

УДК 546.682:548.734:669.18

СИСТЕМИ TbNiIn_{1-x}M_x (M = Al, Ge, Sb)

М. Горяча^{1,2*}, Б. Галятовський¹, С. Горяча¹, Г. Ничипорук¹,
Р. Пьоттген², В. Заремба¹

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

²Інститут неорганічної хімії, Університет Мюнстера,
Корренштрассе, 30, D 48149 Мюнстер, Німеччина
e-mail: goryacha_muroslava@ukr.net

Взаємодію компонентів у системах TbNiIn_{1-x}M_x (M = Al, Ge, Sb) досліджено рентгенівським фазовим та EDX аналізами у повному концентраційному інтервалі при 873 К. Визначено характер розчинності четвертого компонента у вихідних сполуках, межі твердих розчинів та уточнено параметри елементарних комірок. Методом монокристала уточнено кристалічну структуру сполуки TbNiIn_{0,28}Al_{0,72}: структурний тип ZrNiAl, просторова група *P*-62*m*, *a* = 0,71452(6), *c* = 0,38394(3) нм, *R*₁ = 0,0152, 307 відбить *hkl*, 15 уточнюваних параметрів. Обговорено результати взаємодії компонентів у досліджених системах.

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

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6101.052>

1. Вступ

Тернарні сполуки TbNiIn і TbNiAl із гексагональною структурою типу ZrNiAl характеризуються складною магнітною поведінкою [1, 2]. Сполуку TbNiIn можна описати як неколінеарний феромагнетик [3–5], тоді як для TbNiAl характерні анізотропні властивості з двома магнітними переходами при 47 К і 23 К [6–10]. Сполука TbNiGe кристалізується в орторомбічній структурі типу TiNiSi і є антиферомагнетиком з *T*_N = 18 К [11–13]. Антиферомагнітний фазовий перехід при 5 К [14–18] простежується також у TbNiSb із кубічною структурою типу MgAgAs [19]. В усіх цих сполуках магнітні властивості зумовлені наявністю іонів Tb³⁺. Взаємозв'язок між магнітними властивостями та електронною будовою інтерметалідів зі структурою типу ZrNiAl проаналізовано авторами [20] і підтверджено магнітометричними, нейтронно-дифракційними та спектроскопічними мірами. Залежність магнітних та електричних властивостей від кристалічної будови сполук складу *RTX* описано в [21]. Цікаві магнітні переходи простежуються у твердих розчинах Tb_{1-x}Y_xNiIn [22], TbNi_{1-x}Cu_xAl [23], TbNi_{1-x}Au_xIn [24].

Вивчення взаємодії компонентів у системах TbNiIn_{1-x}M_x (M = Al, Ge, Sb) на предмет взаємного заміщення *p*-елементів і вплив такого заміщення на структурні характеристики фазових складових є актуальним і становить предмет цієї праці.

2. Матеріали та методика експерименту

Зразки для дослідження вагою до 1 г у кожній системі синтезовано методом електродугового плавлення шихти компактних металів (чистотою не менше 99,9 % основного компонента) в атмосфері аргону та гомогенізовано у муфельній печі у вакуумованих кварцових ампулах упродовж місяця при 873 К. Сплави, як литі, так і відпалені, стійкі до дії навколишнього середовища протягом тривалого часу.

Фазовий аналіз проведено на основі масивів експериментальних дифракційних даних, отриманих на порошкових дифрактометрах ДРОН-2.0М (Fe $K\alpha$ -випромінювання) і PANalytical X'Pert Pro (Cu $K\alpha$ -випромінювання) та з використанням камери Guinier FR552 (Cu $K\alpha$ -випромінювання). Аналіз мікроструктур поверхонь окремих зразків та кількісний і якісний аналіз монокристалів проведено на скануючих електронних мікроскопах РЕММА-102-02 та Zeiss EVO MA10. Фазовий аналіз та структурні розрахунки проведено з використанням програм Powder Cell [25], STOE WinXPOW [26] та FullProf [27].

3. Результати досліджень та їх обговорення

У системі $TbNiIn_{1-x}Al_x$ при 873 К встановлено необмежену розчинність алюмінію у вихідній сполуці $TbNiIn$ з утворенням неперервного твердого розчину зі структурою типу $ZrNiAl$ (просторова група $P-62m$), уточнені параметри елементарної комірки для якого становлять: $a = 0,7449-0,6997(2)$, $c = 0,378-0,3889(1)$ нм. Результати добре узгоджуються з результатами авторів [28, 29]. Крім відбить основної фази, на дифрактограмах частини зразків у рівновазі з нею наявні фази зі структурами типів $Nd_{11}Pd_4In_9$ та $MgCuAl_2$ (або $MgCu_2$), що відповідає результатам досліджень взаємодії компонентів у системі $Tb-Ni-In$ при 870 К [30]. Зразки з високим вмістом алюмінію містили незначні кількості фази зі структурою типу $CaCu_5$, що корелює з результатами вивчення фазових рівноваг у системі $Tb-Ni-Al$ [31]. На рис. 1 зображено дифрактограму сплаву $TbNiIn_{0,2}Al_{0,8}$, а на рис. 2 – фотографії поверхонь мікрошліфів двох сплавів системи $TbNiIn_{1-x}Al_x$.

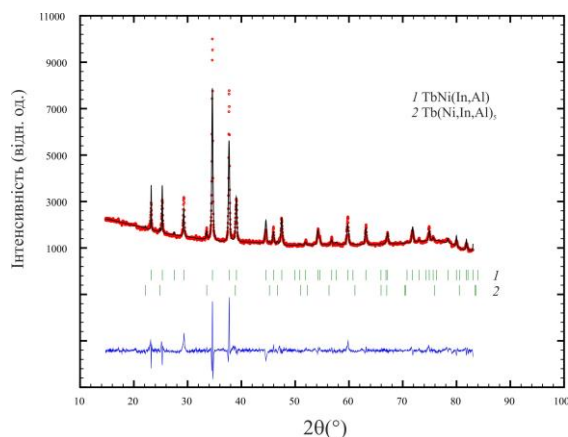


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (знизу) дифрактограми сплаву $TbNiIn_{0,2}Al_{0,8}$ (Камера Guinier FR552, Cu $K\alpha$ -випромінювання)

Fig. 1. Experimental (circles), calculated (continuous line) and difference (bottom) X-ray patterns of the $TbNiIn_{0,2}Al_{0,8}$ alloy (Guinier camera FR552, Cu $K\alpha$ -radiation)

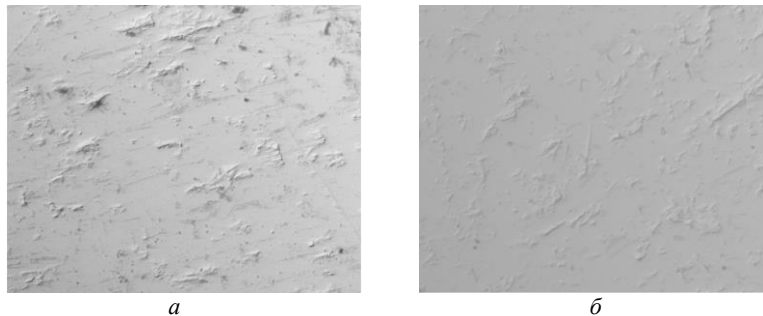


Рис. 2. Фотографії поверхонь мікрошліфів сплавів системи $TbNiIn_{1-x}Al_x$:
 а – $TbNiIn_{0,7}Al_{0,3}$ (світла фаза – $Tb_{0,32}Ni_{0,32}In_{0,24}Al_{0,12}$; сіра фаза – $Tb_{0,23}Ni_{0,43}In_{0,09}Al_{0,25}$);
 б – $TbNiIn_{0,4}Al_{0,6}$ (світла фаза – $Tb_{0,33}Ni_{0,32}In_{0,13}Al_{0,22}$; темна фаза – $Tb_{0,25}Ni_{0,41}In_{0,07}Al_{0,27}$)
 (скануючий електронний мікроскоп Zeiss EVO MA10)

Fig. 2. Electron microphotographs of the $TbNiIn_{1-x}Al_x$ system alloys: a – $TbNiIn_{0,7}Al_{0,3}$
 (light phase – $Tb_{0,32}Ni_{0,32}In_{0,24}Al_{0,12}$; gray phase – $Tb_{0,23}Ni_{0,43}In_{0,09}Al_{0,25}$); b – $TbNiIn_{0,4}Al_{0,6}$ (light
 phase – $Tb_{0,33}Ni_{0,32}In_{0,13}Al_{0,22}$; dark phase – $Tb_{0,25}Ni_{0,41}In_{0,07}Al_{0,27}$)
 (scanning electron microscope Zeiss EVO MA10)

Для підтвердження взаємного заміщення атомів індію та алюмінію у фазах неперервного твердого розчину зі структурою типу $ZrNiAl$ проведено структурні дослідження монокристалів. Монокристали неправильної форми синтезовано шляхом спеціальної термічної обробки сплаву складу $TbNiIn_{0,3}Al_{0,7}$, попередньо запаяного в танталовий контейнер, у муфельній печі Naberterm НТСТ 01/16. Методом Лауе (прецизійна камера, Мо K -випромінювання) визначено гексагональну сингонію й відібрано якісний монокристал для подальших досліджень.

Розрахунки та уточнення кристалічної структури виконано на основі масиву даних, одержаному на автоматичному монокристалному дифрактометрі Stoe IPDS II (Мо $K\alpha$ -випромінювання) з використанням пакета програмного забезпечення JANA2006 [32]. Результати уточнення, координати та теплові параметри зміщення атомів наведено в табл. 1 та 2, відповідно. З'ясовано, що атоми статистичної суміші (0,28(1) In + 0,72(1) Al) повністю займають одне кристалографічне положення 3g. Склад монокристала $TbNiIn_{0,28}Al_{0,72}$, одержаний у результаті уточнення кристалічної структури, добре корелює із результатами EDX аналізу (Zeiss EVO MA10): 32(2) ат. % Tb; 30(2) ат. % Ni; 10(2) ат. % In; 28(2) ат. % Al, а також зі складом вихідного сплаву $TbNiIn_{0,3}Al_{0,7}$.

Згідно з результатами фазового аналізу у системі $TbNiIn_{1-x}Ge_x$ при 873 К формуються два обмежені тверді розчини незначної протяжності: $TbNiIn_{1-0,6}Ge_{0-0,4}$ (структурний тип $ZrNiAl$, просторова група $P-62m$): $a = 0,7449-0,74348(6)$, $c = 0,378-0,38063(4)$ нм та $TbNiGe_{1-0,5}In_{0-0,5}$ (структурний тип $TiNiSi$, просторова група $Pnma$): $a = 0,69499-0,69598(7)$, $b = 0,42306-0,42475(4)$, $c = 0,72813-0,72996(7)$ нм (рис. 3). Майже у всій області концентрацій германію зразки у рівновазі містили фази зі структурами типу $ZrNiAl$, $TiNiSi$ та незначні кількості сполуки $TbNi_4In$ (СТ $MgCu_4Sn$), що добре узгоджується із результатами дослідження взаємодії компонентів у системі Tb–Ni–In при 870 К [30]. На рис. 3 зображено дифрактограми, а на рис. 4 – фотографії поверхонь мікрошліфів окремих зразків досліджуваної системи.

Таблиця 1

Результати уточнення кристалічної структури сполуки TbNiIn_{0,28}Al_{0,72}

Table 1

Crystal data and structure refinement of TbNiIn_{0,28}Al_{0,72}

Емпірична формула	TbNiIn _{0,28} Al _{0,72}
Параметри комірки, нм	$a = 0,71452(6)$ $c = 0,38394(3)$
Об'єм комірки, нм ³	$V = 0,16976(2)$
Випромінювання; λ , нм	Mo K α ; 0,071073
Температура, К	293
Розрахована густина, г/см ³	7,9151
Коефіцієнт поглинання нм ⁻¹ ·10 ⁶	41,961
F(000)	348
Межі θ	3,29–34,76
Межі hkl	$\pm 11, \pm 11, \pm 6$
Загальна кількість рефлексів	3496
Незалежні рефлекси / параметри	307/15
Рефлекси $I > 2\sigma(I)$	301
Фактор добротності F ²	1,30
R ₁ / wR ₂ для $I > 2\sigma(I)$	0,0152/0,0350
R ₁ / wR ₂ для всіх даних	0,0156/0,0351
Найбільші пік і яма на кінцевому різницевому синтезі Фур'є, е/нм·10 ³	0,66/–0,80

Таблиця 2

Координати та параметри теплового зміщення атомів у структурі TbNiIn_{0,28}Al_{0,72}

Table 2

Atomic coordinates and displacement parameters for TbNiIn_{0,28}Al_{0,72} structure

Атом	ПСТ	x	y	z	U _{екв.} ·10 ² , нм ²
TbNiIn _{0,28} Al _{0,72}					
Tb	3f	0,41575(5)	0	0	0,0127(1)
Ni1	1a	0	0	0	0,0184(4)
Ni2	2d	2/3	1/3	1/2	0,0151(3)
M*	3g	0,75643(17)	0	1/2	0,0136(4)
Атом		U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂
Tb		0,0131(1)	0,0123(2)	0,0125(1)	0,0062(1)
Ni1		0,0195(6)	0,0195(6)	0,0161(8)	0,0097(3)
Ni2		0,0160(4)	0,0160(4)	0,0134(5)	0,0080(2)
M*		0,0126(6)	0,0136(6)	0,0150(6)	0,0068(3)

*M = 0,28(1) In + 0,72(1) Al; U₁₃ = U₂₃ = 0

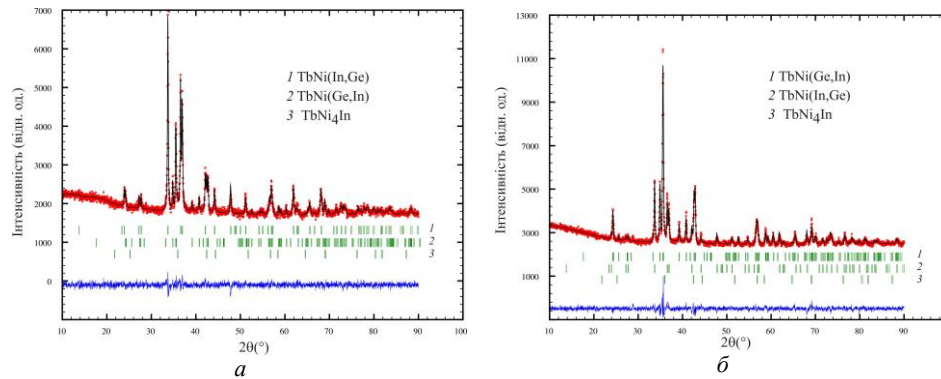


Рис. 3. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (знизу) дифрактограми сплавів: *a* – TbNiIn_{0,7}Ge_{0,3}; *b* – TbNiIn_{0,3}Ge_{0,7} (дифрактометр PANalytical X'Pert Pro, Cu K α -випромінювання)
Fig. 3. Experimental (circles), calculated (continuous line) and difference (bottom) X-ray patterns of the alloys: *a* – TbNiIn_{0,7}Ge_{0,3}; *b* – TbNiIn_{0,3}Ge_{0,7} (PANalytical X'Pert Pro, Cu K α - radiation)

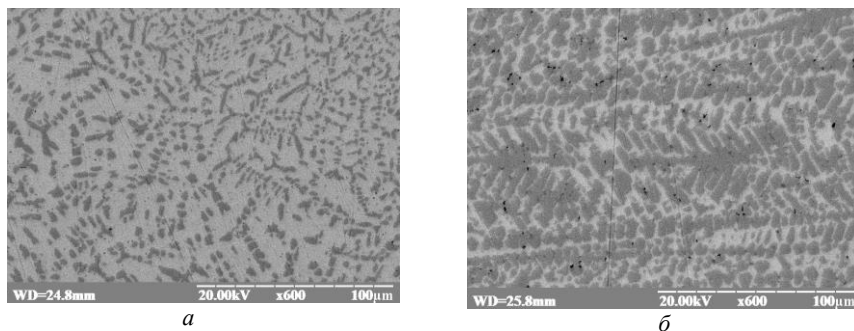


Рис. 4. Фотографії поверхонь мікрощліфів сплавів системи TbNiIn_{1-x}Ge_x:
a – TbNiIn_{0,7}Ge_{0,3} (світла фаза – Tb_{0,31}Ni_{0,33}In_{0,32}Ge_{0,04}; темна фаза – Tb_{0,31}Ni_{0,34}In_{0,04}Ge_{0,31});
b – TbNiIn_{0,3}Ge_{0,7} (світла фаза – Tb_{0,30}Ni_{0,32}In_{0,32}Ge_{0,06}; темна фаза – Tb_{0,31}Ni_{0,34}In_{0,02}Ge_{0,33})
(скануючий електронний мікроскоп REMMA–102–02)

Fig. 4. Electron microphotographs of the TbNiIn_{1-x}Ge_x system alloys: *a* – TbNiIn_{0,7}Ge_{0,3} (light phase – Tb_{0,31}Ni_{0,33}In_{0,32}Ge_{0,04}; dark phase – Tb_{0,31}Ni_{0,34}In_{0,04}Ge_{0,31}); *b* – TbNiIn_{0,3}Ge_{0,7} (light phase – Tb_{0,30}Ni_{0,32}In_{0,32}Ge_{0,06}; dark phase – Tb_{0,31}Ni_{0,34}In_{0,02}Ge_{0,33}) (scanning electron microscope REMMA–102–02)

За температури дослідження у системі TbNiIn_{1-x}Sb_x визначено відсутність розчинності стибію у сполуці TbNiIn. Індій розчиняється у сполуці TbNiSb (СТ MgAgAs, ПГ *F-43m*) з утворенням обмеженого твердого розчину заміщення складу TbNiSb_{1,0-0,6}In_{0-0,4} ($a = 0,62662(2)–0,62011(5)$ нм). У всій області концентрацій стибію у рівновазі існують фази зі структурами типів ZrNiAl, MgAgAs та MgCu₄Sn, що узгоджується з результатами дослідження взаємодії компонентів у системах Tb–Ni–In [30] та Tb–Ni–Sb [33]. На дифрактограмах зразків з незначним вмістом Sb простежували відбиття фази зі структурою типу Th₃P₄. На рис. 5. наведено дифрактограму сплаву складу TbNiIn_{0,5}Sb_{0,5}, а на рис. 6 – фотографії поверхонь мікрощліфів двох сплавів системи TbNiIn_{1-x}Sb_x.

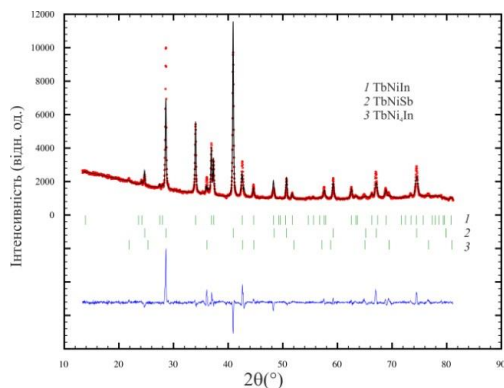


Рис. 5. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (знизу) дифрактограми сплаву $\text{TbNiIn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$

(Камера Guinier FR552, $\text{Cu } K\alpha$ -випромінювання)

Fig. 5. Experimental (circles), calculated (continuous line) and difference (bottom) X-ray patterns of the $\text{TbNiIn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ alloy (Guinier camera FR552, $\text{Cu } K\alpha$ - radiation)

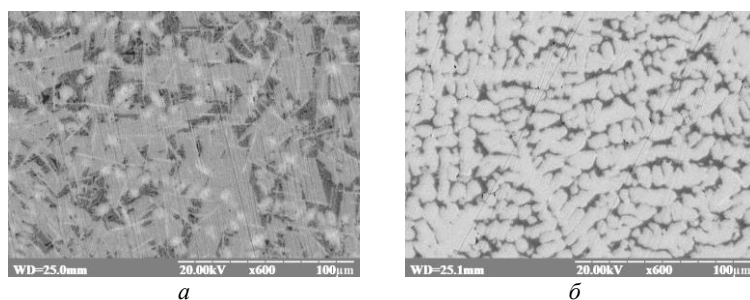


Рис. 6. Фотографії поверхонь мікросліфів сплавів системи $\text{TbNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$:

a – $\text{TbNiIn}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$ (світла фаза – $\text{Tb}_{0.44}\text{Ni}_{0.14}\text{In}_{0.02}\text{Sb}_{0.40}$; сіра фаза – $\text{Tb}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{In}_{0.33}\text{Sb}_{0.01}$; темна фаза – $\text{Tb}_{0.27}\text{Ni}_{0.49}\text{In}_{0.23}\text{Sb}_{0.01}$); b – $\text{TbNiIn}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}$ (світла фаза – $\text{Tb}_{0.36}\text{Ni}_{0.29}\text{In}_{0.01}\text{Sb}_{0.34}$; темна фаза – $\text{Tb}_{0.23}\text{Ni}_{0.65}\text{In}_{0.11}\text{Sb}_{0.01}$) (скануючий електронний мікроскоп РЕММА–102–02)

Fig. 6. Electron microphotographs of the $\text{TbNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$ system alloys: a – $\text{TbNiIn}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$ (light phase – $\text{Tb}_{0.44}\text{Ni}_{0.14}\text{In}_{0.02}\text{Sb}_{0.40}$; gray phase – $\text{Tb}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{In}_{0.33}\text{Sb}_{0.01}$; dark phase – $\text{Tb}_{0.27}\text{Ni}_{0.49}\text{In}_{0.23}\text{Sb}_{0.01}$); b – $\text{TbNiIn}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}$ (light phase – $\text{Tb}_{0.36}\text{Ni}_{0.29}\text{In}_{0.01}\text{Sb}_{0.34}$; dark phase – $\text{Tb}_{0.23}\text{Ni}_{0.65}\text{In}_{0.11}\text{Sb}_{0.01}$) (scanning electron microscope REMMA–102–02)

У досліджених системах під час заміщення атомів індію атомами інших p -елементів простежуються такі самі закономірності, як і в системах $\text{YNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Al, Ga, Sb}$) [34], $\text{GdTiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($T = \text{Ni, Cu; } M = \text{Al, Ga}$) [35] і $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Ge, Sb}$) [36], вивчених раніше. Для фаз зі структурою типу ZrNiAl зі збільшенням концентрації алюмінію (чи германію) характерне незначне зменшення параметрів елементарних комірок a і V та збільшення параметра c (рис. 7, a, b). Параметри елементарної комірки твердого розчину зі структурою типу TiNiSi (рис. 7, b) зменшуються зі збільшенням вмісту германію, що добре узгоджується з розмірами атомів індію та германію [37]. Для фази зі структурою типу MgAgAs у системі $\text{TbNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$ зі збільшенням концентрації стибію збільшуються параметри елементарної комірки (рис. 7, e).

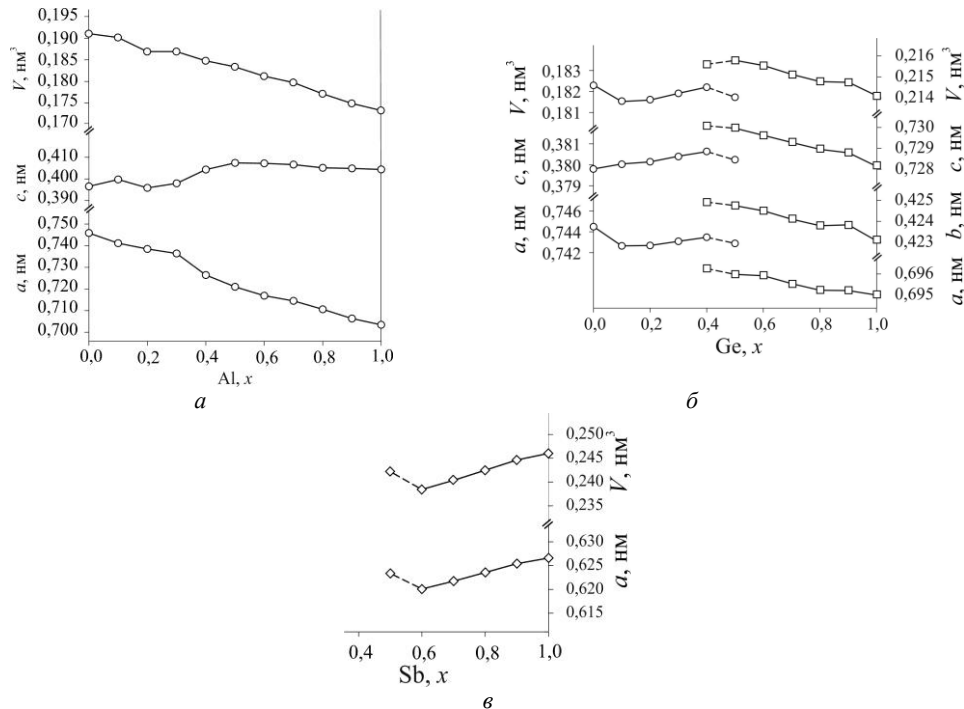


Рис. 7. Зміна параметрів елементарної комірки твердих розчинів систем: $a - TbNiIn_{1-x}Al_x$; $b - TbNiIn_{1-x}Ge_x$; $c - TbNiIn_{1-x}Sb_x$

(\circ – СТ ZrNiAl; \square – СТ TiNiSi; \diamond – СТ MgAgAs)

Fig. 7. Variation of the unit cell parameters of the solid solutions in the systems:

$a - TbNiIn_{1-x}Al_x$; $b - TbNiIn_{1-x}Ge_x$; $c - TbNiIn_{1-x}Sb_x$

(\circ – ZrNiAl-type structure; \square – TiNiSi-type structure; \diamond – MgAgAs-type structure)

Отже, визначальними факторами, які впливають на утворення твердих розчинів і їхню протяжність, є структура вихідних сполук та електронна структура p -елементів. Сполуки $TbNiIn$ і $TbNiAl$ є ізоструктурними (структурний тип ZrNiAl), тому заміщення індію алюмінієм призводить до утворення неперервного твердого розчину. Оскільки атоми індію та германію, як і стибію, відрізняються за електронною будовою, а кристалічні структури вихідних сполук є представниками різних структурних типів, то розчинність четвертого компонента у вихідних сполуках є обмеженою або відсутня взагалі.

4. Висновки

Методами рентгенівського фазового та локального рентгеноспектрального аналізів досліджено взаємодію компонентів у системах $TbNiIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ge, Sb$) при 873 К у повному концентраційному інтервалі. Визначено утворення твердих розчинів заміщення різної протяжності на основі вихідних сполук та уточнено параметри їхніх елементарних комірок. Взаємне заміщення атомів індію й алюмінію у фазах зі структурою типу ZrNiAl підтверджено структурними дослідженнями монокристала.

5. Подяка

Автори вдячні **Сергію Роману Ярославовичу**, старшому науковому співробітнику Міжфакультетської лабораторії низькотемпературних досліджень ЛНУ ім. І. Франка за допомогу у дослідженні мікрошліфів окремих сплавів.

Горяча М. вдячна за фінансову підтримку частини експериментальних робіт у рамках дослідницької стипендії фонду DAAD (Німеччина).

1. *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)
2. *Oesterreicher H.* Structural and magnetic studies on rare-earth compounds RNiAl and RCuAl // *J. Less. Comm. Met.* 1973. Vol. 30. P. 225–236.
3. *Gondek Ł., Szytula A.* Magnetic ordering in ZrNiAl-type crystal system // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 442. P. 111–113. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.07.136>
4. *Lapoli A. L., Saxena R. N., Mestnik-Filho J., Leite D. M. T., Carbonari A. W.* Local investigation of magnetism at R and In sites in RNiIn (R = Gd, Tb, Dy, Ho) compounds // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101. P. 09D510-1-3. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2709421>
5. *Zhang H., Xu Z. Y., Zheng X. Q., Shen J., Hu F. X., Sun J. R., Shen B. G.* Magnetocaloric effects in RNiIn (R=Gd-Er) intermetallic compounds // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 109. P. 123926-1-6. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3603044>
6. *Javorsky P., Tuan N. C., Diviš M., Havela L., Svoboda P., Sechovský V., Hilscher G.* Magnetic properties of RCuAl and RNiAl compounds // *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. Vol. 140–144. P. 1139–1140. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(94\)01479-5](https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)01479-5)
7. *Javorský P., Prchal J., Klicpera M., Kaštil J., Mišek M.* Pressure Influence on Magnetic Properties of TbNiAl // *Acta Phys. Polonica A.* 2014. Vol. 126, No. 1. P. 280–281. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.126.280>
8. *Kaštil J., Javorský P., Klicpera M.* The influence of substitution on the magnetocaloric effect of the intermetallic compound TbNiAl // *WDS'10 Proceedings of Contributed Papers, 2010. Part III.* P. 64–67.
9. *Singh N. K., Suresh K. G., Nirmala R., Nigam A. K., Malik S. K.* Magnetic and magnetocaloric properties of the intermetallic compound TbNiAl // *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. Vol. 302. P. 302–305. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.09.023>
10. *Ehlers G., Ritter C., Stewart J. R., Hillier A. D., Maletta H.* Phase transition of geometrically frustrated TbNiAl in a magnetic field // *Phys. Review B.* 2007. Vol. 75. 024420-1-5. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.024420>
11. *André G., Bourée F., Kolenda M., Oles A., Pacyna A., Pinot M., Sikora W., Szytula A.* Crystal and magnetic structure of TbNiGe and DyNiGe compounds // *J. Magn. Magn. Mater.* 1992. Vol. 116. P. 375–385.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)90119-9](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)90119-9)
12. *Gorelenko Y. K., Starodub P. K., Bruskov V. A., Skolozdra R. V., Yarovets V. I., Bodak O. I., Pecharskii V. K.* Crystal structure, magnetic and electrical properties of the compounds RNiGe and RCoGe (R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) // *Ukr. Fiz. Zh.* 1984. Vol. 29. P. 867–871 (in Russian).

13. *Kotsanidis P. A., Yakinthos J. K., Gamari-Seale E.* Susceptibility of the rare earth ternary equiatomic germanides $RNiGe$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ and Y) // *J. Less-Common Met.* 1990. Vol. 157. P. 295–300.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90184-L](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90184-L)
14. *Karla I., Pierre J., Skolozdra R. V.* Physical properties and giant magneto-resistance in $RNiSb$ compounds // *J. Alloys Compd.* 1998. Vol. 265. P. 42–48. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00419-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00419-2)
15. *Skolozdra R. V., Guzik A., Goryn A. M., Pierre J.* Magnetic and transport properties of $RNiSb$ compounds ($R = Gd, Tb, Dy, Yb, Lu$) // *Acta Phys. Polonica A.* 1997. Vol. 92, No. 2. P. 343–346.
16. *Karla I., Pierre J., Ouladdiaf B.* Magnetic structures of $RNiSb$ compounds ($R =$ rare earths) investigated by neutron diffraction // *Physica B.* 1998. Vol. 253. P. 215–221.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(98\)00394-9](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(98)00394-9)
17. *Karla I., Pierre J., Murani A. P., Neumann M.* Crystalline electric field in $RNiSb$ compounds investigated by inelastic neutron scattering // *Physica B.* 1999. Vol. 271. P. 294–303. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)00196-9](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)00196-9)
18. *Pierre J., Karla I.* Giant magnetoresistance in $RENiSb$ semiconductors ($RE = Tb, Dy, Ho$) // *J. Magn. Magn. Mater.* 2000. Vol. 217. P. 74–82.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00319-X](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00319-X)
19. *Dwight A. E.* Crystal structure of $DyNiSb$, $DyPtSb$ and related compounds. In: *Proc. Rare Earth Res. Conf., 11th, Michigan.* 1974. Vol. 2. P. 642.
20. *Godnek Ł., Żukowski J., Balanda M., Kaczorowski D., Szytuła A.* Magnetism and electronic structures of hexagonal 1:1:1 rare earth-based intermetallic compounds // *Materials Science-Poland*, 2008. Vol. 26, No. 4. P. 815–820.
21. *Gupta S., Suresh K. G.* Review on magnetic and related properties of RTX compounds // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 618. P. 562–606.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.079>
22. *Zarzycki A., Szytuła A.* Magnetic properties of $Tb_{1-x}Y_xNiIn$ system // *Acta Phys. Polonica A.* 2012. Vol. 122, No. 2. P. 382–383.
DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.122.382>
23. *Ehlers G., Ahlert D., Ritter C., Miekeley W., Maletta H.* Anomalous transition from antiferromagnetic to ferromagnetic order in the pseudoternary series $TbNi_{1-x}Cu_xAl$ // *Europhys. Lett.* 1997. Vol. 37, No. 4. P. 269–274.
DOI: <https://doi.org/10.1209/epl/i1997-00142-5>
24. *Balanda M., Penc B., Baran S., Yaworska-Gołaб T., Arulraj A., Szytuła A.* Magnetic Properties of $TbNi_{1-x}Au_xIn$ Compounds // *Acta Phys. Polonica A.* 2009. Vol. 115, No. 1. P. 174–177.
25. *Kraus W., Nolze G.* *Powder Cell for Windows.* Berlin, 1999.
26. *STOE WinXPOW, Version 1.2, STOE & CIE GmbH.* Darmstadt, 2001.
27. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent Developments of the Program FULLPROF // *Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter.* 2001. Vol. 26. P. 12–19.
28. *Klicpera M., Javorský P., Daniš S.* The change of anisotropy in $TbNi(Al,In)$ compounds studied by low temperature x-ray diffraction // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2011. Vol. 303 P. 1–6. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/303/1/012031>
29. *Klicpera M., Javorský P., Šantava E.* Magnetic phase transitions in $TbNi(Al,In)$ compounds // *Acta Phys. Polonica A.* 2010. Vol. 118, No. 5. P. 881–883.
DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.118.881>

30. *Dzevenko M., Tyvanchuk Yu., Demidova Ch., Lukachuk M., Kalychak Ya.* Phase equilibria in Tb–Ni–In system at 870 K // *Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry*. 2014. Issue 55, Pt. 1. P. 21–28 (in Ukrainian).
31. *Ryhal R. M., Zarechnyuk O. S., Mandzik V. M.* X-ray structure study of the ternary terbium, dysprosium-nickel-aluminium systems in the range of 0-33.3 at. % of rare-earth metal // *Dopov. AN USSR, Ser. A*. 1980. No. 12. P. 77–79 (in Ukrainian).
32. *Petříček V., Dušek M., Palatinus L.* Crystallographic Computing System JANA 2006: General features // *Z. Kristallogr.* 2014. Vol. 229, No. 5. P. 345–352.
DOI: <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
33. *Sologub O. L., Salamakha P. S.* Rare Earth – Antimony Systems // In: K. A. Gschneidner Jr., J.-C. Bünzli, V. K. Pecharsky (Eds.). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier, Amsterdam, 2003. Vol. 33. P. 1–142.
34. *Horiacha M., Savchuk I., Nychporuk G., Serkiz R., Zaremba V.* The YNiIn_{1-x}M_x (M = Al, Ga, Sb) systems // *Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry*. 2018. Issue 59, Pt. 1. P. 67–75.
DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.067>
35. *Horiacha M., Zinko L., Nychporuk G., Serkiz R., Zaremba V.* The GdIn_{1-x}M_x (T = Ni, Cu; M = Al, Ga; 0 < x < 1) systems // *Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry*. 2017. Issue 58, Pt. 1. P. 77–85 (in Ukrainian).
36. *Zaremba N., Nychporuk G., Schepilov Yu., Serkiz R., Hlukhyy V., Pavlyuk V.* The interaction of the components in the CeNiIn_{1-x}M_x (M = Ge, Sb) systems // *Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry*. 2019. Issue 60, Pt. 1. P. 82–90 (in Ukrainian).
DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.082>
37. *Emsley J.* *The Elements*: 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1991. 251 p.

THE TbNiIn_{1-x}M_x (M = Al, Ge, Sb) SYSTEMS

**M. Horiacha^{1,2*}, B. Halyatovskii¹, S. Horiacha¹,
G. Nychporuk¹, R. Pöttgen², V. Zaremba¹**

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

²*Institut für Anorganische Chemie, Universität Münster,
Corrensstraße, 30, D-48149 Münster, Germany
e-mail: goryacha_muroslava@ukr.net*

Interaction of the components in TbNiIn_{1-x}Al_x, TbNiIn_{1-x}Ge_x and TbNiIn_{1-x}Sb_x systems at 873 K was investigated by means of X-ray phase and partially local 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 α -radiation, PANalytical X'Pert Pro, Cu K α - radiation, Guinier FR552, Cu K α -radiation). The EDX analysis of the samples and single crystal was carried out by REMMA-102-02 and Zeiss EVO MA10.

The influence of Indium substitution by other *p*-element on the nature of interaction and solubility type was determined. Solubility ranges for solid solutions were found and changes of unit cell parameters were calculated:

TbNiIn₁₋₀Al₀₋₁ (ZrNiAl-type structure, space group *P-62m*,

$a = 0.7449\text{--}0.6997(2)$, $c = 0.378\text{--}0.3889(1)$ nm);

TbNiIn_{1-0.6}Ge_{0-0.4} (ZrNiAl-type structure, space group *P-62m*,

$a = 0.7449\text{--}0.74348(6)$, $c = 0.378\text{--}0.38063(4)$ nm);

TbNiGe_{1-0.5}In_{0-0.5} (TiNiSi-type structure, space group *Pnma*, $a = 0.69499\text{--}0.69598(7)$,

$b = 0.42306\text{--}0.42475(4)$, $c = 0.72813\text{--}0.72996(7)$ nm);

TbNiSb_{1.0-0.6}In_{0-0.4} (MgAgAs-type structure, space group *F-43m*,

$a = 0.62662(2)\text{--}0.62011(5)$ nm).

The crystal structures of the TbNiIn_{0.28}Al_{0.72} compound were investigated by single crystal X-ray analysis (Stoe IPDS II diffractometer, Mo *K* α -radiation). The refined compositions are confirmed by the results of the EDX analysis (Zeiss EVO MA10 scanning electron microscope). The structures were solved and refined using JANA2006 package: ZrNiAl-type structure, space group *P-62m*, Pearson symbol *hP9*, $a = 0.71452(6)$, $c = 0.38394(3)$ nm, $R_1 = 0.0152$, 307 F^2 values, 15 variables).

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 data, single crystal, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2019

Прийнята до друку 14.01.2020