



УДК 548.736.4

**INTERACTION OF COMPONENTS IN THE La-Li-Ni-Si SYSTEM
AT A TEMPERATURE OF 400°C****ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ La-Li-Ni-Si
ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 400°C****Stetskiv A.O. / Стецьків А.О.***d.c.s., prof. / д.х.н., проф.*

ORCID: 0000-0001-5166-5633

Havryshchuk L.M. / Гавришчук Л. М.*assoc. prof. / асистент*

ORCID: 0000-0002-2261-5474

*Ivano-Frankivsk National Medical University,**Ivano-Frankivsk, Halytska, 2, 76018**Івано-Франківський національний медичний університет,**Івано-Франківськ, Галицька, 2, 76018*

Анотація. В роботі за допомогою методів рентгенівського фазового, локального рентгеноспектрального та мікроструктурного аналізів досліджено взаємодію компонентів у системі La-Li-Ni-Si в області LaSi-LiSi-NiSi-Si за температури 400 °C. У досліджуваній системі вперше за допомогою методу порошку на дифрактометрах URD-6 (Cu K α -випромінювання) та STOE STADI P (Cu K α -випромінювання) виявлено, що на перерізі між сполуками LaLiSi₂ та LaNiSi₂ утворюються обмежені тверді розчини складів LaLi_xNi_{1-x}Si₂ (x = 0-0,29) (структурний тип CeNiSi₂, символ Пірсона oS16, просторова група Cmc2) та LaLi_{1-x}Ni_xSi₂ (x = 0-0,30) (структурний тип CaLiSi₂, символ Пірсона oP16, просторова група Pnma). Границі твердих розчинів встановлено за графіками зміни об'єму елементарних комірок. Тетрарні сполуки точкового складу у досліджуваній області не утворюються.

Ключові слова: Лантан, Літій, Нікель, Силіцій, фазові рівноваги, синтез, кристалічна структура, твердий розчин.

Вступ.

Розвиток техніки та зростаючі енергетичні потреби людства істотно підвищують вимоги до розробки нових металічних матеріалів для різного типу енергозберігаючих систем.

Вивчення рідкісноземельних металів, їхніх сплавів і сполук має велике теоретичне і практичне значення, оскільки матеріали на їх основі мають цілий ряд цінних властивостей, що призводить до їх широкого застосування в сучасній техніці. Дослідження діаграм стану систем за участю цих металів та Літію цікавлять дослідників, оскільки сполуки, які в них утворюються можна використовувати в енергетиці, металургії, приладобудуванні, авіабудуванні, атомній техніці, хімічній промисловості, радіоелектроніці, медицині. Особливо актуальним є використання сплавів на основі РЗМ для накопичувачів водню та металогідридних джерел електричної енергії.

Останнім часом велика увага приділяється вивченню інтерметалічних сполук, які утворюються в багатокомпонентних системах унаслідок взаємодії елементів з різними електронними конфігураціями атомів і при цьому вирізняються цікавими властивостями. Для чотирьохкомпонентних систем РЗМ-Li-T-{Si, Ge, Sn} (де T = Co, Ni, Cu, Zn) до початку проведення наших досліджень у літературі була відсутня інформація про фазові діаграми. Були



лише окремі дані про дослідження твердого розчину $R\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Ge}_2$ [1], окремих фаз $\text{Er}_{11}\text{Li}_{0,4}\text{Ni}_{1,6}\text{Ge}_8$, $\text{ErLi}_{0,545}\text{Ni}_{0,455}\text{Ge}_2$, $\text{ErLi}_{0,53}\text{Ni}_{0,43}\text{Ge}_2$, $\text{Er}_3\text{Li}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{Ge}_3$, $\text{Er}_3\text{Li}_{0,1}\text{Co}_{1,9}\text{Ge}_3$ та $\text{ErLi}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{Ge}$; при цьому встановлено структуру нового типу $\text{ErLi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ge}$ ($0,1 < x < 0,3$) [2].

Основний текст.

Метою нашої роботи було вивчення взаємодії компонентів у системі La-Li-Ni-Si за температури 400 °C і побудова проекції частини фазових рівноваг.

Відомостей про вивчення почотвірної системи La-Li-Ni-Si у літературі не знайдено. Фазові рівноваги у потрійній системі La-Li-Si систематично досліджувалися в роботі [3] методами рентгенофазового аналізу та мікроаналізу поверхні. Було побудовано ізотермічний переріз діаграми стану в концентраційному інтервалі 30–100 ат. % Si при 400 °C. У ній виявлено утворення трьох нових тернарних сполук складів LaLiSi_2 (СТ CaLiSi_2), LaLiSi (СТ LaPtSi), $\text{LaLi}_{0,35}\text{Si}_{1,65}$ (СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$) й уточнено їх кристалічну структуру методом порошку. Підтверджено існування потрійної фази $\text{La}_2\text{Li}_2\text{Si}_3$ [4, 5].

Фазові рівноваги в потрійній системі La-Ni-Si при 400 °C були досліджені за допомогою методів рентгенівської дифракції, термічного аналізу, скануючої електронної мікроскопії і електронно-зондового мікроаналізу в роботі [6]. При цій температурі підтверджено існування цілого ряду потрійних сполук. При 400 °C максимальна розчинність в твердому стані Si в Ni, La_2Ni_7 , LaNi_5 і La_2NiSi становить близько 9; 3; 8,33 та 5 ат. % відповідно. Кілька потрійних сполук утворюють області гомогенності, які можуть бути виражені як $\text{LaNi}_{11,6-9,5}\text{Si}_{1,4-3,5}$, $\text{LaNi}_{8,8-8,4}\text{Si}_{4,2-4,6}$ і $\text{LaNi}_{7,8-6,5}\text{Si}_{5,2-6,5}$. Кристалографічні характеристики тернарних фаз вищезгаданих систем наведено в таблиці 1 (тут і далі СТ – структурний тип; СП – символ Пірсона; ПГ – просторова група).

Для дослідження було виготовлено 38 сплавів (з них 26 – чотирьохкомпонентні, 8 – трикомпонентні та 4 – двохкомпонентні). Зразки масою 1 г синтезували методом електродугового плавлення шихти з компактних металів високої чистоти (La з вмістом основного компонента не менше 0,998 мас. частки, Li – 0,9996 мас. частки, Ni – 0,9997 мас. частки, Si – 0,9999 мас. частки). Приготовлену шихту із наважок чистих компонентів плавили в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону (99,998 об'ємних % Ar) під тиском 1,0 атм. Як гетер використовували губчастий титан. Втрати під час плавлення не перевищували 1 мас. % для кожного сплаву, тому склад сплавів приймали таким, що дорівнює складу шихти. Одержані зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах у муфельній печі МП-60 (точність ± 10 °C) за температури 400 °C впродовж 480 год. Відпалені сплави гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул.

Фазовий аналіз синтезованих зразків проводили за масивами експериментальних даних дифракції рентгенівського випромінювання, одержаних за допомогою дифрактометрів URD-6 (Cu $K\alpha$ -випромінювання) та STOE STADI P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання) за кімнатної температури. Щоб запобігти текстуруванню, зразки наносили на поверхню кварцової кювети у вигляді пасти з порошку сплаву, розтертого в індиферентній олії. Для усунення інструментальних помилок, що впливають на точність вимірів кутів відбиттів на



дифрактограмі, в досліджуваній сплав вводили внутрішній стандарт – порошок Силіцію ($a_{Si} = 0,543107$ нм).

Таблиця 1 - Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем La-Ni-Si та La-Ni-Si

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
LaLiSi ₂	CaLiSi ₂	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	0,7721	0,3887	1,0632	3
La ₂ Li ₂ Si ₃	Ce ₂ Li ₂ Ge ₃	<i>oS28</i>	<i>Cmcm</i>	0,4500	1,8803	0,6896	4, 5
LaLiSi	LaPtSi	<i>tI12</i>	<i>I4₁md</i>	0,4186	–	1,4232	3
LaLi _{0,35} Si _{1,65}	α -ThSi ₂	<i>tI12</i>	<i>I4₁/amd</i>	0,4194	–	1,4103	3
LaNiSi	LaPtSi	<i>tI12</i>	<i>I4₁md</i>	0,4181	0,4181	1,4069	7
LaNi _{0,5} Si _{1,5}	AlB ₂	<i>hP3</i>	<i>P6₃/mmm</i>	0,4077	0,4077	0,4367	8
La ₁₅ Ni _{6,62} Si ₁₀	La ₁₅ Ni _{6,62} Si ₁₀	<i>hP68</i>	<i>P6₃/m</i>	2,0212	2,0212	0,4351	9
La ₂₁ Ni _{10,5} Si ₁₅	La ₂₁ Ni _{10,5} Si ₁₅	<i>hP98</i>	<i>P6₃/m</i>	2,4277	2,4277	0,4352	9
LaNiSi ₂	CeNiSi ₂	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	0,4225	1,6608	0,4101	10
LaNi ₂ Si ₂	CeAl ₂ Ga ₂	<i>tI10</i>	<i>I4/mmm</i>	0,41096	0,41096	0,96960	10
LaNi ₉ Si ₂	CeNi _{8,6} Si _{2,4}	<i>tI48</i>	<i>I4₁/amd</i>	0,9899	0,9899	0,6265	11
LaNi _{10,5} Si _{2,5}	NaZn ₁₃	<i>cF112</i>	<i>Fm-3c</i>	1,1270	1,1270	1,1270	12
La ₅ Ni ₂ Si ₃	Ce ₅ Ni ₂ Si ₃	<i>hP40</i>	<i>P6₃/m</i>	1,634	1,634	0,4322	13
La ₅ Ni _{0,27} Si _{2,73}	Cr ₅ B ₃	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	0,7921	0,7921	1,4224	14
La ₅ Ni _{1,75} Si ₃	La ₅ Ni _{1,75} Si ₃	<i>hP44</i>	<i>P6₃/m</i>	1,6244	1,6244	0,4344	9
La ₆ Ni _{1,54} Si ₃	Nd ₆ Ni _{1,66} Si ₃	<i>hP26</i>	<i>P6₃/m</i>	1,2243	1,2243	0,4383	9
La ₆ Ni ₂ Si ₃	Ce ₆ Ni ₂ Si ₃	<i>hP22</i>	<i>P6₃/m</i>	1,2200	1,2200	0,4350	15
LaNi ₉ Si ₄	CeNi _{8,5} Si _{4,5}	<i>tI56</i>	<i>I4/mcm</i>	0,78723	0,78723	1,14807	16
La ₇ Ni ₂ Si ₅	Ce ₇ Ni ₂ Si ₅	<i>oP56</i>	<i>Pnma</i>	2,363	0,4312	1,409	13
LaNi ₆ Si ₆	CeNi ₆ Si ₆	<i>tP52</i>	<i>P4/nbm</i>	0,78300	0,78300	1,12377	17
La ₃ NiSi ₃	Ba ₃ Al ₂ Ge ₂	<i>oI14</i>	<i>Immm</i>	0,4094	0,4365	1,8282	18
La ₃ Ni ₃ Si ₇	Ce ₃ Ni ₂ Si ₈	<i>oS26</i>	<i>Cmmm</i>	0,41257	2,6167	0,42186	19
La ₃ Ni ₄ Si ₄	U ₃ Ni ₄ Si ₄	<i>oI22</i>	<i>Immm</i>	0,41308	0,41760	2,3578	20
LaNi ₄ Si	YNi ₄ Si	<i>oS12</i>	<i>Cmmm</i>	0,52035	0,83883	0,39919	21
LaNi _{4,6} Si _{0,4}	PrNi ₂ Al ₃	<i>hP6</i>	<i>P6₃/mmm</i>	0,5008	0,5008	0,3998	22

Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм проводили з використанням програм LATCON [23] (уточнення періодів ґратки) і POWDER CELL-2.3 [24] (розрахунок теоретичних дифрактограм). Розрахунки для уточнення структури зразків проводили за допомогою програм WinCSD [25] та FullProf 98 [26]. Для з'ясування та підтвердження фазового складу деяких зразків системи застосовували метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом РЕММА-102-02.

Оскільки Літій неможливо визначити за допомогою рентгенівських спектральних мікроаналізаторів, то його вміст у сплавах визначали за допомогою методу полуменевої фотометрії, використовуючи полуменевий фотометр Carl Zeiss Flarho-4. Для експериментального визначення вмісту Літію сплав масою до 150 мг попередньо розчиняли в 25 мл 1М НСІ, а потім приготований розчин досліджували за допомогою полуменевого фотометра Flarho-4, використовуючи інтерференційний фільтр (671 нм). Виміряне значення вмісту Літію у виготовленому розчині вимірювали в мг/л, що дало змогу перерахувати в атомні



або масові відсотки лужний метал у сплаві.

Фазові рівноваги при 400 °С у системі La-Li-Ni-Si досліджувалися в області LaSi-LiSi-NiSi-Si з використанням рентгенівського фазового та мікроструктурного аналізів і представлені на рисунку 1 (гіпотетичні рівноваги показано пунктиром).

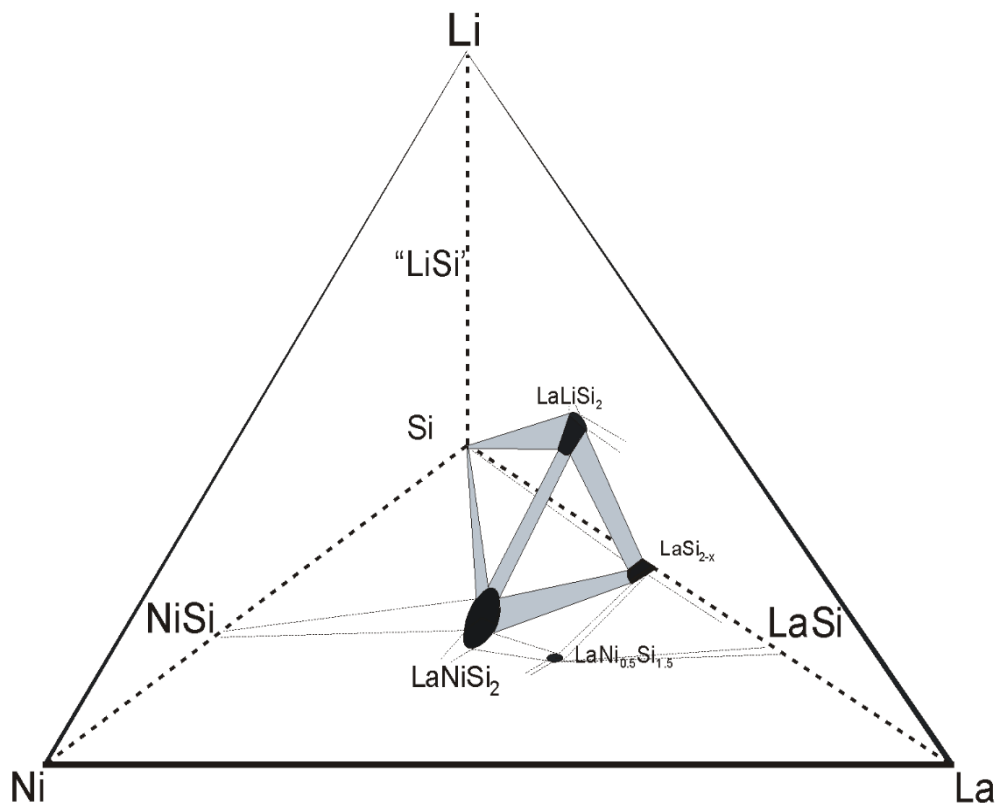
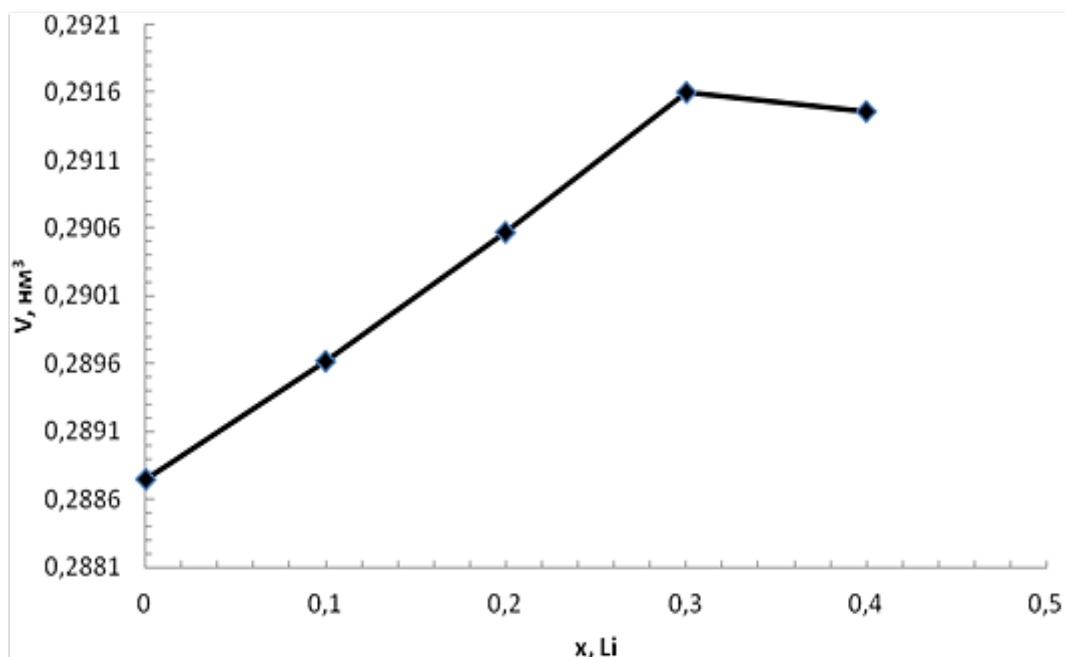


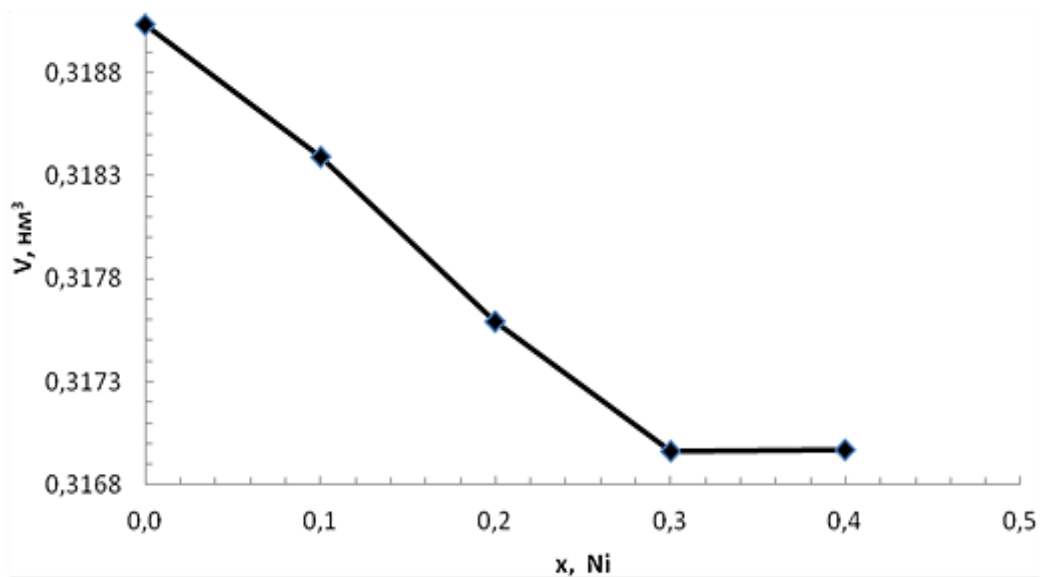
Рисунок 1 - Проекція частини фазових рівноваг при 400 °С почетвірної системи La-Li-Ni-Si

При рентгенівському аналізі зразків було виявлено, що на перерізі між сполуками потрійними силіцидами LaLiSi_2 та LaNiSi_2 утворюються обмежені тверді розчини складів $\text{LaLi}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}_2$ (структура типу CaLiSi_2) та $\text{LaLi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$ (структура типу CeNiSi_2). Протяжність цих твердих розчинів є невеликою і їх границі встановлені за графіками зміни об'єму елементарних комірок (рисунок 2) та підтверджені за допомогою локального рентгеноспектрального аналізу. У межах існування фаз твердих розчинів характер зміни об'єму елементарних комірок є майже лінійний і відхилення від правила Vegarda не спостерігається.

Кристалграфічні характеристики сплавів твердих розчинів $\text{LaLi}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}_2$ ($x = 0-0,29$) та $\text{LaLi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$ ($x = 0-0,30$), приведені в таблиці 2.



a)



б)

Рисунок 2 - Зміна об'єму елементарних комірок фаз $\text{LaLi}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}_2$ ($0 \leq x \leq 0,29$) (а) і $\text{LaLi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$ ($0 \leq x \leq 0,30$) (б)



Таблиця 2 - Кристалографічні характеристики сплавів твердих розчинів $\text{LaLi}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}_2$ ($x = 0-0,29$) та $\text{LaLi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$ ($x = 0-0,30$)

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{LaLi}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}_2$ ($x = 0-0,29$)						
LaNiSi_2	CeNiSi_2	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4223(1)	1,6612(2)	0,41023(1)
$\text{LaNi}_{0,9}\text{Li}_{0,1}\text{Si}_2$	CeNiSi_2	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4230(1)	1,6617(3)	0,41029(1)
$\text{LaNi}_{0,8}\text{Li}_{0,2}\text{Si}_2$	CeNiSi_2	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4235(1)	1,6623(2)	0,41036(1)
$\text{LaNi}_{0,7}\text{Li}_{0,3}\text{Si}_2$	CeNiSi_2	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4241(1)	1,6630(4)	0,41044(1)
$\text{LaNi}_{0,6}\text{Li}_{0,4}\text{Si}_2$	CeNiSi_2	oS16	<i>Cmcm</i>	0,4240(2)	1,6629(7)	0,41045(2)
$\text{LaLi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$ ($x = 0-0,30$)						
LaLiSi_2	CaLiSi_2	oP16	<i>Pnma</i>	0,7721(1)	0,3886(1)	1,0633(3)
$\text{LaLi}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Si}_2$	CaLiSi_2	oP16	<i>Pnma</i>	0,7728(1)	0,3894(1)	1,0639(3)
$\text{LaLi}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Si}_2$	CaLiSi_2	oP16	<i>Pnma</i>	0,7734(1)	0,3901(1)	1,0644(4)
$\text{LaLi}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Si}_2$	CaLiSi_2	oP16	<i>Pnma</i>	0,7740(2)	0,3910(1)	1,0649(4)
$\text{LaLi}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{Si}_2$	CaLiSi_2	oP16	<i>Pnma</i>	0,7740(3)	0,3909(2)	1,0648(7)

Висновки.

В результаті проведення експериментальних досліджень побудовано частину фазових рівноваг при 400 °С почотвірної системи La-Li-Ni-Si і встановлено, що взаємодія компонентів у ній в області LaSi-LiSi- NiSi-Si за температури 400 °С не приводить до утворення тетраарних сполук. При цьому встановлено утворення невеликих твердих розчинів заміщення складів $\text{LaLi}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}_2$ ($x = 0-0,29$) та $\text{LaLi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$ ($x = 0-0,30$). Слід зазначити, що й з іншими рідкісноземельними елементами сполук у системах R-Li-Ni-Si (R = рідкісноземельний метал) не виявлено.

Встановлено, що при утворенні такого типу твердих розчинів атоми Літію заміщають перехідний метал і навпаки. У цих випадках, очевидно, геометричний чинник є вирішальним фактором, оскільки ефективний радіус атома Літію ($r_{\text{эф.}} = 0,135$ нм) є близьким до атомних радіусів перехідних металів (Co, Ni, Cu, Zn).

Література:

1. Павлюк В.В., Бодак О.І., Кеворков Д.Г., Печарський В.К. Дослідження твердих розчинів $\text{LaLi}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Si}_2$ та $\text{LaLi}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Ge}_2$ в системах {La, Ce}-Li-Cu-{Si, Ge} при 470 К // *Доп. АН України*. – 1993. 9. 87-89.
2. Матвішин Р.І. Взаємодія Ербію із перехідними металами (Co, Ni), Літієм та р-елементами IV групи (Si, Ge): *Автореф. дис. канд. хім. наук. Львів, 2009*.
3. Стецьків А. Взаємодія компонентів у потрійній системі La-Li-Si за температури 400 °С // *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. – 2017. – Випуск 58. Частина 1. – С. 21–26.
4. Langer T., Dupke S., Eckert H., Matar S.F. ^7Li and ^{29}Si solid state NMR and chemical bonding of $\text{La}_2\text{Li}_2\text{Si}_3$ // *Solid State Sciences*. – 2012. – Vol. 14, Is. 3. – P. 367-374.
5. Merlo F., Palenzona A., Pani M., Dhar S.K., Kulkarni R. Structural and magnetic properties of the new $\text{R}_2\text{Li}_2\text{Si}_3$ compounds (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm) // *Journal*



of Alloys and Compounds. – 2005. – Vol. 394, Issues 1–2. – P. 101-106.

6. Zhou H., Yao Q., Yuan S., Liu J., Deng H. Phase relationships in the La–Ni–Si system at 673 K // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – Vol. 366. – P. 161–164.

7. Lee W.H., Yang F.A., Shih C.R., Yang H.D. Crystal structure and superconductivity in the Ni-based ternary compound LaNiSi // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. – 1994. – Vol. 50. – P. 6523-6525.

8. Гладисhevський Є.І., Бодак О.І. Сполуки із структурою типу AlB_2 в системі Ce-Ni-Si і в споріднених системах // *Доп. АН УРСР. Сер. Б.* – 1965. – № 4. – С. 601-604.

9. Prots' Y.M., Jeitschko W. Lanthanum Nickel Silicides with the General Formula $La_{(n+1)(n+2)}Ni_{n(n-1)+2}Si_{n(n+1)}$ and Other Series of Hexagonal Structures with Metal: Metalloid Ratios Close to 2:1 // *Inorg. Chem.* – 1998. – Vol. 37. – P. 5431-5438.

10. Morozkin A.V., Seropegin Yu.D., Gribanov A.V., Sviridov I.A., Kurenbaeva J.M. Analysis of the melting temperatures of RTX_2 (CeNiSi₂ structure) and RT_2X_2 (CeGa₂Al₂ structure) compounds [R=La,Ce,Sm,Er,Tm; T=Fe,Co,Ni; X=Si,Ge] // *J. Alloys Compd.* – 1998. – Vol. 264. – P. 190-196.

11. Бодак О.І., Гладисhevський Є.І. Кристалічна структура сполуки $CeNi_{8,6}Si_{2,4}$ і споріднених до неї сполук // *Доп. АН УРСР. Сер. А.* – 1969. – № 5. – С. 452-455.

12. Крыпакевич П.І., Заретснийук О.С., Гладисhevskii Е.І., Бодак О.І. Ternäre Verbindungen vom $NaZn_{13}$ -Typ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1968. – Bd. 58. – S. 90-96.

13. Bodak O.I., Gladyshevskii E.I., Mis'kiv M.G., Bodak O.I. Crystal structure of Ce_2NiSi and related compounds // *Sov. Phys. Crystallogr.* – 1972. – Vol. 17. – P. 439-441.

14. Gout D., Benbow E., Miller G.J., Gout D. Structure and bonding consequences in the pseudo-binary system $Ln_5Si_{3-x}M_x$ (Ln= La, Ce or Nd; M= Ni or Co) // *J. Alloys Compd.* – 2002. – Vol. 338. – P. 153-164.

15. Bodak O.I., Gladyshevskii E.I., Kharchenko O.I. Crystal structures of $Ce_6Ni_2Si_3$ and related compounds // *Sov. Phys. Crystallogr.* – 1974. – Vol. 19. – P. 45-46.

16. Michor H., Bauer E., El-Hagary M., Dusek C. Kondo-lattice behaviour of $CeNi_9Si_4$ // *Physica B: Condensed Matter*. – 2003. – Vol. 329-333. – P. 572-573.

17. Pani M., Manfrinetti P., Provino A., Fang Yuan, Mozharivskij Y., Morozkin A.V., Knotko A.V., Garshev A.V. New tetragonal derivatives of cubic $NaZn_{13}$ -type structure: RNi_6Si_6 compounds, crystal structure and magnetic ordering (R=Y,La,Ce,Sm,Gd–Yb) // *J. Solid State Chemistry*. – 2013. – Vol. 210. – P. 45-52.

18. Merlo F., Fornasini M.L., Pani M. On the existence and the crystal structure of novel R_3TSi_3 intermetallic phases (R= rare earths; T= Fe, Co, Ni) // *J. Alloys Compd.* – 2005. – Vol. 387. – P. 165-171.

19. Fritsch V., Bobev S., Thompson J.D., Sarrao J.L. Antiferromagnetic order in $Ce_3Ni_{2+x}Si_{8-x}$ ($x \approx 1$) // *J. Alloys Compd.* – 2005. – Vol. 388. – P. 28-33.

20. Fujii H. Structure and superconductivity of the ternary intermetallics of $La_3Ni_4Si_4$, $La_3Ni_4Ge_4$, and $La_3Pd_4Si_4$ // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2006. – Vol. 18. –



P. 8037-8047.

21. Morozkin A.V., Knotko A.V., Yapaskurt V.O., Yuan F., Mozharivskyj Y.A., Nirmala R. New orthorhombic derivative of CaCu₅-type structure: RNi₄Si compounds (R= Y, La, Ce, Sm, Gd-Ho), crystal structure and some magnetic properties // J. Solid State Chem. – 2013. – Vol. 208. – P. 9-13.

22. Liang J.K., J.T. Zhao The influence of Si on phase relation and hydrogen absorption properties of LaNi₅ // Chin. Phys. – 1987. – Vol. 7. – P. 29-34.

23. Schwarzenbach D. Program LATCON: refine lattice parameters. Lausanne: University of Lausanne, 1966.

24. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows. Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.

25. Akselrud L. G., Grin Yu. N. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl Crystallogr. 2014. Vol. 47. P. 803–805.

26. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d; Laboratoire Léon Brillouin (CEA–CNRS): Saclay, France, 1998.

Abstract. *The interaction of the components in the La-Li-Ni-Si system in the LaSi-LiSi-Ni-Si region was investigated by X-ray phase, local X-ray spectral analyses and microstructural analysis methods at 400°C.*

The alloys were prepared by arc melting of stoichiometric amounts of the constituent elements in an arc furnace under argon atmosphere. The alloys were annealed in evacuated silica tubes at 400 °C for 480 hours and quenched in cold water. Flame photometer Flapho-4 was used for the experimental determination of lithium amount. To confirm the phase composition of some system samples energy-dispersive X-ray spectroscopy method (EDX) was used (scanning electron microscope REMMA-102-02).

The calculations and indexing of diffraction powder pattern have been conducted using LATCON and POWDER CELL-2.3 software. Calculations to refine the structure of samples have been carried out by with WinCSD and FullProf 98 programs.

It was discovered for the first time, that in the investigated system limited solid solutions of $LaLi_{1-x}Ni_xSi_2$ ($x = 0-0,30$) (structural type $CaLiSi_2$, Pearson symbol $oP16$, space group $Pnma$) and $LaLi_xNi_{1-x}Si_2$ ($x = 0-0,29$) (structural type $CeNiSi_2$, Pearson symbol $oS16$, space group $\gamma pyna Cmc$) were formed on the cross-section between $LaLiSi_2$ and $LaNiSi_2$ compounds. Quaternary compounds in the investigated areas were not observed.

Key words: *Lanthanum, Lithium, Nickel, Silicon, quaternary system, phase equilibria, synthesis, crystal structure, solid solution.*