60</sub>	MgCu <sub>4</sub> Sn	<i>F-43m</i>	7,045(1) -7,094(1)	-	-	*
3	Y <sub>4</sub> Ni <sub>11</sub> In <sub>20</sub>	U <sub>4</sub> Ni <sub>11</sub> Ga <sub>20</sub>	<i>C2/m</i>	2,2512	4,3077 <i>β</i> = 124,6	1,6585	27, 29
4	YNiIn <sub>2</sub>	MgCuAl <sub>2</sub>	<i>Cmcm</i>	4,314	10,406	7,276	27, 28
5	YNi <sub>1,00-0,50</sub> In <sub>1,00-1,50</sub>	ZrNiAl	<i>P-62m</i>	7,747-7,566	-	3,773-3,805	4, 30, 31
6	Y <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> In	Mn <sub>2</sub> AlB <sub>2</sub>	<i>Cmmm</i>	3,900	14,186	3,694	4, 32
7	Y <sub>2</sub> Ni <sub>1,78</sub> In	Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>	<i>P4/mbm</i>	7,365	-	3,679	4, 33
8	Y <sub>5</sub> Ni <sub>2</sub> In <sub>4</sub>	Lu <sub>5</sub> Ni <sub>2</sub> In <sub>4</sub>	<i>Pbam</i>	17,855	0,7931	0,3597	34
9	Y <sub>11</sub> Ni <sub>4</sub> In <sub>9</sub>	Nd <sub>11</sub> Pd <sub>4</sub> In <sub>9</sub>	<i>Cmmm</i>	14,366	21,590	3,632	35
10	Y <sub>12</sub> Ni <sub>6</sub> In	Sm <sub>12</sub> Ni <sub>6</sub> In	<i>Im-3</i>	9,711	-	-	4, 36
11	Y <sub>13,84</sub> Ni <sub>3,19</sub> In <sub>2,97</sub>	Lu <sub>14</sub> Co <sub>3</sub> In <sub>3</sub>	<i>P4/nmc</i>	9,653	-	23,327	37
12	~Y <sub>3</sub> Ni <sub>0,05</sub> In <sub>0,95</sub>	AuCu <sub>3</sub>	<i>Pm-3m</i>	4,808(2)	-	-	*
13	Y <sub>3</sub> Ni <sub>2,26</sub> In <sub>3,74</sub> **	Lu <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> In <sub>4</sub>	<i>P-6</i>	7,699	-	3,766	23

\* результати цієї праці;

\*\* сполуки за температури відпалу не знайдені.

З огляду на те, що в споріднених системах за участю інших РЗМ ітрієвої підгрупи існують тверді розчини на основі бінарної сполуки NiIn та зустрічна розчинність між сполуками  $RNi_2$  і  $RNi_4In$ , саме цим областям системи Y-Ni-In було приділено особливу увагу. Результати досліджень показали, що бінарна сполука  $YNi_2$  не розчиняє третього компонента, а тернарна сполука  $YNi_4In$  має незначну область гомогенності, межі якої встановлено на основі рентгенофазового аналізу зразків  $Y_{0,28}Ni_{0,667}In_{0,053}$ ,  $Y_{0,24}Ni_{0,667}In_{0,093}$ ,  $Y_{0,20}Ni_{0,667}In_{0,133}$  та  $Y_{0,17}Ni_{0,667}In_{0,17}$ . Детальніше вивчення структури тернарної фази проведено на зразку  $Y_{0,20}Ni_{0,667}In_{0,133}$ . Уточнені координати атомів, їхні теплові параметри, і ступені заповнення позицій у фазі на основі сполуки  $YNi_4In$  наведено в табл. 2, а дифрактограма – на рис.2. Отже, область гомогенності цієї сполуки простягається вздовж ізоконцентрати 0,667 ат. часток нікелю в межах 0,10-0,17 ат. часток In, а її склад описується формулою  $Y_{1-1,40}Ni_4In_{1-0,60}$ .

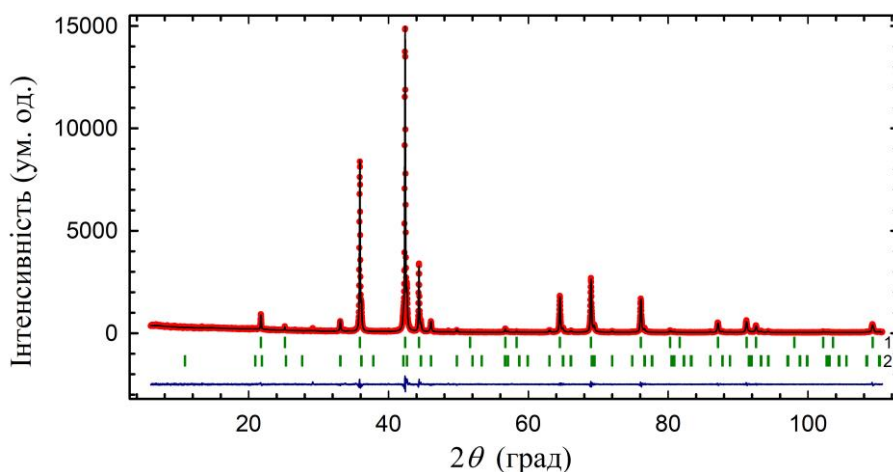


Рис. 2 – Експериментальна (•), розрахункова (-) та різницева дифрактограми зразка  $Y_{0,20}Ni_{0,667}In_{0,133}$  (1 -  $Y_{1,10}Ni_4In_{0,90}$ , 2 -  $YNi_3$ ).

Fig. 2. Experimental (•), calculated (-) and difference X-ray patterns of the alloy  $Y_{0,20}Ni_{0,667}In_{0,133}$  (1 -  $Y_{1,10}Ni_4In_{0,90}$ , 2 -  $YNi_3$ ).

З метою підтвердження припущення про існування твердого розчину на основі бінарної сполуки NiIn було виготовлено декілька сплавів як вздовж ізоконцентрати нікелю 0,50 ат. частки, так і з дотриманням співвідношення нікелю до індію 1:1. Фазовий аналіз зразків показав, що в системі за участю ітрію, подібно до інших споріднених систем, дійсно утворюється твердий розчин на основі бінарної сполуки NiIn. Не дивлячись на присутність у зразках невеликих кількостей домішок, нам вдалось уточнити параметри атомів в структурі цього твердого розчину на прикладі зразка складу  $Y_{0,05}Ni_{0,475}In_{0,475}$ . На рис. 3 наведено дифрактограму цього зразка, а результати розрахунків – в табл. 3. Слід зазначити, що розрахунок структури проводився як за моделлю структури твердого розчину  $Er_{0-0,12}NiIn_{1-0,89}$  [15], яка також реалізується у системах з тербієм [13] і тулієм [16], так і за моделлю структури твердих розчинів  $Dy_{0-0,18}NiIn_{1-0,95}$  [14] та  $Gd_{0-0,14}NiIn_{1-0,98}$  [12], в яких окрім позиції атомів РЗМ, також існує додаткова, частково зайнята позиція атомів індію. Вдвічі нижчі фактори достовірності вказали, що більш ймовірною є модель структури твердого розчину з диспрозієм.

Таблиця 2

Деталі експерименту та результати обчислення структури фази  $Y_{1,10}Ni_4In_{0,90}$ 

Table 2

Experimental details and results of structure refinements for $Y_{1,10}Ni_4In_{0,90}$ phase	
Склад зразка	$Y_{0,20}Ni_{0,667}In_{0,133}$ <sup>1</sup>
Обчислений склад	$Y_{1,10}Ni_4In_{0,90}$
Розрахована густина $D_x$ , г/см <sup>3</sup>	8,194
Структурний тип	MgCu <sub>4</sub> Sn
Просторова група	$F-43m$
Дифрактометр	STOE STADI P
Випромінювання	1,54060 (Cu $K\alpha_1$ )
Межі $2\theta$	6,00° - 110,625°
Крок, час знімання	0,015°, 300 с
Параметри комірки, Å	$a = 7,06961(5)$
Об'єм, Å <sup>3</sup>	353,334(4)
Корекція на абсорбцію, $\mu_{\text{Reff}}$	1,1
Параметри профілю $U$ ; $V$ ; $W$	0,041(3); 0,003(1); 0,0093(9)
$B_{\text{iso}}$ , Å <sup>2</sup>	Ni (16e) $x x x$ 0,73(7)
	$x = 0,6241(3)$
	Y (4a) 0 0 0 0,1(1)
	In/Y (4c) 1/4 1/4 1/4 0,8(1)
	$G = 0,90(1)/0,10(1)$
$R_p$ ; $R_{wp}$ , %	6,43; 8,94
$R_{\text{Bragg}}$ , $R_F$ , %	1,36; 1,54

<sup>1</sup> – додаткова фаза  $YNi_3$  (СТ PuNi<sub>3</sub>; ПГ  $R-3m$ ;  $a = 4,9705(3)$ ,  $c = 24,334(2)$  Å;  $R_{\text{Bragg}} = 5,06$  %;  $R_F = 4,02$  %;  $\omega = 22(1)$  %).

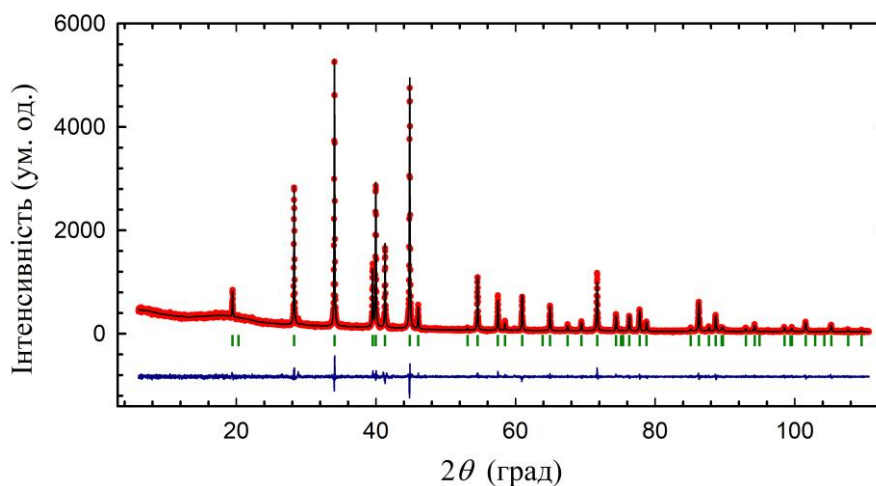


Рис. 3. Експериментальна (•), розрахункова (-) та різницева дифрактограма зразка  $Y_{0,05}Ni_{0,475}In_{0,475}$ .

Fig. 3. Experimental (•), calculated (-) and difference X-ray patterns of the alloy  $Y_{0,05}Ni_{0,475}In_{0,475}$ .

Таблиця 3

Деталі експерименту та результати обчислення структури фази  $Y_{0,10}NiIn_{0,96}$ 

Table 3

Experimental details and results of structure refinements for  $Y_{0,10}NiIn_{0,96}$  phase

Склад зразка	$Y_{0,05}Ni_{0,475}In_{0,475}$
Обчислений склад	$Y_{0,10}NiIn_{0,96}$
Розрахована густина $D_x$ , г/см <sup>3</sup>	8,469
СТ Структурний тип	CoSn
ПГ Просторова група	$P6/mmm$
Дифрактометр	STOE STADI P
Випромінювання	1,54060 (Cu $K\alpha_1$ )
Межі $2\theta$	6,00° - 110,625°
Крок, час знімання	0,015°, 300 с
Параметри комірки, Å	$a = 5,26153(4)$ $c = 4,36835(7)$
Об'єм, Å <sup>3</sup>	104,730(2)
Корекція на абсорбцію, $\mu_{\text{Ref}}$	1,7
Параметри профілю $U$ ; $V$ ; $W$	0,010(2); 0,008(1); 0,007(1)
Параметр текстури [001]	0,092(7)
$B_{\text{iso}}$ , Å <sup>2</sup>	Ni (3f) 1/2 0 0 In1 (2d) 1/3 2/3 1/2 In2 (1a) 0 0 0 $G = 0,56(2)$ In3 (2e) 0 0 z 0,7(1) $z = 0,853(8)$ Y (2e) 0 0 z 0,3(1) $z = 0,383(5)$ $G = 0,14(2)$
$R_p$ ; $R_{wp}$ , %	6,27; 8,44
$R_{\text{Bragg}}$ , $R_F$ , %	3,18; 3,43

Сукупність усіх даних дозволяє стверджувати, що твердий розчин включення-віднімання на основі бінарної сполуки NiIn в системі з ітрієм простягається в межах до 0,08 ат. часток Y (рис. 4), а його склад можна описати формулою  $Y_{0-0,16}NiIn_{1-0,93}$ .

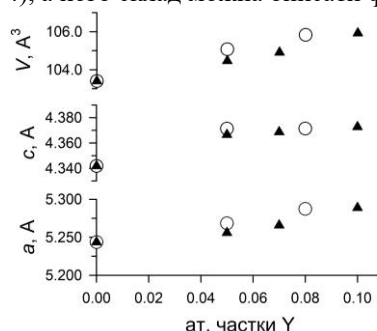


Рис. 4. Зміна періодів і об'єму елементарної комірки в межах області гомогенності твердого розчину  $Y_{0-0,16}NiIn_{1-0,93}$  (○ -  $Y_{0-0,10}Ni_{0,50-0,45}In_{0,50-0,45}$ ; ▲ -  $Y_{0-0,10}Ni_{0,50}In_{0,50-0,40}$ ).

Fig. 4. Variation of the unit cell parameters of the solid solution  $Y_{0-0,16}NiIn_{1-0,93}$  (○ -  $Y_{0-0,10}Ni_{0,50-0,45}In_{0,50-0,45}$ ; ▲ -  $Y_{0-0,10}Ni_{0,50}In_{0,50-0,40}$ ).

Отже, в межах області гомогенності цього твердого розчину відбувається включення атомів ітрію та індію в позицію (2e) з різним значенням координати  $z$  з одночасним виключенням невеликої кількості атомів індію з позиції (1a).

Досліджена нами система Y-Ni-In за характером взаємодії компонентів є досить подібною до досліджених раніше систем за участю Gd, Tb, Dy, Er та Tm. Майже всі тернарні сполуки, які утворюються в цих системах, є ізоструктурними. Сполуки зі структурами типу ZrNiAl та MgCu<sub>4</sub>Sn мають області гомогенності в усіх системах. Крім того, для усіх досліджених систем з нікелем є характерним утворення твердих розчинів на основі бінарної сполуки NiIn. Якщо ж порівняти досліджену нами систему зі спорідненою системою Y-Cu-In [37], то можна виділити деякі відмінності. У системі Y-Cu-In характер взаємодії компонентів є дещо простішим і утворюється значно менше (шість) тернарних сполук. Більшість з них є ізоструктурними до відповідних сполук системи Y-Ni-In (сполуки зі структурами типів YNi<sub>9</sub>In<sub>2</sub>, MgCu<sub>4</sub>Sn, ZrNiAl, Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>), проте сполука із структурою типу MgCu<sub>4</sub>Sn, як і ізоструктурна їй в системі з нікелем має змінний склад, але область гомогенності простягається вздовж ізоконцентрати 0,167 атомних часток ітрію.

#### 4. Висновки

За результатами дослідження побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Y-Ni-In у повному концентраційному інтервалі за температури 870 K. В цій системі утворюється 12 тернарних сполук, а саме: YNi<sub>9</sub>In<sub>2</sub> (СТ YNi<sub>9</sub>In<sub>2</sub>), Y<sub>1-1,40</sub>Ni<sub>4</sub>In<sub>1-0,60</sub> (СТ MgCu<sub>4</sub>Sn), YNiIn<sub>2</sub> (СТ MgCuAl<sub>2</sub>), Y<sub>4</sub>Ni<sub>11</sub>In<sub>20</sub> (СТ U<sub>4</sub>Ni<sub>11</sub>Ga<sub>20</sub>), YNi<sub>1,00-0,50</sub>In<sub>1,00-1,50</sub> (СТ ZrNiAl), Y<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>In (СТ Mn<sub>2</sub>AlB<sub>2</sub>), Y<sub>2</sub>Ni<sub>1,78</sub>In (СТ Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>), Y<sub>5</sub>Ni<sub>2</sub>In<sub>4</sub> (СТ Lu<sub>5</sub>Ni<sub>2</sub>In<sub>4</sub>), Y<sub>11</sub>Ni<sub>4</sub>In<sub>9</sub> (СТ Nd<sub>11</sub>Pd<sub>4</sub>In<sub>9</sub>), Y<sub>12</sub>Ni<sub>6</sub>In (СТ Sm<sub>12</sub>Ni<sub>6</sub>In), Y<sub>13,84</sub>Ni<sub>3,19</sub>In<sub>2,97</sub> (СТ Lu<sub>14</sub>Co<sub>3</sub>In<sub>3</sub>), ~Y<sub>3</sub>Ni<sub>0,05</sub>In<sub>0,95</sub> (СТ AuCu<sub>3</sub>). Тернарні сполуки YNi<sub>1,00-0,50</sub>In<sub>1,00-1,50</sub> та Y<sub>1-1,40</sub>Ni<sub>4</sub>In<sub>1-0,60</sub> мають області гомогенності, в межах яких відбувається заміщення атомів нікелю на індій та ітрію на індій відповідно. На основі бінарної сполуки NiIn виявлено існування твердого розчину включення-віднімання Y<sub>0-0,16</sub>NiIn<sub>1-0,93</sub>.

#### 5. Подяка

Автори вдячні провідному 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. Tyvanchuk Yu.B., Kalychak Ya.M., Gondek L. et al. Magnetic properties of RNi<sub>1-x</sub>In<sub>1+x</sub> (R=Y-Er) compounds // J. Magn. Magn. Mater. 2004. Vol. 277. P. 368-378.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.11.018>
2. Petrovic C., Pagliuso P.G., Hundley M.F., Movshovich R., Sarrao J. L., Thompson J. D., Fisk Z., Monthoux P. Heavy-fermion super-conductivity in CeCoIn<sub>5</sub> at 2.3 K // J. Physics: Condensed Matter. 2001. Vol. 13. P. L337-L342.  
DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/17/1033>

3. *Chen G., Ohara S., Hedo M., Uwatoko Y., Sakamoto I.* Transport properties of the heavy-fermion superconductor  $\text{Ce}_2\text{CoIn}_8$  // *J. Physics: Condensed Matter*. 2003. Vol. 15. P. S2175–S2178. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/28/346>
4. *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. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(04\)34001-8](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(04)34001-8)
5. *Kalychak Ya.* Phase equilibria and crystal structures of compounds in R–Cu–In systems // *Izv. RAN. Metally*. 1998. No. 4. P. 110–118 (in Russian).
6. *Kalychak Ya.* The Ce–Co–In system // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 1999. Iss. 38. P. 70–73 (in Ukrainian).
7. *Dzevenko M., Hamyk A., Tyvanchuk Yu., Kalychak Ya.* Phase equilibria in the Er–Co–In system and crystal structure of  $\text{Er}_8\text{CoIn}_3$  compound // *Cent. Eur. J. Chem.* 2013. Vol. 11, No. 4. P. 604–609. DOI: <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0195-y>
8. *Gabay A.M., Hadjipanayis G.C.* Phases and phase equilibria in cobalt-rich Pr–Co–In alloys for permanent magnets // *J. Alloys. Compd.* 2010. Vol. 500. P. 161–166. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.247>
9. *Demchyna M., Belan B., Manyako M., Akselrud L., Gagor A., Dzevenko M., Kalychak Y.* Phase equilibria in the Dy–Fe–In system and crystal structure of  $\text{Dy}_6\text{Fe}_{1.72}\text{In}$  // *Intermetallics*. 2013. Vol. 37. P. 22–26. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2013.01.010>
10. *Bigun I., Demchyna M., Dzevenko M., Belan B., Manyako M., Tyvanchuk Yu., Kalychak Ya.* The component interaction in {Gd, Tb}–Fe–In systems // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2013. Iss. 54., Pt. 1. P. 3–10 (in Ukrainian).
11. *Kalychak Ya.* The component interaction in Ce–Ni–In system // *Ukr. Chem. Journ.* 1998. Vol. 64, No. 7. P. 15–20 (in Ukrainian).
12. *Zaremba V., Dzevenko M., Pöttgen R., Kalychak Ya.* Phase equilibrium in the Gd–Ni–In system at 870 K // *Z. Naturforsch. B.* 2019. Vol. 74, No. 7–8. P. 613–618. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2019-0083>
13. *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, Pt. 1. P. 21–28 (in Ukrainian).
14. *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. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.023>
15. *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, Is. 10. P. 2707–2712. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.08.006>
16. *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, No. 9. P. 665–670. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2015-0075>
17. Phase diagrams of binary nickel alloys / P. Nash, editor. Materials Park, OH : ASM International, c1991. 394 p.
18. *Okamoto H.* In–Ni (Indium–Nickel) // *J. Phase Equilibria*. 1999. Vol. 20, No. 5. P. 540. DOI: <https://doi.org/10.1361/105497103770330479>



19. *Yatsenko S. P., Semyannikov A. A., Shakarov H. O., Fedorova E. G.* Phase diagrams of binary rare earth metal-indium systems // *J. Less-Common Met.* 1983. Vol. 90, No. 1. P. 95–108. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90121-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90121-2)
20. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell For Windows. Berlin, 1999.
21. STOE WinXPOW, Version 1.2, STOE & CIE GmbH. Darmstadt, 2001.
22. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent developments of the program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction. Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12-19.
23. *Heying B., Niehaus O., Rodewald U. Ch., Pöttgen R.* Indides  $RE_3T_2In_4$  ( $RE = Y, Gd-Tm, Lu; T = Ni, Ru, Rh$ ) with a ZrNiAl superstructure // *Z. Naturforsch.* 2016. Vol. 71, No. 12. P. 1261–1267. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2016-0167>
24. *Bigun I., Dzevenko M., Havela L., Kalychak Ya.*  $RENi_9In_2$  ( $RE = \text{Rare-Earth Metal}$ ): Crystal Chemistry, Hydrogen Absorption, and Magnetic Properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. P. 2631–2642. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.201400058>
25. *Kalychak Y.M., Akselrud L.G., Zaremba V.I., Baranyak V.M.* The crystal structure of the  $RNi_9In_2$  ( $R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ ) compounds // *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR. Ser. B.* 1984. No. 8. P. 35–37 (in Ukrainian).
26. *Zaremba V.I., Baranyak V.M., Kalychak Y.M.* Crystal structure of the  $RNi_4In$  compounds // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 1984. Iss. 25. P. 18–19 (in Russian).
27. *Hlukhyy V.H., Zaremba V. I., Kalychak Ya. M., Pöttgen R.* Synthesis and structures of  $YNiIn_2$  and  $Y_4Ni_{11}In_{20}$  // *J. Solid State Chem.* 2004. Vol. 177. P. 1359–1364. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.11.017>
28. *Zaremba V.I., Zakharko O.Ya., Kalychak Y.M., Bodak O.I.* Crystal structure of  $RNiIn_2$  ( $R = Y, Gd, Tb, Dy$ ) and  $CaNiIn_2$  compounds // *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR. Ser. B.* 1987. No. 12. P. 44–46 (in Ukrainian).
29. *Tyvanchuk Yu.B., Rodewald U. Ch., Kalychak Ya. M., Pöttgen R.* Rare earth-nickel-indides  $Dy_5Ni_2In_4$  and  $RE_4Ni_{11}In_{20}$  ( $RE = Y, Tb, Dy$ ) // *J. Solid State Chem.* 2008. Vol. 181, No 4. P. 878–883. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.01.035>
30. *Sysa L. V., Zaremba V.I., Kalychak Y.M., Baranyak V.M.* New ternary compounds of indium with rare-earth and 3-d-metals with  $MgCu_4Sn$ - and  $ZrNiAl$ -type structures // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 1988. Iss. 29. P. 32–34 (in Russian).
31. *Kalychak Ya.M., Zaremba V.I., Tyvanchuk Yu.B.* The solid solutions with ZrNiAl structure type in the  $R-Ni-In$  systems // *Coll. Abs. Sixth International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds.* Lviv. 1995. P.77.
32. *Zaremba V.I., Bruskov V.A., Zavalii P.Y., Kalychak Y.M.* Crystal structure of  $R_2Ni_2In$  compounds ( $R = Y, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Lu$ ) // *Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater.* 1988. Vol. 24. P. 409–411 (in Russian).
33. *Kalychak Y.M., Zaremba V.I., Baranyak V.M., Zavalii P.Y., Bruskov V.A., Sysa L.V., Dmytrakh O.V.* Crystal structure of the compounds  $R_2Ni_2In$ ,  $R_2Ni_{2-x}In$  and  $R_2Cu_2In$  ( $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y$ ) // *Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater.* 1990. Vol. 26. P. 94–96 (in Russian).
34. *Provino A., Mudryk Y., Paudyal D., Smetana V., Manfrinetti P., Pecharsky V. K., Gschneidner, Jr. K. A., Corbett J. D.* Crystal structure of  $Tb_5Ni_2In_4$  and  $Y_5Ni_2In_4$ , and magnetic properties of  $Dy_5Ni_2In_4$  // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 111. P. 07E122. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3673432>
35. *Pustovoychenko M., Tyvanchuk Yu., Hayduk I., Kalychak Ya.* Crystal structure of the  $RE_{11}Ni_4In_9$  compounds ( $RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y, Tb$  and  $Y$ ) // *Intermetallics.* 2010. Vol. 18. P. 929-932. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.01.003>

36. Kalychak Y.M., Zaremba V.I., Stepien Damm J., Galadzhun Y.V., Akselrud L.G. Crystal structure of  $\text{Sm}_{12}\text{Ni}_6\text{In}$  and related compounds // *Kristallografiya*. 1998. Vol. 43. P. 17–20 (in Russian).
37. Lukachuk M., Galadzhun Y.V., Zaremba R.I. et al. New rare earth metal-rich intermetallics  $\text{RE}_{14}\text{Ni}_3\text{In}_3$  ( $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Y-Tm}, \text{Lu}$ ) - synthesis and crystal chemistry // *J. Solid State Chem.* 2005. Vol. 178. P. 2724-2733. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.06.021>
38. Kalychak Ya. M., Bakar A. M. The Y–Cu–In system // *Izv. Vuzov. Cvetnaya metallurgiya*. 1989. Vol. 6. P. 106–108 (in Russian).

## PHASE EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM Y-Ni-In AT 870 K

V. Zaremba, M. Dzevenko\*, G. Nychporuk, Ya. Kalychak

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mephodiya 6, 79005, Lviv, Ukraine  
e-mail: mariya.dzevenko@lnu.edu.ua*

Interaction of the components in Y-Ni-In system was investigated by X-ray powder methods and isothermal section of phase diagram was constructed at 870 K in full concentration range.

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. The phase analysis was performed by X-ray powder diffraction method.

Twelve ternary compounds, namely  $\text{YNi}_9\text{In}_2$  ( $\text{YNi}_9\text{In}_2$ -type structure),  $\text{Y}_{1-1.40}\text{Ni}_4\text{In}_{1-0.60}$  ( $\text{MgCu}_4\text{Sn}$ -type structure),  $\text{YNiIn}_2$  ( $\text{MgCuAl}_2$ -type structure),  $\text{Y}_4\text{Ni}_{11}\text{In}_{20}$  ( $\text{U}_4\text{Ni}_{11}\text{Ga}_{20}$ -type structure),  $\text{YNi}_{1.00-0.50}\text{In}_{1.00-1.50}$  ( $\text{ZrNiAl}$ -type structure),  $\text{Y}_2\text{Ni}_2\text{In}$  ( $\text{Mn}_2\text{AlB}_2$ -type structure),  $\text{Y}_2\text{Ni}_{1.78}\text{In}$  ( $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ -type structure),  $\text{Y}_5\text{Ni}_2\text{In}_4$  ( $\text{Lu}_5\text{Ni}_2\text{In}_4$ -type structure),  $\text{Y}_{11}\text{Ni}_4\text{In}_9$  ( $\text{Nd}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$ -type structure),  $\text{Y}_{12}\text{Ni}_6\text{In}$  ( $\text{Sm}_{12}\text{Ni}_6\text{In}$ -type structure),  $\text{Y}_{13.84}\text{Ni}_{3.19}\text{In}_{2.97}$  ( $\text{Lu}_{14}\text{Co}_3\text{In}_3$ -type structure),  $\sim\text{Y}_3\text{Ni}_{0.05}\text{In}_{0.95}$  ( $\text{AuCu}_3$ -type structure) exist in the Y-Ni-In system at the temperature of annealing. Compound  $\text{Y}_3\text{Ni}_{2.26}\text{In}_{3.74}$  exists at higher temperature. The substitution of Ni for In was observed for  $\text{YNi}_{1.00-0.50}\text{In}_{1.00-1.50}$  and In for Y in the case of  $\text{Y}_{1-1.40}\text{Ni}_4\text{In}_{1-0.60}$  compound. Besides, yttrium can enter the structure of NiIn ( $\text{CoSn}$ -type) leading to formation of including-subtraction type solid solution, which is stable for 0-8 at. % Y. The composition of this solid solution can be described by the formula  $\text{Y}_{0-0.16}\text{NiIn}_{1-0.93}$ . The inclusion of yttrium and indium atoms in position (2e) with the simultaneous exclusion of a small amount of indium atoms from position (1a) takes place in the homogeneity range of this solid solution.

The character of component interaction in the ternary Y-Ni-In system is similar to other related ternary system  $R\text{-T-In}$  ( $R$  – rare earth of the yttrium subgroup). The common feature of all these systems is the existence of large number isotypical ternary compounds, the formation of homogeneity range for compounds with  $\text{ZrNiAl}$  and including-subtraction type solid solutions based on the binary compound NiIn.

*Keywords:* yttrium, indium, nickel, phase equilibria, ternary compound, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 1.11.2020

Прийнята до друку 18.05.2021