

СИСТЕМА PrNiIn–PrNiAl

Ничипорук Г., Гудзьо О., Галаджун Я., Колодій Ю., Заремба В.

Львівський національний університет імені Івана Франка, halyna.nychporuk@lnu.edu.ua

У трикомпонентних системах з рідкісноземельними металами, індієм чи алюмінієм і багатьма перехідними металами (Ni, Cu, Rh, Pd, Ir, Pt, Au) утворюються сполуки з гексагональною структурою типу ZrNiAl і цікавими магнітними та електричними властивостями.

Метою цієї роботи є дослідження взаємодії компонентів у системі PrNiIn–PrNiAl при 870 К у повному концентраційному інтервалі на предмет взаємного заміщення *p*-елементів та вплив такого заміщення на кристалічну структуру фазових складових.

Зразки для дослідження синтезовано методом електродугової плавки чистих металів в атмосфері аргону з подальшим гомогенізаційним відпалом впродовж двох місяців. Фазові та структурні дослідження проведено рентгенівськими методами порошку (дифрактометри ДРОН 2.0М, Fe $K\alpha$ –випромінювання та Stoe Stadi P, Cu $K\alpha_1$ –випромінювання) і монокристала (дифрактометр Stoe IPDS II, Mo $K\alpha$ –випромінювання) та локального рентгеноспектрального аналізу (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU).

Визначено розчинність четвертого компонента у вихідних сполуках еквіатомного складу з утворенням твердих розчинів заміщення, встановлено їхні межі та уточнено параметри елементарних комірок для них. Твердий розчин складу PrNiIn_{1,0-0,8}Al_{0-0,2} має структуру типу ZrNiAl [1] (просторова група *P-62m*): $a = 0,75516(12)–0,74616(14)$; $c = 0,39627(8)–0,39674(9)$ нм. За даними авторів [2] кристалічна структура сполуки PrNiAl належить до типу ZrNiAl. Проте, профілі дифрактограм зразків з області PrNiAl_{1,0-0,8}In_{0-0,2} були іншими, ніж для сполук зі структурою типу ZrNiAl. Згідно з одержаними результатами за температури 870 К сполука PrNiAl кристалізується в структурному типі LaNiAl [3], а твердий розчин на її основі описується формулою: PrNiAl_{1,0-0,8}In_{0-0,2} (структурний тип LaNiAl, просторова група *Pnma*): $a = 0,70685(16)–0,71606(13)$; $b = 0,41515(8)–0,41637(7)$; $c = 1,58191(38)–1,59847(30)$ нм.

З метою підтвердження складу та структури нової фази виконано синтез та структурне дослідження монокристалів із зразка складу PrNiIn_{0,1}Al_{0,9} в Інституті неорганічної та аналітичної хімії Вестфальського університету (м. Мюнстер, Німеччина). Кристалічна структура розв'язана прямими методами з використанням пакету програм SHELX-2018 [4] і уточнена в ромбічній сингонії до складу сполуки PrNiIn_{0,08(1)}Al_{0,92(1)}: структурний тип LaNiAl; просторова група *Pnma*; $a = 0,70950(5)$; $b = 0,41614(3)$; $c = 1,58878(12)$ нм; $R_1 = 0,0299$; $wR_2 = 0,0385$ для всіх даних). В табл. 1 наведені уточнені координати та параметри теплового зміщення атомів у цій структурі.

Таблиця 1

Координати та параметри теплового коливання атомів у структурі сполуки PrNiIn_{0,08}Al_{0,92}

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{екв.}}$
Pr1	4c	0,14791(5)	1/4	0,05975(2)	0,0116(1)
Pr2	4c	0,01687(5)	1/4	0,27855(2)	0,0112(1)
Ni1	4c	0,27055(13)	1/4	0,68111(6)	0,0149(2)
Ni2	4c	0,21032(12)	1/4	0,43068(5)	0,1189(16)
M1*	4c	0,0086(3)	1/4	0,56122(12)	0,0108(7)
M2**	4c	0,15900(19)	1/4	0,85180(8)	0,0116(4)
*M1 = 0,009(4) In + 0,991(4) Al; **M2 = 0,145(4) In + 0,855(4) Al					

Сполуки PrNiIn (структурний тип ZrNiAl) і PrNiIn_{0,08}Al_{0,92} (структурний тип LaNiAl) належать до структур з тригонально-призматичною координацією атомів меншого розміру (рис. 1). У цих структурах, тригональні призми навколо атомів Ni утворюють колони вздовж

осі Z у випадку $ZrNiAl$ та вздовж осі Y у випадку $LaNiAl$. Атоми більшого розміру (Pr) розміщені в пентагональних призмах, утворених атомами нікелю та індію або статистичної суміші In/Al.

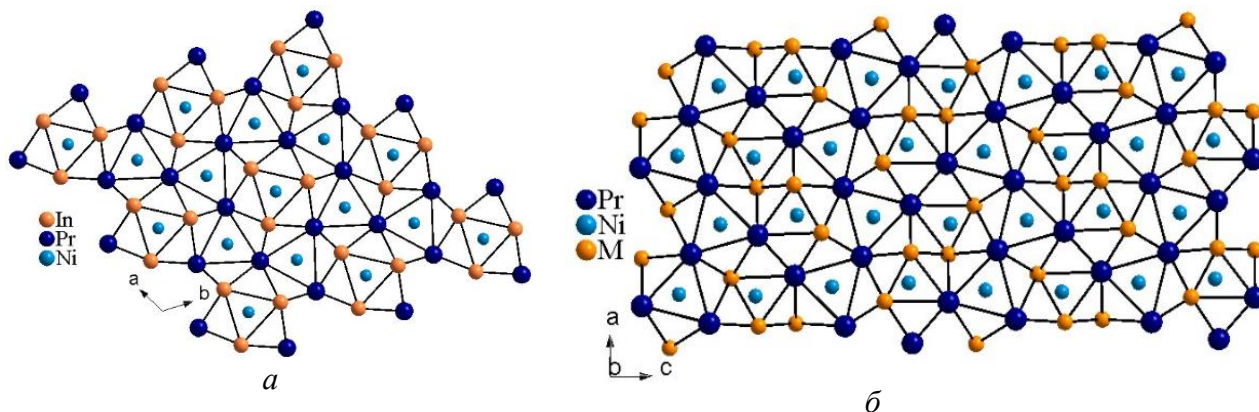


Рис. 1 Укладки тригональних призм навколо атомів Ni у структурах сполук:
 a – $PrNiIn$; b – $PrNiIn_{0,08}Al_{0,92}$.

Частина роботи виконана в рамках дослідницької стипендії фонду ДААД (Німеччина). Автори вдячні дипл. інж. Ю. Кьостер (Інститут неорганічної та аналітичної хімії Вестфальського університету, м. Мюнстер, Німеччина) за допомогу в отриманні масиву експериментальних даних на монокристальному дифрактометрі.

1. Крип'якевич П.І., Марків В.Я., Мельник Е.В. Кристалічні структури сполук $ZrNiAl$, $ZrCuGa$ і їх аналогів // Доп. АН УРСР. Сер. А. – 1967. – № 8. – С. 750–753.

2. Рихаль Р. М., Заречнюк О. С., Кутень Я. Й. Ізотермічний переріз потрійної системи празеодим–нікель–алюміній при 800 °С в області 0–33,3 at. % празеодиму // Доп. АН УРСР, Сер. А. – 1978. – №12. – С. 1136–1138.

3. Cordier G., Dörsam G., Knip R. New intermediate phases in the ternary systems rare earth–transition element–aluminium // J. Magn. Magn. Mater. – 1988. – Vol. 76 & 77. – P. 653–654.

4. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Cryst. – 2015. – Vol. C71. – P. 3–8.