

УДК 546.682+548.734+669.18

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2022.70.069>

Наталія ДОМІНЮК, Галина НИЧИПОРУК, Василь ЗАРЕМБА

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ

$R_2T_2In_{1-x}Ga_x$ ($R = La, Ce; T = Ni, Cu$)

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

Методами рентгенівського фазового та, частково, локального рентгено-спектрального аналізу досліджено взаємодію компонентів у системах $R_2T_2In_{1-x}Ga_x$ ($R = La, Ce; T = Ni, Cu$) у повному концентраційному інтервалі за 870 К. Визначено межі розчинності галію у вихідних сполуках з утворенням твердих розчинів заміщення зі структурою типу Mo_2FeB_2 і уточнено параметри елементарних комірок для них: $La_2Ni_2In_{1-0.8}Ga_{0.2}$ ($a = 0,7627-0,7609(4)$, $c = 0,3905-0,3898(3)$ нм, $V = 0,2272-0,2257(1)$ нм³); $Ce_2Ni_2In_{1-0.8}Ga_{0.2}$ ($a = 0,7530-0,7503(3)$, $c = 0,3722-0,3718(2)$ нм, $V = 0,2110-0,2093(1)$ нм³); $La_2Cu_2In_{1-0.65}Ga_{0.35}$ ($a = 0,7797-0,7774(3)$, $c = 0,3991-0,3999(3)$ нм, $V = 0,2426-0,2417(1)$ нм³) і $Ce_2Cu_2In_{1-0.65}Ga_{0.35}$ ($a = 0,7737-0,7709(4)$, $c = 0,3924-0,3936(3)$ нм, $V = 0,2349-0,2339(1)$ нм³). Проведено порівняльний аналіз взаємодії компонентів у досліджених та споріднених системах.

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

Значну частину серед відомих тернарних інтерметалідів індію становлять сполуки складу R_2T_2In (R – рідкісноземельний метал; T – перехідний метал) зі структурою типу Mo_2FeB_2 [1–3]. Сполуки R_2T_2Ga (R – рідкісноземельний метал; $T = Ni, Co$) кристалізуються у структурному типі Mo_2NiB_2 [4–6]. Багато з них мають цікаві фізичні властивості та становлять інтерес для науковців [7–13]. Наприклад, сполука Ce_2Cu_2In характеризується антиферомагнітним впорядкуванням нижче 5,5 К, тоді як у гідриді $Ce_2Cu_2InH_{2.8}$ його немає [10]. Для кристалічної та аморфної форм сполуки Ce_2Ni_2Ga атомне розупорядкування спричиняє валентний перехід, помітний у магнітних, калориметричних і термоелектричних вимірюваннях [13].

Під час заміни одного з компонентів у сполуках R_2T_2In утворюються тверді розчини з різними фізичними властивостями. Перехід від феромагнетика Ce_2Pd_2In до температурно незалежного парамагнетика Ce_2Ni_2In відбувається у разі заміщення паладію нікелем у твердому розчині $Ce_2Ni_{2x}Pd_{2-2x}In$ [14]. Під час заміщення Ce на Y або Lu у сполуці Ce_2Pd_2In [4] утворюються важкоферміонні системи складів $Y_{1.6}Ce_{0.4}Pd_2In$ та $Lu_{1.6}Ce_{0.4}Pd_2In$ [15]. Магнітні моменти церію впорядковуються антиферомагнітно, і температура Нееля зменшується квазілінійно зі збільшенням вмісту нікелю від 5,5 К у Ce_2Cu_2In до 2,7 К у $Ce_2Cu_{1.2}Ni_{0.8}In$ у системі $Ce_2Cu_{2-x}Ni_xIn$ [16].

Під час дослідження систем $R_2T_2\text{In}_{1-x}M_x$ ($R = \text{La}, \text{Ce}; T = \text{Ni}, \text{Cu}; M = \text{Al}, \text{Sn}$) [17] і $\text{Gd}_2\text{Cu}_2\text{In}_{1-x}M_x$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$) [18] визначено обмежену розчинність четвертого компонента у тернарних індидах зі структурою типу Mo_2FeB_2 . Вивчення взаємодії компонентів у системах $R_2T_2\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x$ ($R = \text{La}, \text{Ce}; T = \text{Ni}, \text{Cu}$) за 870 К є продовженням попередніх досліджень.

Матеріали та методика експерименту

Взаємодію компонентів у системах $R_2T_2\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x$ ($R = \text{La}, \text{Ce}; T = \text{Ni}, \text{Cu}$) досліджено на зразках масою до 1 г (по 10 у кожній із систем), виготовлених методом електродугового сплавлення шихти з металів високої чистоти (не менше 99,9 мас. % основного компонента) в атмосфері очищеного аргону. Отримані сплави піддані гомогенізуючому відпалу у вакуумованих кварцових ампулах за 870 К протягом місяця в електричній муфельній печі СНОЛ з автоматичним регулюванням температури. Масиви дифракційних даних одержано на дифрактометрах ДРОН-2.0М (Fe $K\alpha$ -випромінювання), HZG 4a (Cu $K\alpha$ -випромінювання) та камері Гінье (Fujifilm BAS-1800, Cu $K\alpha$ -випромінювання). Частину зразків також досліджено методом скануючої електронної мікроскопії (електронний скануючий мікроскоп Leica 420i). Фазовий аналіз і структурні розрахунки виконано з використанням програм Powder Cell [19], STOE WinXPOW [20] та FullProf [21].

Результати досліджень та обговорення

Згідно з результатами рентгенівського фазового та локального рентгеноспектрального аналізів виявлено незначну розчинність галію (до 4 ат. %) у вихідних сполуках $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}$ і $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{In}$ з утворенням обмежених твердих розчинів заміщення зі структурою типу Mo_2FeB_2 [22]. Параметри елементарної комірки твердих розчинів зменшуються зі збільшенням вмісту галію: $a = 0,7627\text{--}0,7609(4)$, $c = 0,3905\text{--}0,3898(3)$ нм, $V = 0,2272\text{--}0,2257(1)$ нм³ для $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{In}_{1-0,8}\text{Ga}_{0,2}$ та $a = 0,7530\text{--}0,7503(3)$, $c = 0,3722\text{--}0,3718(2)$ нм, $V = 0,2110\text{--}0,2093(1)$ нм³ для $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{In}_{1-0,8}\text{Ga}_{0,2}$. Помітної розчинності індію у тернарних галідах зі структурою типу Mo_2NiB_2 за умов дослідження не виявлено. В широкому інтервалі концентрацій, крім фаз зі структурами типів Mo_2FeB_2 і Mo_2NiB_2 , зразки додатково містили сполуки РЗМNiGa і РЗМ(Ni,Ga)₃, що узгоджується з даними попередніх досліджень фазових рівноваг у потрійних системах {La, Ce}–Ni–{In, Ga} [23–26]. На рис. 1 зображено дифрактограми двох зразків системи $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x$. На рис. 2 подано фотографії поверхонь мікросліпів окремих зразків систем $R_2\text{Ni}_2\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$).

Для сплаву складу $\text{Ce}_{0,40}\text{Ni}_{0,40}\text{In}_{0,16}\text{Ga}_{0,04}$ (див. рис. 1, а) з використанням програми FullProf [21] виконано уточнення кристалічної структури основної фази (~97 %) по моделі структурного типу Mo_2FeB_2 [22]: ПГ $P4/mbm$, $a = 0,75060(6)$; $c = 0,37219(4)$ нм; $V = 0,20969(3)$ нм³; $\text{Ce } 4h$ 0,1737(4) 0,6737(4) 0,5; $\text{Ni } 4g$ 0,6221(8); 0,1221(8); 0; M (0,855 In + 0,145 Ga) $2a$ 0 0 0; $B_{\text{overall}} = 0,455(1)$ нм²; $R_F = 0,054$; $R_{\text{Bragg}} = 0,071$. У цьому зразку вміст фази $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Ga}$ (СТ Mo_2NiB_2) становив близько 3 %, тому її структуру не уточнювали.

Під час дослідження взаємодії компонентів у системах $R_2\text{Cu}_2\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$) визначено межі розчинності галію (до 7 ат. %) у сполуках $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{In}$ і $\text{Ce}_2\text{Cu}_2\text{In}$ за температури 870 К. Тверді розчини заміщення зі структурою типу Mo_2FeB_2 [22] описуються формулами $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{In}_{1-0,65}\text{Ga}_{0-0,35}$ ($a = 0,7737\text{--}0,7709(4)$ нм, $c = 0,3924\text{--}0,3936(3)$ нм, $V = 0,2349\text{--}0,2339(1)$ нм³) і $\text{Ce}_2\text{Cu}_2\text{In}_{1-0,65}\text{Ga}_{0-0,35}$ ($a = 0,7797\text{--}0,7774(3)$ нм, $c = 0,3991\text{--}0,3999(3)$ нм, $V = 0,2426\text{--}0,2417(1)$ нм³).

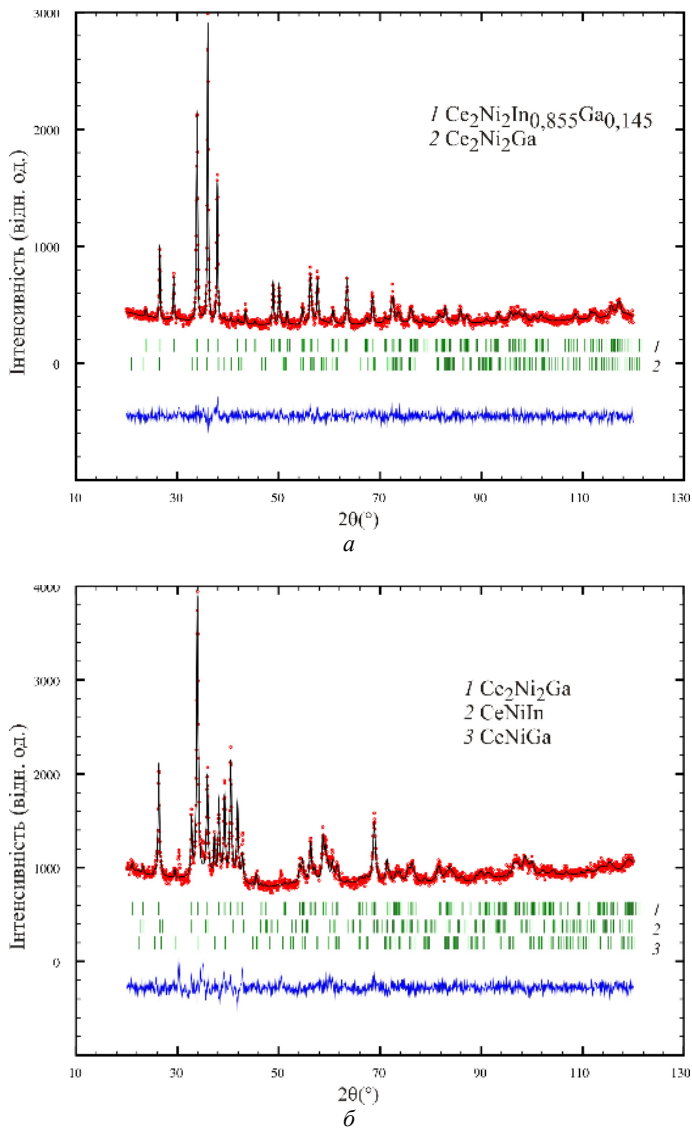


Рис. 1. Розрахована (суцільна лінія), експериментальна (точкова) та різницєва (внизу) дифрактограми зразків системи $Ce_2Ni_2In_{1-x}Ga_x$: *a* – $Ce_2Ni_2In_{0.8}Ga_{0.2}$; *б* – $Ce_2Ni_2In_{0.1}Ga_{0.9}$ (дифрактометр HZG 4a, Cu $K\alpha$ -випромінювання).

Fig. 1. Experimental (circles), calculated (continuous line), and difference (bottom) X-ray patterns of the alloys in $Ce_2Ni_2In_{1-x}Ga_x$ system: *a* – $Ce_2Ni_2In_{0.8}Ga_{0.2}$; *b* – $Ce_2Ni_2In_{0.1}Ga_{0.9}$ (HZG 4a, Cu $K\alpha$ -radiation).

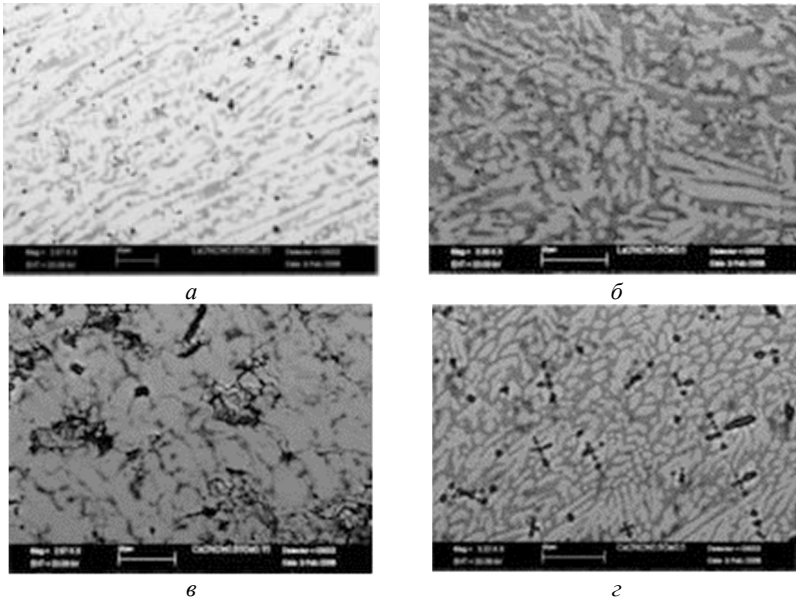


Рис. 2. Фотографії поверхонь мікрошліфів сплавів системи $R_2Ni_2In_{1-x}Ga_x$ ($R = La, Ce$):
 а – $La_2Ni_2In_{0,65}Ga_{0,35}$ (світла фаза – $La_{0,41}Ni_{0,38}In_{0,17}Ga_{0,04}$; темна фаза – $La_{0,35}Ni_{0,45}Ga_{0,20}$; чорна фаза – $La_{0,42}Ni_{0,39}In_{0,04}Ga_{0,15}$), б – $La_2Ni_2In_{0,5}Ga_{0,5}$ (світла фаза – $La_{0,41}Ni_{0,37}In_{0,18}Ga_{0,04}$; темна фаза – $La_{0,42}Ni_{0,40}In_{0,03}Ga_{0,15}$; чорна фаза – $La_{0,36}Ni_{0,45}Ga_{0,19}$), в – $Ce_2Ni_2In_{0,85}Ga_{0,15}$ (сіра фаза – $Ce_{0,40}Ni_{0,39}In_{0,17}Ga_{0,04}$; темна фаза – $Ce_{0,31}Ni_{0,56}In_{0,05}Ga_{0,08}$; чорна фаза – $Ce_{0,27}Ni_{0,64}In_{0,01}Ga_{0,08}$),
 г – $Ce_2Ni_2In_{0,5}Ga_{0,5}$ (світла фаза – $Ce_{0,41}Ni_{0,38}In_{0,16}Ga_{0,05}$; сіра фаза – $Ce_{0,41}Ni_{0,40}In_{0,02}Ga_{0,17}$; темна фаза – $Ce_{0,34}Ni_{0,33}In_{0,05}Ga_{0,28}$; чорна фаза – $Ce_{0,29}Ni_{0,61}In_{0,02}Ga_{0,08}$).

Fig. 2. Electron microphotographs of the alloys in $R_2Ni_2In_{1-x}Ga_x$ ($R = La, Ce$) systems:
 а – $La_2Ni_2In_{0,65}Ga_{0,35}$ (light phase – $La_{0,41}Ni_{0,38}In_{0,17}Ga_{0,04}$; dark phase – $La_{0,35}Ni_{0,45}Ga_{0,20}$; black phase – $La_{0,42}Ni_{0,39}In_{0,04}Ga_{0,15}$), б – $La_2Ni_2In_{0,5}Ga_{0,5}$ (light phase – $La_{0,41}Ni_{0,37}In_{0,18}Ga_{0,04}$; dark phase – $La_{0,42}Ni_{0,40}In_{0,03}Ga_{0,15}$; black phase – $La_{0,36}Ni_{0,45}Ga_{0,19}$), в – $Ce_2Ni_2In_{0,85}Ga_{0,15}$ (grey phase – $Ce_{0,40}Ni_{0,39}In_{0,17}Ga_{0,04}$; dark phase – $Ce_{0,31}Ni_{0,56}In_{0,05}Ga_{0,08}$; black phase – $Ce_{0,27}Ni_{0,64}In_{0,01}Ga_{0,08}$), д – $Ce_2Ni_2In_{0,5}Ga_{0,5}$ (light phase – $Ce_{0,41}Ni_{0,38}In_{0,16}Ga_{0,05}$; grey phase – $Ce_{0,41}Ni_{0,40}In_{0,02}Ga_{0,17}$; dark phase – $Ce_{0,34}Ni_{0,33}In_{0,05}Ga_{0,28}$; black phase – $Ce_{0,29}Ni_{0,61}In_{0,02}Ga_{0,08}$).

За умов дослідження тернарних сполук складу R_2Cu_2Ga ($R = La, Ce$) не виявлено. У літературі також немає інформації про їхнє існування за інших температур. Зі збільшенням вмісту галію вміст фази зі структурою типу Mo_2FeB_2 помітно зменшився, а зразки містили фази зі структурами типів KHg_2 і AlB_2 або $CaIn_2$, які існують за такого вмісту Ga у потрійних системах $\{La, Ce\}-Cu-\{In, Ga\}$ [27–30]. На рис. 3 зображено дифрактограми двох зразків системи $La_2Cu_2In_{1-x}Ga_x$. На рис. 4 подано фотографії поверхонь мікрошліфів окремих зразків систем $R_2Cu_2In_{1-x}Ga_x$ ($R = La, Ce$).

Отже, розчинність галію в сполуках R_2T_2In ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$) є незначною і подібною до Al і Sn [17] (рис. 5), а зміна параметрів елементарних комірок твердих розчинів добре узгоджується з розмірами атомів p-елементів ($r_{In} = 0,166$ нм, $r_{Al} = 0,143$ нм, $r_{Ga} = 0,141$ нм, $r_{Sn} = 0,158$ нм) [31].

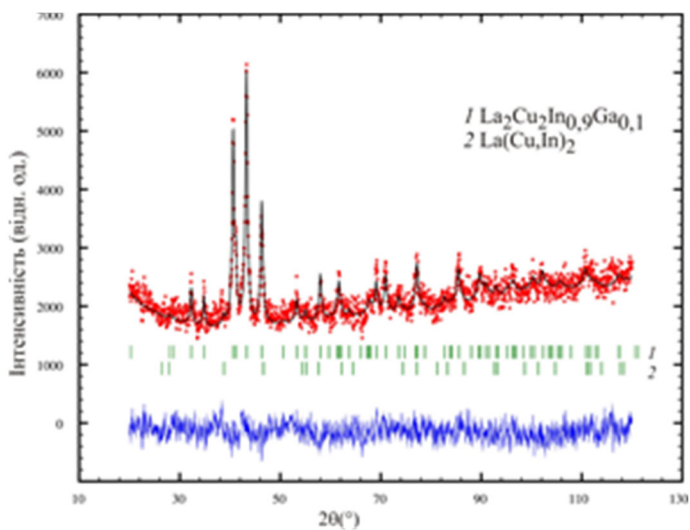
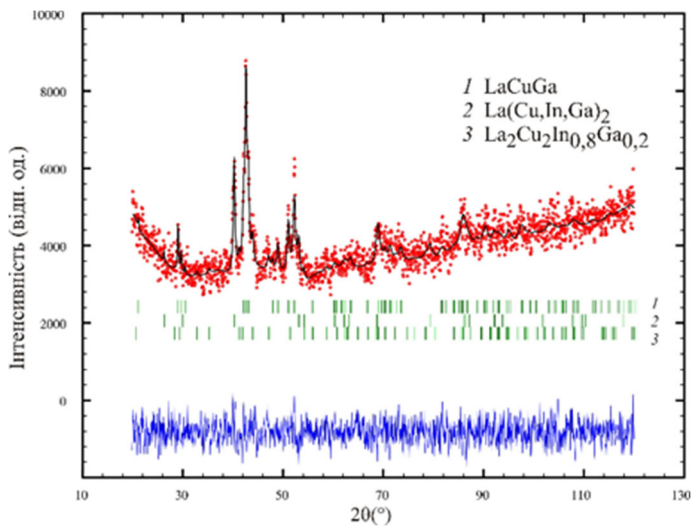
*a**b*

Рис. 3. Розрахована (суцільна лінія), експериментальна (точкова) та різницєва (внизу) дифрактограми зразків системи $La_2Cu_2In_{1-x}Ga_x$: *a* – $La_2Cu_2In_{0.9}Ga_{0.1}$, *b* – $La_2Cu_2In_{0.25}Ga_{0.75}$ (дифрактометр ДРОН 2.0М, Fe $K\alpha$ -випромінювання).

Fig. 3. Experimental (circles), calculated (continuous line), and difference (bottom) X-ray patterns of the alloys in $La_2Cu_2In_{1-x}Ga_x$ system: *a* – $La_2Cu_2In_{0.9}Ga_{0.1}$; *b* – $La_2Cu_2In_{0.25}Ga_{0.75}$ (DRON 2.0M, Fe $K\alpha$ -radiation).

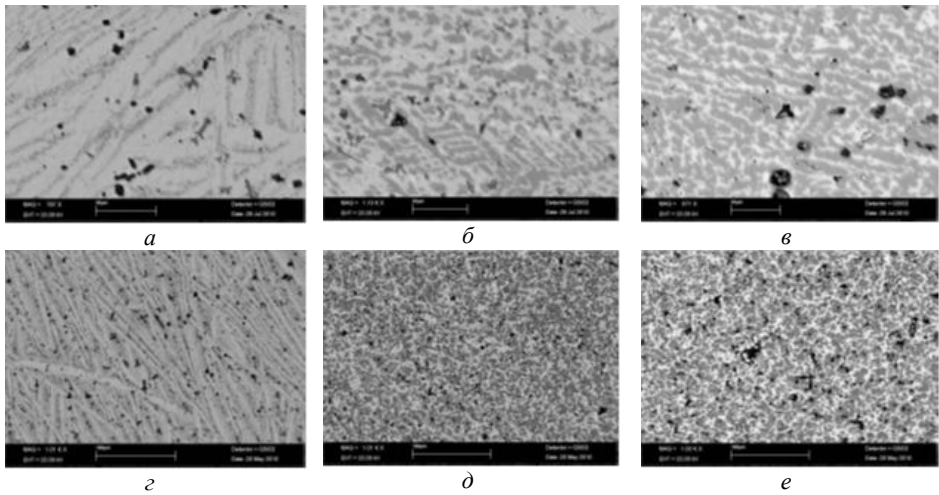


Рис. 4. Фотографії поверхонь мікрослївів сплавів системи $R_2Cu_2In_{1-x}Ga_x$ ($R = La, Ce$):
a – $La_2Cu_2In_{0.85}Ga_{0.15}$ (світла фаза – $La_{0.40}Cu_{0.37}In_{0.20}Ga_{0.03}$; темна фаза – $La_{0.40}Cu_{0.40}In_{0.17}Ga_{0.03}$),
б – $La_2Cu_2In_{0.50}Ga_{0.50}$ (світла фаза – $La_{0.40}Cu_{0.37}In_{0.19}Ga_{0.05}$; темна фаза – $La_{0.43}Cu_{0.35}In_{0.07}Ga_{0.15}$;
 чорна фаза – $La_{0.38}Cu_{0.47}In_{0.06}Ga_{0.10}$), *в* – $La_2Cu_2In_{0.10}Ga_{0.90}$ (темна фаза – $La_{0.36}Cu_{0.38}Ga_{0.26}$;
 світла фаза – $La_{0.47}Cu_{0.27}In_{0.04}Ga_{0.22}$; чорна фаза – $La_{0.58}Cu_{0.22}In_{0.04}Ga_{0.16}$), *г* – $Ce_2Cu_2In_{0.65}Ga_{0.35}$
 (світла фаза – $Ce_{0.40}Cu_{0.40}In_{0.14}Ga_{0.07}$; темна фаза – $Ce_{0.41}Cu_{0.39}In_{0.15}Ga_{0.05}$; чорна фаза –
 $Ce_{0.37}Cu_{0.47}In_{0.06}Ga_{0.10}$), *д* – $Ce_2Cu_2In_{0.25}Ga_{0.75}$ (світла фаза – $Ce_{0.38}Cu_{0.45}In_{0.02}Ga_{0.15}$; темна фаза
 – $Ce_{0.47}Cu_{0.28}In_{0.14}Ga_{0.11}$), *е* – $Ce_2Cu_2In_{0.10}Ga_{0.90}$ (темна фаза – $Ce_{0.51}Cu_{0.19}In_{0.06}Ga_{0.24}$; світла
 фаза – $Ce_{0.35}Cu_{0.47}Ga_{0.18}$; чорна фаза – $Ce_{0.46}Cu_{0.29}Ga_{0.25}$).

Fig. 4. Electron microphotographs of the alloys in $R_2Cu_2In_{1-x}Ga_x$ ($R = La, Ce$) systems:
a – $La_2Cu_2In_{0.85}Ga_{0.15}$ (light phase – $La_{0.40}Cu_{0.37}In_{0.21}Ga_{0.03}$; dark phase – $La_{0.40}Cu_{0.40}In_{0.17}Ga_{0.03}$),
b – $La_2Cu_2In_{0.50}Ga_{0.50}$ (light phase – $La_{0.40}Cu_{0.37}In_{0.19}Ga_{0.05}$; dark phase – $La_{0.43}Cu_{0.35}In_{0.07}Ga_{0.15}$;
 black phase – $La_{0.38}Cu_{0.47}In_{0.06}Ga_{0.10}$), *c* – $La_2Cu_2In_{0.10}Ga_{0.90}$ (dark phase – $La_{0.36}Cu_{0.38}Ga_{0.26}$; light
 phase – $La_{0.47}Cu_{0.27}In_{0.04}Ga_{0.22}$; black phase – $La_{0.58}Cu_{0.22}In_{0.04}Ga_{0.16}$), *d* – $Ce_2Cu_2In_{0.65}Ga_{0.35}$ (light
 phase – $Ce_{0.40}Cu_{0.40}In_{0.14}Ga_{0.07}$; dark phase – $Ce_{0.41}Cu_{0.39}In_{0.15}Ga_{0.05}$; black phase –
 $Ce_{0.37}Cu_{0.47}In_{0.06}Ga_{0.10}$), *e* – $Ce_2Cu_2In_{0.25}Ga_{0.75}$ (light phase – $Ce_{0.38}Cu_{0.45}In_{0.02}Ga_{0.15}$; dark phase –
 $Ce_{0.47}Cu_{0.28}In_{0.14}Ga_{0.11}$), *f* – $Ce_2Cu_2In_{0.10}Ga_{0.90}$ (dark phase – $Ce_{0.51}Cu_{0.19}In_{0.06}Ga_{0.24}$; light phase –
 $Ce_{0.35}Cu_{0.47}Ga_{0.18}$; black phase – $Ce_{0.46}Cu_{0.29}Ga_{0.25}$).

Сполуки складу R_2Cu_2Ga (як і R_2Cu_2Al та R_2Cu_2Sn) не утворюються, тому сплави наведеного та прилеглих складів були багатофазовими. Більшість відомих сполук R_2Ni_2M ($M = Al, Ga, Sn$) кристалізуються у структурному типі W_2CoV_2 , а не у Mo_2FeV_2 , як сполуки R_2Ni_2In і R_2Cu_2In [32]. Розчинності індію у цих тернарних галідах (як і алюмінідах чи станидах) не простежено. На противагу системам $R_2T_2In_{1-x}M_x$ ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$; $M = Al, Ga, Sn$) у системах $RTIn_{1-x}M_x$ ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$; $M = Al, Ga$) [33, 34] простежується утворення твердих розчинів різної протяжності на основі усіх вихідних сполук.

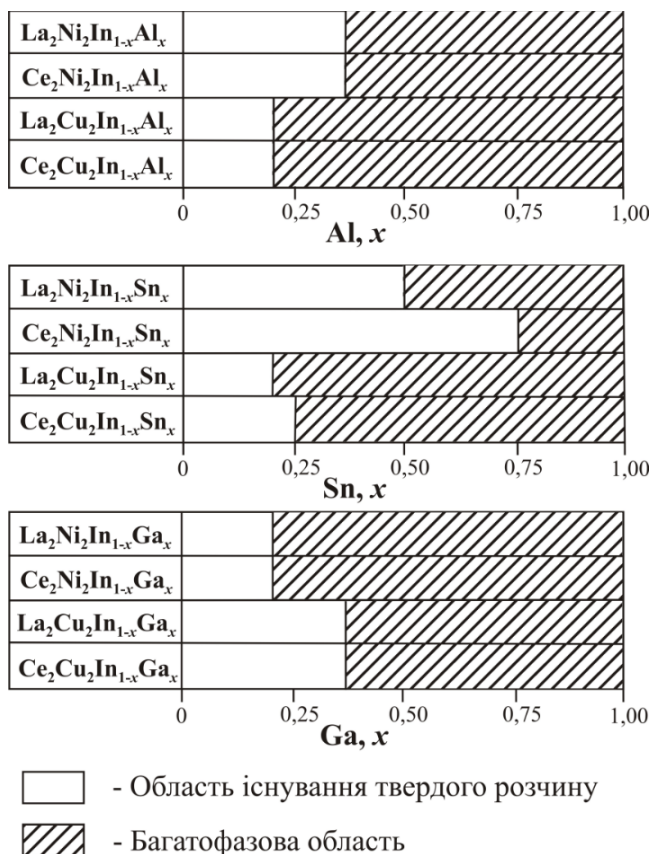


Рис. 5. Протяжність твердих розчинів у системах $R_2T_2In_{1-x}M_x$ ($R = La, Ce; T = Ni, Cu; M = Al, Ga, Sn$).

Fig. 5. The length of solid solutions in $R_2T_2In_{1-x}M_x$ systems ($R = La, Ce; T = Ni, Cu; M = Al, Ga, Sn$).

Висновки

Взаємодію компонентів у системах $R_2T_2In_{1-x}Ga_x$ ($R = La, Ce; T = Ni, Cu$) досліджено методами рентгенівської дифракції і скануючої електронної мікроскопії при 870 К. Одержані результати підтверджують загальні тенденції взаємодії компонентів у системах $R_2T_2In_{1-x}M_x$ ($R = La, Ce; T = Ni, Cu; M = Al, Ga, Sn$): розчинність четвертого компонента в сполуках R_2T_2In зі структурою типу Mo_2FeB_2 є обмеженою та незначною, заміщення на індій в тернарних галідах, алюмінідах і станідах зі структурою типу W_2CoB_2 не простежено, зміна параметрів елементарної комірки твердих розчинів добре корелює з розмірами атомів p -елементів.

ЛІТЕРАТУРА

1. *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).
2. *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)).
3. *Tyvanchuk Y.B., Baran S., Jaworska Golab T., Duraj R., Kalychak Y.M., Szytula A.* Structural chemistry and magnetic properties of $R_2Ni_{2-x}In$ ($R = Gd-Er, x = 0.22$ or 0.3) compounds. *Acta Phys. Pol. A*. 2012. Vol. 121. P. 678–681. (<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.121.678>).
4. *Hryn Yu.N., Yarmolyuk Ya.P.* The crystal structure of R_2Ni_2Ga compounds. *Visn. Lviv Univ. Series Chem.* 1979. Vol. 21. P. 13–17 (in Russian).
5. *Romaka V.A., Grin Y., Yarmolyuk Y.P., Zarechnyuk O.S., Skolozdra R.V.* Magnetic and crystallographic parameters of R_2Ni_2Ga and R_2Ni_2Al compounds. *Phys. Met. Metallogr.* 1982. Vol. 54(4). P. 58–64 (in Russian).
6. *Hladyshvskii R.E., Hryn Yu.N., Yarmolyuk Ya.P.* Compounds of the Mo_2NiB_2 structure type in the systems $R-Ga-Co$ ($R = Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y$). *Visn. Lviv Univ. Series Chem.* 1981. Vol. 23. P. 26–30 (in Russian).
7. *Kaczorowski D., Gofryk K.* Thermoelectric power of Ce-based intermediate valent systems. *Solid State Comm.* 2006. Vol. 138. P. 337–340. (<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.03.016>).
8. *Hauser R., Michor H., Bauer E., Hilscher G., Kaczorowski D.* Specific heat and electrical resistivity studies on Ce_2T_2In , $T = Ni, Rh, Pt, Pd, Cu$ and Au . *Physica B*. 1997. Vol. 230–232. P. 211–213. ([https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(96\)00593-5](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(96)00593-5)).
9. *Kaczorowski D., Rogl P., Hiebl K.* Magnetic behavior in a series of cerium ternary intermetallics: Ce_2T_2In ($T = Ni, Cu, Rh, Pd, Pt, Au$). *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54(14). P. 9891–9902. (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.9891>).
10. *Milyanchuk K., Kolomiets A.V., Galadzun Ya.V., Havela L., Bulyk I.I., Trostianchyn A.M., Kalychak Ya.M.* Structure and magnetism of new R_2Cu_2In hydrides ($R = Ce, Gd$). *Chem. Met. Alloys*. 2008. Vol. 1. P. 46–49. (<https://doi.org/10.30970/cma1.0016>).
11. *Dzevenko M., Milyanchuk K., Filinchuk Ya., Stelmakhovych O., Akselrud L., Havela L., Kalychak Ya.* Large hydrogen capacity in hydrides R_2Ni_2In-H ($R = La, Ce, Pr, Nd$) with new structure type. *J. Alloys Compds.* 2009. Vol. 477(1–2). P. 182–187. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.042>).
12. *Kaczorowski D., Rogl P.* Magnetic behaviour in $CeNiGa_2$ and Ce_2Ni_2Ga . *Acta Physica Polonica A*. 1997. Vol. 92(2). P. 289–293. (<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.92.289>).
13. *Orveillon-Dubajic G., Chevalier B., Gorsse S.* Transport, magnetic and thermal properties of amorphous and crystallized Ce_2Ni_2Ga ternary gallide. *J. Alloys Compds.* 2008. Vol. 463. P. 569–575. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.078>).
14. *Ijiri Y., DiSalvo F.J.* Magnetic and electrical properties of the substitution series $Ce_2Ni_{2x}Pd_{2(1-x)}In$. *J. Alloys Compds.* 1996. Vol. 233. P. 69–73. ([https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)80036-3](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)80036-3)).
15. *Mallik R., Sampathkumaran E.V., Dumschat J., Wortmann G.* Magnetic ordering and spin fluctuation behavior in compounds of the type $Ce_2(Pd,Rh)_2In$. *Solid State Comm.* 1997. Vol. 102(1). P. 59–64. ([https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(97\)80019-1](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(97)80019-1)).

16. *Pikul A., Kaczorowski D.* Evolution from a localized to an intermediate valence regime in $Ce_2Cu_{2-x}Ni_xIn$. *J. Phys.: Cond. Matter.* 2011. Vol. 23. P. 456002–456006. (<https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/45/456002>).
17. *Chumalo N., Demchuk V., Nychporuk G., Zaremba V.* Investigation of the interaction of the components in $R_2T_2In_{1-x}M_x$ ($R = La, Ce; T = Ni, Cu; M = Al, Sn; 0 \leq x \leq 1$) systems. *Visn. Lviv Univ. Series Chem.* 2010. Vol. 51. P. 24–30 (in Ukrainian).
18. *Domihyuk N., Nychporuk G., Muts I., Pöttgen R., Zaremba V.* Solubility of p-elements III and IV groups in the Gd_2Cu_2In compound. *Visn. Lviv Univ. Series Chem.* 2013. Vol. 54(1). P. 57–63 (in Ukrainian).
19. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell For Windows. Berlin, 1999.
20. STOE WinXPOW, Version 1.2, STOE & CIE GmbH. Darmstadt, 2001.
21. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent developments of the program FULLPROF. Commission on Powder Diffraction. Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
22. *Rieger W., Nowotny H., Benesovsky F.* Die Kristallstruktur von Mo_2FeB_2 . *Monatsh. Chem.* 1964. Vol. 95. P. 1502–1503. (<https://doi.org/10.1007/BF00901704>).
23. *Kalychak Ya.M., Baranyak V.M., Zaremba V.I., Dmytrakh O.V., Ohryzlo M.M.* Interaction of components in the $\{Y, Ce, La\}$ -Ni-In and Ce-Cu-In systems. *Tez. dokl. XI Ukrainian republ. conf. inorg. chem. Uzhgorod, Kyiv.* 1986. P. 93 (in Russian).
24. *Kalychak Ya.M.* Interaction of metals in the system Ce-Ni-In. *Ukr. Chem. Journ.* 1998. Vol. 64(7). P. 15–20 (in Ukrainian).
25. *Bodak O.I., Gladyshevsky E.I.* Ternary system containing rare earth metals. Directory. Lviv: Vyshcha shkola. 1985. 328 p. (in Russian).
26. *Vasylechko L.O.* Phase equilibria and crystal structures of the compounds in the systems RE-Ni-Ga (RE – La, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu, Y). Ph.D. thesis, Lviv National University, Lviv. 1991. 17 p. (in Russian).
27. *Dmytrakh O.V., Kalychak Ya.M.* The system La-Cu-In. *Izv. AN SSSR. Metally.* 1990. Vol. 6. P. 197–199 (in Russian).
28. *Baranyak V.M., Kalychak Ya.M.* The system Ce-Cu-In. *Neorg. Mater.* 1991. Vol. 27. P. 1235–1238 (in Russian).
29. *Shevchenko I.P., Markiv V.Ya., Kuzmenko P.P.* The isothermal (500 °C) of phase diagram of the systems $\{La, Ce, Pr, Nd\}$ -Cu-Ga. *Visnyk Kyiv. Univ. Physics.* 1987. Vol. 28 P. 7–16 (in Russian).
30. *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).
31. *Emsley J.* The Elements: 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1991. 251 p.
32. *Villars P., Cenzual K.* (Eds.) Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2017/18, ASM International. Materials Park. OH. 2017.
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. J.* 2018. Vol. 84(12). P. 76–84. (in Ukrainian).
34. *Zaremba N., Nychporuk G., Horiacha M., Zaremba V.* The $RCuIn_{1-x}Ga_x$ ($R = La, Ce$) systems at 870 K. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2021. Vol. LXVI. P. 117–124 (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2021.66.117>).

SUMMARY

Nataliya DOMINYUK, Galyna NYCHYPORUK, Vasyl ZAREMBA

**THE INTERACTION OF THE COMPONENTS IN THE
 $R_2T_2In_{1-x}Ga_x$ ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$) SYSTEMS**

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

This work is devoted to the study of $R_2T_2In_{1-x}Ga_x$ ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$) systems at 870 K, namely the solubility of the fourth component in compounds with the composition 2:2:1 and structural characteristics of the solid solutions.

Samples for the investigation were synthesized by arc-melting of metals (purities better than 0.998) with subsequent annealing at 870 K for one month in the electric muffle furnace SNOL with automatic temperature control. The phase compositions of the alloys were characterized by means of X-ray powder diffraction (DRON-2.0M, Fe $K\alpha$ -radiation, HZG 4a, Cu $K\alpha$ -radiation and Guinier camera Fujifilm BAS-1800, Cu $K\alpha$ -radiation) and energy dispersive X-ray analysis (scanning electron microscope Leica 420i).

According to the results of experimental studies, the solubility of Gallium in the La_2Ni_2In and Ce_2Ni_2In compounds is not more than 4 at. %. The unit cell parameters of the solid solutions with Mo_2FeB_2 -type structure are: $a = 0.7627\text{--}0.7609(4)$, $c = 0.3905\text{--}0.3898(3)$ nm, $V = 0.2272\text{--}0.2257(1)$ nm³ for $La_2Ni_2In_{1-0.8}Ga_{0.0.2}$ and $a = 0.7530\text{--}0.7503(3)$, $c = 0.3722\text{--}0.3718(2)$ nm, $V = 0.2110\text{--}0.2093(1)$ nm³ for $Ce_2Ni_2In_{1-0.8}Ga_{0.0.2}$. Significant solubility of indium in ternary gallides with Mo_2NiB_2 -type structure under the conditions of the study was not detected.

During the investigation of the components interaction in the $R_2Cu_2In_{1-x}Ga_x$ ($R = La, Ce$) systems less 7 at.% of Gallium solubility in the ternary La_2Cu_2In and Ce_2Cu_2In compounds at 870 K was detected. The solid solutions with the Mo_2FeB_2 -type structure can be described by formulas: $La_2Cu_2In_{1-0.65}Ga_{0.0.35}$ ($a = 0.7737\text{--}0.7709(4)$, $c = 0.3924\text{--}0.3936(3)$ nm, $V = 0.2349\text{--}0.2339(1)$ nm³) and $Ce_2Cu_2In_{1-0.65}Ga_{0.0.35}$ ($a = 0.7797\text{--}0.7774(3)$, $c = 0.3991\text{--}0.3999(3)$ nm, $V = 0.2426\text{--}0.2417(1)$ nm³).

The peculiarities of the interaction of components in the studied and related systems are briefly discussed.

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

Стаття надійшла: 31.05.2022.
Після доопрацювання: 10.07.2022.
Прийнята до друку: 30.09.2022.