

УДК 546.682+548.734+669.18

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ $CeNiIn_{1-x}M_x$ ($M = Ge, Sb$)

Н. Заремба^{1,2}, Г. Ничипорук^{1*}, Ю. Щепілов¹, Р. Серкіз¹, В. Глухий², В. Павлюк¹

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

²Технічний університет м. Мюнхена, Ліхтенбергштрассе, 4,
85748 Гархінг, Німеччина

e-mail: halyna.nychporuk@lnu.edu.ua

Методами рентгенівського фазового та локального рентгеноспектрального аналізу досліджено взаємодію компонентів у системах $CeNiIn_{1-x}Ge_x$ та $CeNiIn_{1-x}Sb_x$ при 873 К у повному концентраційному інтервалі. Встановлено часткову розчинність четвертого компонента у вихідних сполуках еквіатомного складу з утворенням обмежених твердих розчинів, визначено їхні межі та уточнено параметри елементарної комірки.

Розчинність германію у сполуці $CeNiIn$ підтверджено структурним дослідженням монокристала ($CeNiIn_{0,95}Ge_{0,05}$; СТ $ZrNiAl$; ПГ $P-62m$; $a = 0,74877(11)$, $c = 0,40085(8)$ нм; $R1 = 0,0284$; 312 відбитів hkl ; 15 уточнених параметрів).

Обговорено особливості характеру взаємодії компонентів у досліджених та споріднених системах.

Ключові слова: індій, твердий розчин, метод порошку, метод монокристала, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.082>

1. Вступ

Серед значної кількості тернарних інтерметалідів рідкоземельних металів сполуки еквіатомного складу $CeTX$ ($T - d$ -метал; $X - p$ -елемент III-V груп періодичної системи) привертають увагу своїми структурними особливостями та різноманіттям фізичних властивостей. Такі сполуки з індієм як p -елементом утворюються в системах з багатими d -електронами перехідними металами ($T = Ni, Cu, Rh, Pd, Ir, Pt, Au$) [1] та належать до гексагонального структурного типу $ZrNiAl$ [2]. Ряд з них проявляє цікаві магнітні та електричні властивості і впродовж тривалого часу є об'єктом наукових досліджень: Кондо-ефект простежується в сполуках $CeNiIn$ та $CePdIn$ [3, 4], а стан проміжної валентності характерний для сполук $CeNiIn$ та $CeRhIn$ [3, 5]. Сполука $CeAuIn$ впорядковується антиферомагнітно при 5,7 К [6], а $CePdIn$ – класифікована як важкоферміонна система [7]. Найповніші характеристики структурних особливостей та фізичних властивостей сполук $CeTIn$ зі структурою типу $ZrNiAl$ подано в [8]. Автори [9, 10] дослідили вплив заміщення атомів d -металу p -елементом (Ge) у сполуках $CeRhIn$ та $CePdIn$ на їхні структурні характеристики та магнітні властивості.

Ми навели результати дослідження взаємодії компонентів у системах $CeNiIn_{1-x}Ge_x$ та $CeNiIn_{1-x}Sb_x$ при 873 К у повному концентраційному інтервалі.

2. Матеріали та методика експерменту

Зразки для дослідження (12 у системі з Германієм та 11 у системі зі Стийбієм) виготовлено методом електродугового плавлення шихти з компактних металів (усі з чистотою основного компонента до 0,998 мас. частки) у відповідних масових співвідношеннях в атмосфері очищеного аргону (як гетер, використовували пористий титан) вагою до 1 г. Гомогенізацію проведено шляхом відпалювання сплавів у вакуумованих кварцових ампулах при 873 К протягом місяця. Фазовий аналіз виконано за рентгенограмами, одержаними на порошкових дифрактометрах ДРОН-2.0М (Fe $K\alpha$ -випромінювання) і Stoe Stadi P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання), та даними локального рентгеноспектрального аналізу шліфів (електронний мікроскоп РЕММА-102-02). Розрахунок теоретичних дифрактограм та фазовий аналіз проведено з використанням пакетів програм Powder Cell [11], STOE WinXPOW [12] та FULLPROF [13].

3. Результати досліджень та їх обговорення

Згідно з результатами дослідження взаємодії компонентів у системі $CeNiIn_{1-x}Ge_x$ ($x = 0-1$) при 873 К, визначено часткову розчинність германію в сполуці $CeNiIn$ [14] та індію в сполуці $CeNiGe$ [15] з утворенням обмежених твердих розчинів заміщення незначної протяжності таких складів: $CeNiIn_{1,0-0,7}Ge_{0-0,3}$ (СТ $ZrNiAl$; ПГ $P-62m$; $a = 0,7530-0,75078(4)$, $c = 0,3974-0,39883(2)$ нм) і $CeNiGe_{1,0-0,7}In_{0-0,3}$ (СТ $TiNiSi$; ПГ $Pnma$; $a = 0,7242-0,72864(4)$, $b = 0,4308-0,43363(2)$, $c = 0,7241-0,72776(3)$ нм). В області концентрацій 10–23 ат. % In у рівновазі з фазами зі структурами типу $ZrNiAl$ та $TiNiSi$ зразки містять незначні кількості фази зі структурою типу $Ce_7Ni_5Ge_3In_6$ [16].

На рис. 1 наведено дифрактограми, а на рис. 2 зображено фотографії поверхонь шліфів окремих зразків системи $CeNiIn_{1-x}Ge_x$.

Розчинність германію у сполуці $CeNiIn$ підтверджено дослідженням монокристала, отриманого спеціальною термічною обробкою сплаву складу $Ce_{0,33}Ni_{0,33}In_{0,30}Ge_{0,04}$, яка полягала в нагріванні/охолодженні попередньо виготовленого зразка в запаяному Та-контейнері в режимі автоматичного контролю температури. Спочатку зразок було нагріто до 1323 К зі швидкістю 50 °/год, витримано за цієї температури 12 год, охолоджено до 873 К (50 °/год), витримано 36 год та охолоджено до кімнатної температури. Як наслідок, отримано монокристали неправильної форми, стійкі на повітрі протягом тривалого часу. Слідів взаємодії сплаву з матеріалом тигля не помічено. Після тестування відібрано монокристали доброї якості для подальших досліджень та визначено їхню гексагональну сингонію. Розшифрування структури виконано на основі масиву експериментальних відбить hkl , отриманого на дифрактометрі Stoe IPDS II (Mo $K\alpha$ -випромінювання), й уточнено за моделлю структурного типу $ZrNiAl$ до складу $CeNiIn_{0,95}Ge_{0,05}$ (просторова група $P-62m$; $a = 0,74877(11)$, $c = 0,40085(8)$ нм; $R1 = 0,0284$; 312 відбить hkl ; 15 уточнених параметрів) з використанням пакета програм SHELX [17]. Головні результати уточнення кристалічної структури наведено в табл. 1, а значення уточнених параметрів атомів – у табл. 2. Германій заміщує частину атомів індію у положенні 3g з утворенням статистичної суміші складу (0,95In + 0,05Ge).

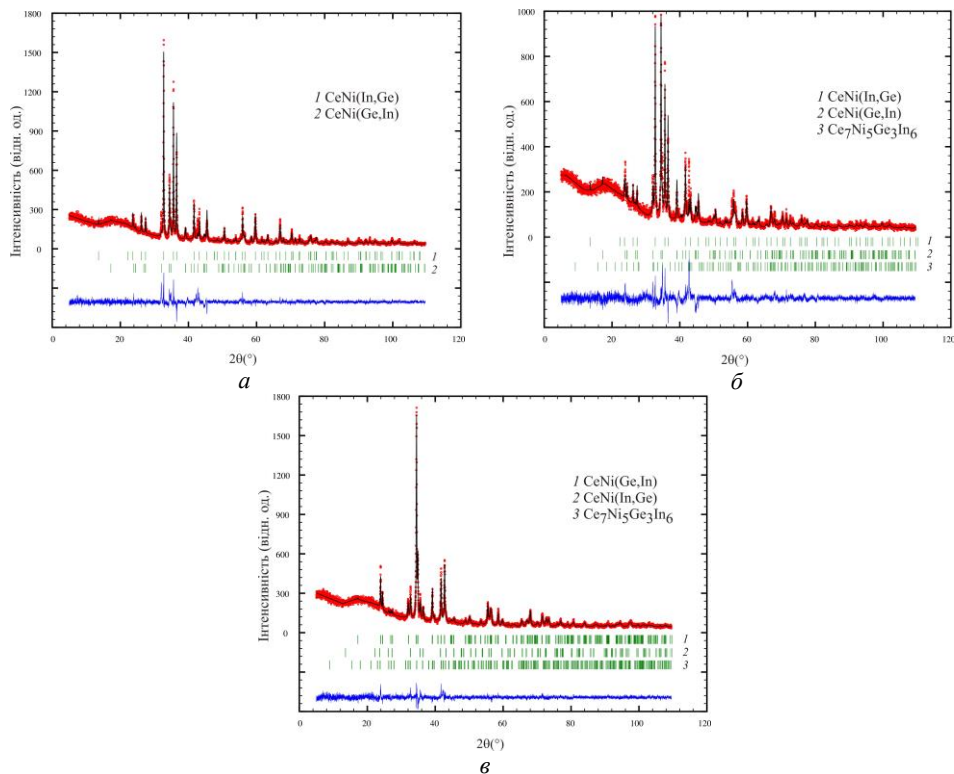


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (внизу) дифрактограми зразків: *a* – $\text{CeNiIn}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$; *b* – $\text{CeNiIn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$; *в* – $\text{CeNiIn}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ (дифрактометр Stoe StadiP, $\text{Cu } K\alpha_1$ -випромінювання)

Fig. 1. Experimental (circles), calculated (continuous line), and difference (bottom) X-ray patterns of the *a* – $\text{CeNiIn}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$; *b* – $\text{CeNiIn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$; *в* – $\text{CeNiIn}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ (Stoe Stadi P, $\text{Cu } K\alpha_1$ -radiation) alloys

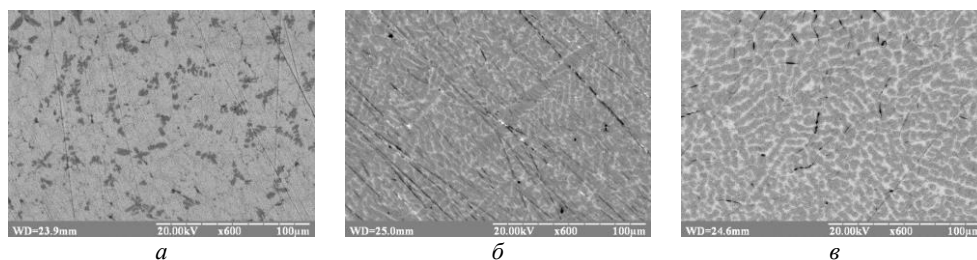


Рис. 2. Фотографії поверхонь мікросліфів сплавів системи $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Ge}_x$: *a* – $\text{CeNiIn}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ (сіра фаза – $\text{Ce}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{In}_{0.30}\text{Ge}_{0.04}$; темна фаза – $\text{Ce}_{0.34}\text{Ni}_{0.30}\text{In}_{0.02}\text{Ge}_{0.34}$); *b* – $\text{CeNiIn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ (світла фаза – $\text{Ce}_{0.30}\text{Ni}_{0.31}\text{In}_{0.30}\text{Ge}_{0.09}$; сіра фаза – $\text{Ce}_{0.32}\text{Ni}_{0.29}\text{In}_{0.07}\text{Ge}_{0.32}$); *в* – $\text{CeNiIn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$ (світла фаза – $\text{Ce}_{0.32}\text{Ni}_{0.30}\text{In}_{0.09}\text{Ge}_{0.29}$; сіра фаза – $\text{Ce}_{0.30}\text{Ni}_{0.29}\text{In}_{0.30}\text{Ge}_{0.11}$; темна фаза – $\text{Ce}_{0.31}\text{Ni}_{0.21}\text{In}_{0.17}\text{Ge}_{0.31}$)

Fig. 2. Electron microphotographs of the $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Ge}_x$ system alloys: *a* – $\text{CeNiIn}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ (gray phase – $\text{Ce}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{In}_{0.30}\text{Ge}_{0.04}$; dark phase – $\text{Ce}_{0.34}\text{Ni}_{0.30}\text{In}_{0.02}\text{Ge}_{0.34}$); *b* – $\text{CeNiIn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ (light phase – $\text{Ce}_{0.30}\text{Ni}_{0.31}\text{In}_{0.30}\text{Ge}_{0.09}$; grey phase – $\text{Ce}_{0.32}\text{Ni}_{0.29}\text{In}_{0.07}\text{Ge}_{0.2}$); *в* – $\text{CeNiIn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$ (light phase – $\text{Ce}_{0.32}\text{Ni}_{0.30}\text{In}_{0.09}\text{Ge}_{0.29}$; grey phase – $\text{Ce}_{0.30}\text{Ni}_{0.29}\text{In}_{0.30}\text{Ge}_{0.11}$; dark phase – $\text{Ce}_{0.31}\text{Ni}_{0.21}\text{In}_{0.17}\text{Ge}_{0.31}$)

Таблиця 1
Результати уточнення кристалічної структури сполуки $\text{CeNiIn}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$

Молярна маса	311,54
Просторова група, Z	$P-62m$, 3
Символ Пірсона	$hP9$
Параметри комірки, нм	$a = 0,74877(11)$; $c = 0,40085(8)$
Розрахована густина, г/см^3	7,974
Коефіцієнт поглинання	32,966
F(000)	402
Межі θ , °	3–33
Загальна кількість рефлексів	5234
Незалежні рефлексів/параметри	312/15
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	296
Фактор добротності	1,055
Кінцеві R-фактори [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0284$; $wR2 = 0,0637$
Найбільша/найменша залишкова густина $/\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	1,015/–1,252

Таблиця 2
Параметри атомів у структурі сполуки $\text{CeNiIn}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{екв}} \cdot 10^2 \text{ нм}^2$
Ce	3f	0,58549(11)	0	1/2	0,0100(2)
Ni1	2d	1/3	2/3	1/2	0,0124(4)
Ni2	1a	0	0	0	0,0135(6)
M*	3g	0,24540(12)	0	0	0,0092(4)

* $M = 0,95\text{In} + 0,05\text{Ge}$.

У системі $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$ за температури дослідження визначено незначну розчинність четвертого компонента у вихідних сполуках з утворенням обмежених твердих розчинів таких складів: $\text{CeNiIn}_{1,0-0,7}\text{Sb}_{0-0,3}$ (СТ ZrNiAl ; ПГ $P-62m$; $a = 0,7530-0,75484(3)$, $c = 0,3974-0,39906(2)$ нм) та $\text{CeNiSb}_{1,0-0,9}\text{In}_{0-0,1}$ (СТ ZrBeSi ; ПГ $P6_3/mmc$; $a = 0,4393-0,44166(1)$, $c = 0,8257-0,82888(3)$ нм). Усі досліджені зразки є мультифазними. В межах твердих розчинів домінуючими є фази вихідних сполук зі структурами типів ZrNiAl та ZrBeSi [14, 18], які перебувають у рівновазі з фазами структурних типів MgCu_4Sn та NaCl . В областях з вмістом 25–5 ат. % індію основними є фази $\text{CeNi}_4(\text{In},\text{Sb})$ (СТ MgCu_4Sn) [19] та $\text{Ce}(\text{Sb}_{1-x}\text{Ni}_x)$ (СТ NaCl) [20], причому вміст останньої зростає зі збільшенням концентрації стибію. Склад та структура фаз у дослідженій системі добре узгоджується з результатами дослідження взаємодії компонентів у потрійних системах Ce-Ni-In [21] та Ce-Ni-Sb [22].

На рис. 3 наведено дифрактограми, а на рис. 4 зображено фотографії поверхонь шліфів окремих зразків системи $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$.

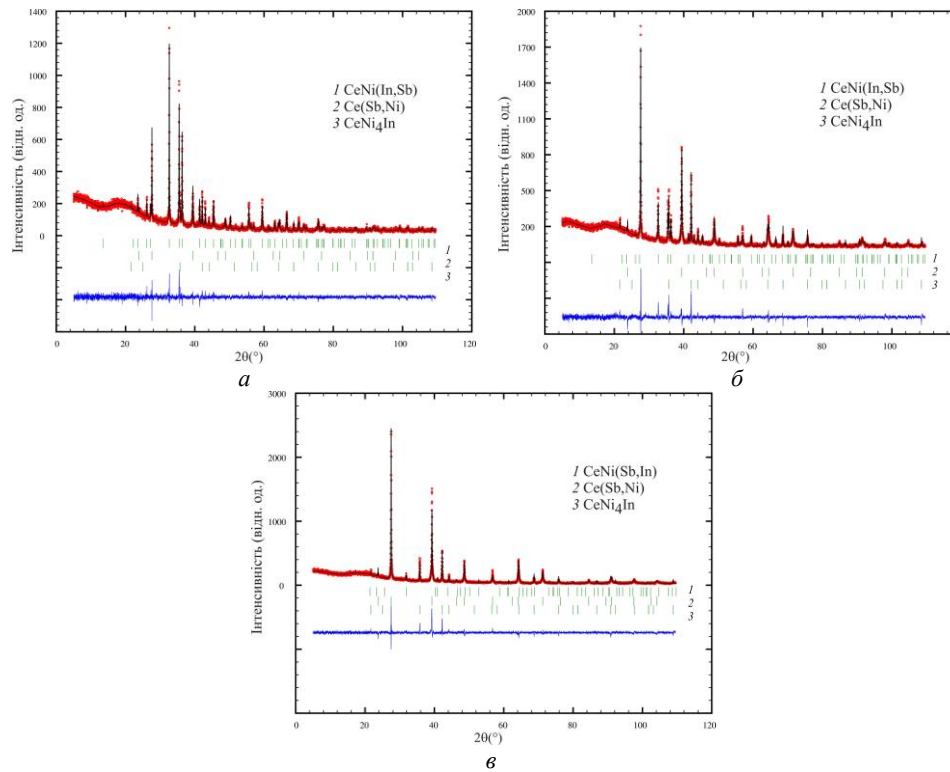


Рис. 3. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (внизу) дифрактограми зразків: *a* – $\text{CeNiIn}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$; *б* – $\text{CeNiIn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$; *в* – $\text{CeNiIn}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}$ (дифрактометр Stoe StadiP, $\text{Cu } K\alpha_1$ -випромінювання)

Fig. 3. Experimental (circles), calculated (continuous line), and difference (bottom) X-ray patterns of the *a* – $\text{CeNiIn}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$; *б* – $\text{CeNiIn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$; *в* – $\text{CeNiIn}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}$ (Stoe Stadi P, $\text{Cu } K\alpha_1$ -radiation) alloys

Результати експериментального дослідження систем $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Ge}, \text{Sb}$) при 873 К свідчать про доволі складний характер взаємодії компонентів у них. У системі $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Ge}_x$ простежується часткова розчинність (до 10 ат. %) Ge (чи In) у вихідних сполуках з утворенням обмежених твердих розчинів. Під час заміщення атомів індію атомами германію у сполуці CeNiIn період *a* й об'єм елементарної комірки зменшується за незначного зростання періоду *c*. Таку зміну параметрів елементарної комірки можна пояснити особливостями структурного типу ZrNiAl , де заміщення індію на германій відбувається в положенні $3g (x, 0, 1/2)$ просторової групи $P-62m$ із уточненою координатою *x*, яка відповідає за зміну параметра *a* елементарної комірки твердого розчину. Це підтверджує уточнення кристалічної структури сполуки $\text{CeNiIn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ (див. табл. 2). У той же час, заміщення атомів германію атомами індію в структурі сполуки CeNiGe призводить до збільшення параметрів та об'єму елементарної комірки в межах твердого розчину, що добре корелює з розмірами атомів In ($r_{\text{In}} = 0,166 \text{ нм}$) та Ge ($r_{\text{Ge}} = 0,137 \text{ нм}$) [23]. Подібний характер зміни параметрів елементарної комірки простежується у раніше вивчених системах $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ [24] та $\text{YNiIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ [25].

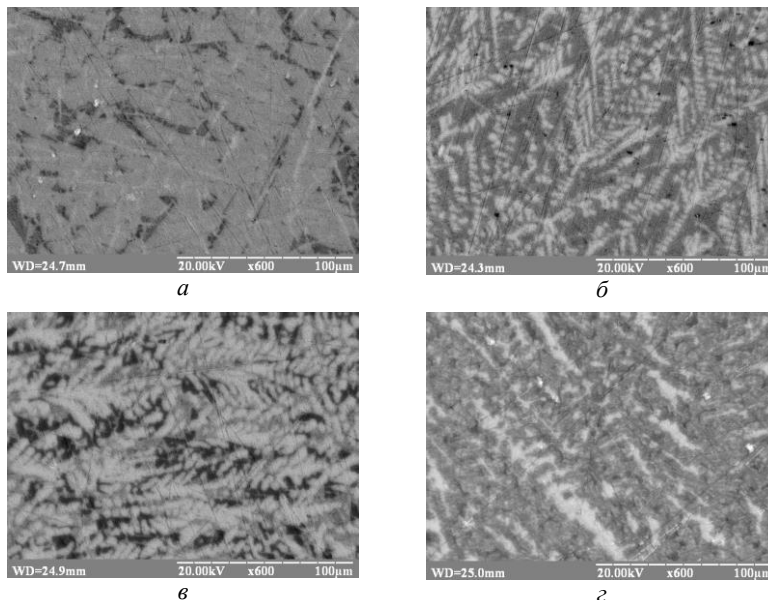


Рис. 4. Фотографії поверхонь мікросліпів сплавів системи $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$:
 а – $\text{CeNiIn}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ (світла фаза – $\text{Ce}_{0,50}\text{Ni}_{0,09}\text{In}_{0,03}\text{Sb}_{0,39}$; сіра фаза (основна) – $\text{Ce}_{0,32}\text{Ni}_{0,33}\text{In}_{0,30}\text{Sb}_{0,05}$; темна фаза – $\text{Ce}_{0,18}\text{Ni}_{0,62}\text{In}_{0,20}$); б – $\text{CeNiIn}_{0,6}\text{Sb}_{0,4}$ (світла фаза – $\text{Ce}_{0,46}\text{Ni}_{0,08}\text{In}_{0,02}\text{Sb}_{0,44}$; темна фаза – $\text{Ce}_{0,31}\text{Ni}_{0,31}\text{In}_{0,25}\text{Sb}_{0,13}$); в – $\text{CeNiIn}_{0,4}\text{Sb}_{0,6}$ (світла фаза – $\text{Ce}_{0,48}\text{Ni}_{0,06}\text{In}_{0,0}\text{Sb}_{0,46}$; сіра фаза – $\text{Ce}_{0,33}\text{Ni}_{0,32}\text{In}_{0,23}\text{Sb}_{0,12}$; темна фаза – $\text{Ce}_{0,19}\text{Ni}_{0,66}\text{In}_{0,15}\text{Sb}_{0,0}$); г – $\text{CeNiIn}_{0,1}\text{Sb}_{0,9}$ (світла фаза – $\text{Ce}_{0,45}\text{Ni}_{0,11}\text{In}_{0,0}\text{Sb}_{0,44}$; сіра фаза – $\text{Ce}_{0,32}\text{Ni}_{0,32}\text{In}_{0,03}\text{Sb}_{0,33}$)

Fig. 4. Electron microphotographs of the $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$ system alloys:
 а – $\text{CeNiIn}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ (light phase – $\text{Ce}_{0,50}\text{Ni}_{0,09}\text{In}_{0,03}\text{Sb}_{0,39}$; gray phase – $\text{Ce}_{0,32}\text{Ni}_{0,33}\text{In}_{0,30}\text{Sb}_{0,05}$; dark phase – $\text{Ce}_{0,18}\text{Ni}_{0,62}\text{In}_{0,20}$); б – $\text{CeNiIn}_{0,6}\text{Sb}_{0,4}$ (light phase – $\text{Ce}_{0,46}\text{Ni}_{0,08}\text{In}_{0,02}\text{Sb}_{0,44}$; dark phase – $\text{Ce}_{0,31}\text{Ni}_{0,31}\text{In}_{0,25}\text{Sb}_{0,13}$); в – $\text{CeNiIn}_{0,4}\text{Sb}_{0,6}$ (light phase – $\text{Ce}_{0,48}\text{Ni}_{0,06}\text{In}_{0,0}\text{Sb}_{0,46}$; grey phase – $\text{Ce}_{0,33}\text{Ni}_{0,32}\text{In}_{0,23}\text{Sb}_{0,12}$; dark phase – $\text{Ce}_{0,19}\text{Ni}_{0,66}\text{In}_{0,15}\text{Sb}_{0,0}$); г – $\text{CeNiIn}_{0,1}\text{Sb}_{0,9}$ (light phase – $\text{Ce}_{0,45}\text{Ni}_{0,11}\text{In}_{0,0}\text{Sb}_{0,44}$; grey phase – $\text{Ce}_{0,32}\text{Ni}_{0,32}\text{In}_{0,03}\text{Sb}_{0,33}$)

У системі $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$ під час утворення твердого розчину на основі сполуки CeNiIn простежується дещо незвична зміна параметрів елементарної комірки: зі збільшенням концентрації Sb їхні значення зростають, що не зовсім узгоджується із розмірами атомів In ($r_{\text{In}} = 0,166$ нм) та Sb ($r_{\text{Sb}} = 0,159$ нм) [23]. Можливо, у цьому випадку вирішальну роль відіграє не розмірний, а структурний та хімічний фактори, що потребує детальнішого дослідження кристалічної структури цього твердого розчину із визначенням розподілу атомів (чи статистичних сумішей) за правильними системами точок. Зростання параметрів елементарної комірки під час заміщення атомів стибію атомами індію у сполуці CeNiSb добре корелює з розмірами атомів p -елементів.

4. Висновки

Методами рентгенівського фазового та локального рентгеноспектрального аналізів досліджено взаємодію компонентів у системах $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Ge}_x$ та $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$ при 873 К у повному концентраційному інтервалі.

У кожній із систем визначено утворення обмежених твердих розчинів заміщення незначної протяжності на основі вихідних сполук. Розчинність германію у сполуці CeNiIn підтверджено структурним дослідженням монокристала.

1. *Kalychak Ya. M., Zaremba V. I., Pöttgen R.* et al. 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)
2. *Krypyakevych P. I., Markiv V. Ya., Mel'nyk E. V.* The crystal structure of the compounds ZrNiAl, ZrCuGa and their analogue // Dopov. AN URSSR, Ser. A. 1967. P. 750–753 (in Ukrainian).
3. *Fuji H., Inoue T., Andoh Y., Takabatake T., Saton K., Maeno Y., Fujita T., Sakurai J., Yamaguchi Y.* Anisotropic Kondo effect in a valence-fluctuating system CeNiIn // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39, No. 10. P. 6840–6843. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.6840>
4. *Brück E., van Sprang M., Klasse J. C. P., de Boer F. R.* Magnetic order in the Kondo-lattice compound CePdIn // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 63, No. 8. P. 3417–3419. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.340751>
5. *Adroja D. T., Malik S. K., Padalia B. D., Vijayaraghavan R.* CeRhIn: a new mixed valent cerium compound // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39, No. 7. P. 4831–4833. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.4831>
6. *Pleger H. R., Brück E., Braun E., Oster F., Freimuth A., Politt B., Roden B., Wohlleben D.* Specific heat, magnetic susceptibility and transport properties of polycrystalline CeInAu and CeInAu₂ // J. Magn. Magn. Mater. 1987. Vol. 63–64. P. 107–110. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(87\)90537-3](https://doi.org/10.1016/0304-8853(87)90537-3)
7. *Satoh K., Fujita T., Maeno Y., Uwatoko Y., Fuji H.* Specific heat of a new Dense-Kondo system CeTIn ($T = \text{Ni, Pd, Pt}$) // J. Phys. Soc. Jpn. 1990. Vol. 59, No. 2. P. 692–700. DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.59.692>
8. *Pöttgen R., Chevalier B.* Cerium intermetallics with ZrNiAl-type structure – a review // Z. Naturforsch. 2015. Vol. 70b(5). P. 289–304. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2015-0018>
9. *Wisniewski P., Zaremba V. I., Ślebarski A., Kaczorowski D.* Electronic properties of CeRh_{1-x}Ge_xIn; evolution from an intermediate-valence to a localized 4f-state // Intermetallics. 2015. Vol. 56. P. 101–106. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.09.001>
10. *Gnida D., Dominyuk N., Zaremba V., Kaczorowski D.* Influence of nonmagnetic disorder on specific heat and electrical resistivity in Kondo lattice system CePd_{1-x}Ge_xIn // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 622. P. 681–686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.120>
11. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
12. STOE WinXPOW, Version 1.2, STOE & CIE GmbH. Darmstadt, 2001.
13. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent Developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
14. *Ferro R., Marazza R., Rambaldi G.* Equiatomic ternary phases in the alloys of the rare earths with indium and nickel or palladium // Z. Metallkde. 1974. Vol. 65. P. 37–39.
15. *Salamakha P., Konyk M., Sologub O., Bodak O.* Ce–Ni–Ge and Nd–Ni–Ge phase diagrams: systematics of rare earth-nickel-germanium compounds // J. Alloys Compd. 1996. Vol. 236. P. 206–211. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02081-0](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02081-0)
16. *Chumalo N., Nychporuk G. P., Pavlyuk V. V., Pöttgen R., Kaczorowski D., Zaremba V. I.* Crystal structure and magnetic properties of Ce₇Ni_{5±x}Ge_{3±x}In₆ and Pr₇Ni_{5±x}Ge_{3±x}In₆ // J. Solid St. Chem. 2010. Vol. 183. P. 2963–2967. DOI: <https://doi.org/10.1002/chin.201112006>

17. *Sheldrick G. M.* SHELX-97. Program for Crystal Structures Refinement, University of Göttingen. Germany, 1997.
18. *Hartjes K., Jeitschko W.* Crystal structures and magnetic properties of the lanthanoid nickel antimonides LnNiSb (Ln = La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu) // *J. Alloys Compd.* 1995. Vol. 226. P. 81–86. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01573-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01573-6)
19. *Zaremba V. I., Baranyak V. M., Kalychak Ya. M.* Crystal structure of the RNi_4In compounds // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 1984. Iss. 25. P. 18–19 (in Ukrainian).
20. *Kuz'min R. N., Nikitina S. V.* The structures of compounds of composition AB of rare earth metals with antimony and bismuth // *Kristallografiya.* 1963. Vol. 8. P. 453–454 (in Russian).
21. *Kalychak Ya. M.* The interaction of the metals in the system Ce–Ni–In // *Ukrainian Chemistry Journal.* 1998. Vol. 64, No. 7. P. 15–20 (in Ukrainian).
22. *Pecharsky V. K., Bodak O. I., Pankevich Yu. V.* The Ce–Ni–Sb system // *Izvestiya AN SSSR: Metally.* 1983. No. 1. P. 204–206 (in Russian).
23. *Teatum E.T., Gschneidner K. Jr., Waber J.T.* Compilation of calculated data useful in predicting metallurgical behaviour of the elements in binary alloy systems. USAEC Report LA-2345. Washinton, DC: United States Atomic Energy Commission. 1960. 225 p. DOI: <https://doi.org/10.2172/4789465>
24. *Horiacha M., Zinko L., Nychyporuk G., Serkiz R., Zaremba V.* The $\text{GdTiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($T = \text{Ni, Cu}$; $M = \text{Al, Ga}$; $0 < x < 1$) systems // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Iss. 58, Pt. 1. P. 77–85 (in Ukrainian).
25. *Horiacha M., Savchuk I., Nychyporuk G., Serkiz R., Zaremba V.* The $\text{YNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Al, Ga, Sb}$) systems // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Iss. 59, Pt. 1. P. 67–75. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.067>

THE INTERACTION OF THE COMPONENTS IN THE $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Ge, Sb}$) SYSTEMS

**N. Zaremba^{1,2}, G. Nychyporuk^{1*}, Yu. Schepilov¹, R. Serkiz¹,
V. Hlukhyy², V. Pavlyuk¹**

¹ *Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

² *Technische Universität München,
Lichtenberg Str., 4, D-85747 Garching, Germany
e-mail: halyna.nychyporuk@lnu.edu.ua*

Interaction of the components in $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Ge}_x$ and $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$ systems at 873 K was investigated by means of X-ray phase and partially local X-ray analysis in full concentration range.

The samples for the investigation were synthesized by arc-melting purity metals with subsequent annealing at 873 K for a month. Phase analysis was carried out by X-ray powder diffraction (DRON-2.0M, Fe $K\alpha$ -radiation and Stoe Stadi P, Cu $K\alpha_1$ -radiation) and EDX analysis (REMMA-102-02).

The solubility of Indium, Germanium and Antimony in the ternary equiatomic compounds determined. Solubility ranges for solid solutions were found and the unit cell parameters were calculated:

CeNiIn_{1.0-0.7}Ge_{0.0-0.3} (ZrNiAl-type structure): $a = 0.7530\text{--}0.75078(4)$, $c = 0.3974\text{--}0.39883(2)$ nm;
CeNiGe_{1.0-0.7}In_{0.0-0.3} (TiNiSi-type structure): $a = 0.7242\text{--}0.72864(4)$, $b = 0.4308\text{--}0.43363(2)$,
 $c = 0.7241\text{--}0.72776(3)$ nm;
CeNiIn_{1.0-0.7}Sb_{0.0-0.3} (ZrNiAl-type structure): $a = 0.7530\text{--}0.75484(3)$, $c = 0.3974\text{--}0.39906(2)$ nm;
CeNiSb_{1.0-0.9}In_{0.0-0.1} (ZrBeSi-type structure): $a = 0.4393\text{--}0.44166(1)$, $c = 0.8257\text{--}0.82888(3)$ nm.

The substitution of the Indium by Germanium was confirmed from the investigated crystal structure of the CeNiIn_{0.95}Ge_{0.05} compound by X-ray single crystal method (ZrNiAl-type structure; space group $P-62m$; $a = 0.74877(11)$, $c = 0.40085(8)$ nm; $R1 = 0.0284$; 312 F^2 values; 15 variables). In the structure of title compound the mixture of (0,95In + 0,05Ge) occupies the 3g (x 0 1/2) site.

The formation of solid solutions and the character of the unit cell parameters variation in the studied and related systems briefly discussed.

Keywords: indium, solid solution, powder method, single crystal, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2018

Прийнята до друку 23.01.2019