

УДК 546.682:548.734:669.18

## ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ ( $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ )

Г. Ничипорук\*, М. Горяча, Я. Вільчинська, А. Зелінський, В. Заремба

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

Методами рентгенівського фазового та, частково, локального рентгеноспектрального аналізів вивчено взаємодію компонентів у системах  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{M}_x$  ( $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ) у повному концентраційному інтервалі при 870 К. Визначено відсутність розчинності четвертого компонента у системі  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$  та утворення обмежених твердих розчинів заміщення на основі вихідних сполук у системах  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Ge}_x$  і  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ .

Часткове заміщення атомів In атомами Sn у сполуці  $\text{GdNiIn}$  підтверджено структурними дослідженнями і результатами локального рентгеноспектрального аналізу монокристалів фази  $\text{GdNiIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$  (структурний тип  $\text{ZrNiAl}$ , просторова група  $P-62m$ ;  $hP9$ ;  $a = 0,74618(3)$ ;  $c = 0,38291(2)$  нм;  $V = 0,18464(1)$  нм<sup>3</sup>;  $R_1 = 0,0157$ ;  $wR_2 = 0,0362$ ; 288 відбить  $hkl$ ; 16 уточнюваних параметрів).

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

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6601.013>

### 1. Вступ

Сполуки еквіатомного складу  $\text{RTX}$  утворюються у більшості вивчених потрійних систем за участю РЗМ, перехідного металу та  $p$ -елементів: Al, Ga, In, Ge, Sn, Sb [1–7]. Їх доволі інтенсивно вивчають через ряд цікавих фізичних властивостей як, наприклад, ефект Кондо, надпровідність, спінові флуктуації, валентні нестійкості і поведінка важких ферміонів, магнітні переходи, метамагнетизм тощо [8–17]. Так, наприклад, сполуки  $\text{GdNiIn}$  та  $\text{GdNiGa}$  демонструють магнітокалоричні властивості [10, 11], сполуки  $\text{GdNiSn}$ ,  $\text{TbNiSn}$  і  $\text{DyNiSn}$  характеризуються металічним характером зв'язку й антиферомагнітним впорядкуванням [14–17], сполуки  $\text{GdNiGe}$ ,  $\text{TbNiGe}$  і  $\text{DyNiGe}$  також впорядковуються антиферомагнітно [18, 19], тоді як напівфази Гейслера складу  $\text{RNiSb}$  із напівпровідниковими властивостями є основою для термоелектричних і магнітних матеріалів [20, 21].

З метою вивчення впливу лантанної гідриду на стабільність гідридів на основі сполук  $\text{RNiIn}$  ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) автори [22] дослідили фази  $\text{PrNiIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$  і  $\text{NdNiIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$  та показали, що при 3 МПа вони є адсорбентами водню і стабільні при складах  $\text{PrNiIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{H}_{1.33}$  і  $\text{NdNiIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{H}_{1.26}$ .

Мета цієї праці – дослідження взаємодії компонентів у системах  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{M}_x$  ( $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ) при 870 К у повному концентраційному інтервалі на предмет взаємного заміщення  $p$ -елементів та вплив такого заміщення на кристалічну структуру фаз.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Для дослідження взаємодії компонентів у кожній із систем  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{M}_x$  ( $M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ) синтезували по 11 зразків відповідних стехіометричних складів із шихти компактних компонентів (усі з чистотою основного компонента не менше 0,998 мас. частки) шляхом електродугового сплавляння в атмосфері очищеного аргону (як гетер використано губчастий титан). Сплави, поміщені у вакуумовані кварцові ампули, відпалювали при 870 К протягом місяця з подальшим загартовуванням у холодній воді без розбивання ампул. Відпалені, як і литі, зразки стійкі до дії навколишнього середовища протягом тривалого часу. На основі масивів експериментальних дифракційних даних, отриманих на порошкових дифрактометрах ДРОН 2.0М (Fe  $K\alpha$ -випромінювання) та PANalytical X'Pert Pro (Cu  $K\alpha$ -випромінювання, ITIBS, м. Вроцлав, Польща), виконали фазовий аналіз зразків з використанням програм Powder Cell [23] і STOE WinXPOW [24], а структурні розрахунки – за допомогою програми FullProf [25]. Окремі сплави досліджували на скануючих електронних мікроскопах PEMMA-102-02 і Tescan Vega 3 LMU, оснащеному детектором Oxford Instruments SDD X-Max<sup>N20</sup>.

Монокристали для досліджень відбирали з відпаленого сплаву складу  $\text{Gd}_{33,3}\text{Ni}_{33,3}\text{In}_{26,7}\text{Sn}_{6,7}$ . Масив експериментальних відбить  $hkl$  отримали з використанням монокристального дифрактометра SuperNova Rigaku Oxford Diffraction (Mo  $K\alpha$ -випромінювання) в Технічному університеті м. Дрездена (Німеччина), на якому попередньо виконали контроль якості кристалів і перший етап дослідження. Структурні розрахунки проведено з використанням комплексу програм JANA 2006 [26]. Кількісний і якісний склад монокристалів визначено за результатами EDX аналізу (скануючий електронний мікроскоп Zeiss EVO MA 15) в Інституті дослідження твердого тіла і матеріалів Лейбніца (м. Дрезден, Німеччина).

## 3. Результати досліджень та їх обговорення

За температури 870 К у системі  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Ge}_x$ , згідно з результатами рентгенівського фазового та локального рентгеноспектрального аналізів (рис. 1), формуються два обмежені тверді розчини заміщення незначної протяжності на основі вихідних сполук еквіатомного складу:  $\text{GdNiIn}_{1-0,7}\text{Ge}_{0-0,3}$  (СТ  $\text{ZrNiAl}$  [27], ПГ  $P-62m$ ,  $a = 0,74526(5)–0,74369(7)$ ,  $c = 0,38364(3)–0,38376(4)$  нм та  $\text{GdNiGe}_{1-0,7}\text{In}_{0-0,3}$  (СТ  $\text{TiNiSi}$  [28], ПГ  $Pnma$ ):  $a = 0,7009–0,7022(2)$ ,  $b = 0,4280–0,4249(1)$ ,  $c = 0,7283–0,7309(2)$  нм).

У зразках цієї системи, практично у всій області концентрацій, у рівновазі з фазами зі структурами типів  $\text{ZrNiAl}$  і  $\text{TiNiSi}$  виявлено незначні кількості фази зі структурою типу  $\text{MgCu}_4\text{Sn}$ , що узгоджується із результатами дослідження взаємодії компонентів у системі  $\text{Gd–Ni–In}$  при 870 К [29].

У системі  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Sn}_x$  за 870 К визначено обмежену розчинність четвертого компонента (як стануму, так і індію) у вихідних сполуках з утворенням двох обмежених твердих розчинів заміщення різної протяжності та уточнено параметри елементарних комірок у них:  $\text{GdNiIn}_{1,0-0,5}\text{Sn}_{0-0,5}$  (СТ  $\text{ZrNiAl}$  [27]; ПГ  $P-62m$ ;  $a = 0,74526(5)–0,74455(7)$ ;  $c = 0,38364(3)–0,38313(4)$  нм) і  $\text{GdNiSn}_{1,0-0,8}\text{In}_{0-0,2}$  (СТ  $\text{TiNiSi}$  [28]; ПГ  $Pnma$ ;  $a = 0,72241(7)–0,72253(10)$ ;  $b = 0,44835(5)–0,44870(7)$ ;  $c = 0,76806(9)–0,76916(12)$  нм). У частині зразків, крім фаз зі структурами типу  $\text{ZrNiAl}$  та (або)  $\text{TiNiSi}$ , виявлено незначні кількості (близько 5 мас. %) фази зі структурою типу  $\text{MgCu}_4\text{Sn}$  (рис. 2).

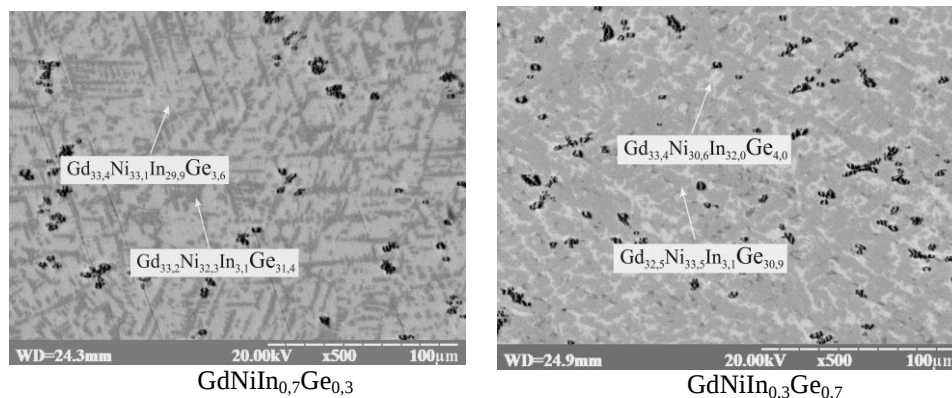


Рис. 1. Фотографії поверхонь шліфів окремих сплавів системи  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Ge}_x$  (скануючий електронний мікроскоп REMMA-102-02)  
Fig. 1. Scanning electron micrographs of polished samples of the  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Ge}_x$  system (scanning electron microscope REMMA-102-02)

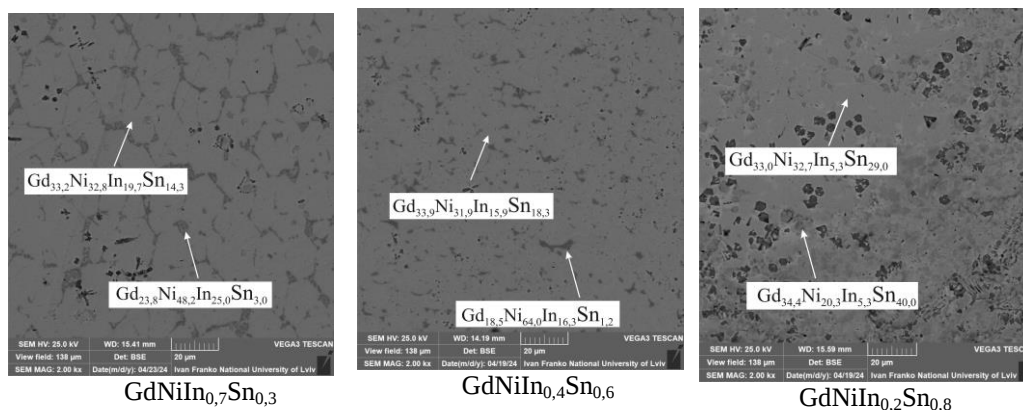


Рис. 2. Фотографії поверхонь шліфів окремих сплавів системи  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Sn}_x$  (скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU)  
Fig. 2. Scanning electron micrographs of polished samples of the  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Sn}_x$  system (scanning electron microscope Tescan Vega 3 LMU)

З метою визначення кристалічної структури фаз у системі  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Sn}_x$  з відпаленого сплаву складу  $\text{Gd}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{In}_{0,26}\text{Sn}_{0,08}$  відібрали декілька монокристалів доброї якості для подальших структурних досліджень та підтвердили для них гексагональну сингонію (рис. 3). Масиви експериментальних відбить  $hkl$  отримали на монокристальному дифрактометрі SuperNova Rigaku Oxford Diffraction (Mo  $K\alpha$ -випромінювання) в Технічному університеті м. Дрездена (Німеччина).

Структуру уточнено з використанням пакета програм JANA 2006 [26] в рамках моделі структурного типу  $\text{ZrNiAl}$  [27]:  $\text{GdNiIn}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$ ; ПГ  $P-62m$ ;  $hP9$ ,  $a = 0,74618(3)$ ;  $c = 0,38291(2)$  нм;  $V = 0,18464(1)$  нм<sup>3</sup>;  $R_1 = 0,0157$   $wR_2 = 0,0364$ . Склад статистичної суміші (In, Sn) зафіксовано згідно з вихідним складом зразка та результатами EDX аналізу: 34,8(1) ат. % Gd: 33,3(1) ат. % Ni: 26,7(1) ат. % In: 5,1(1) ат. % Sn. Результати уточнення кристалічної структури фази  $\text{GdNiIn}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$  узагальнено в табл. 1. У табл. 2 подано уточнені координати та параметри теплового зміщення атомів у цій структурі, а на рис. 4 зображено укладку тригональних і тетрагональних призм у структурі.

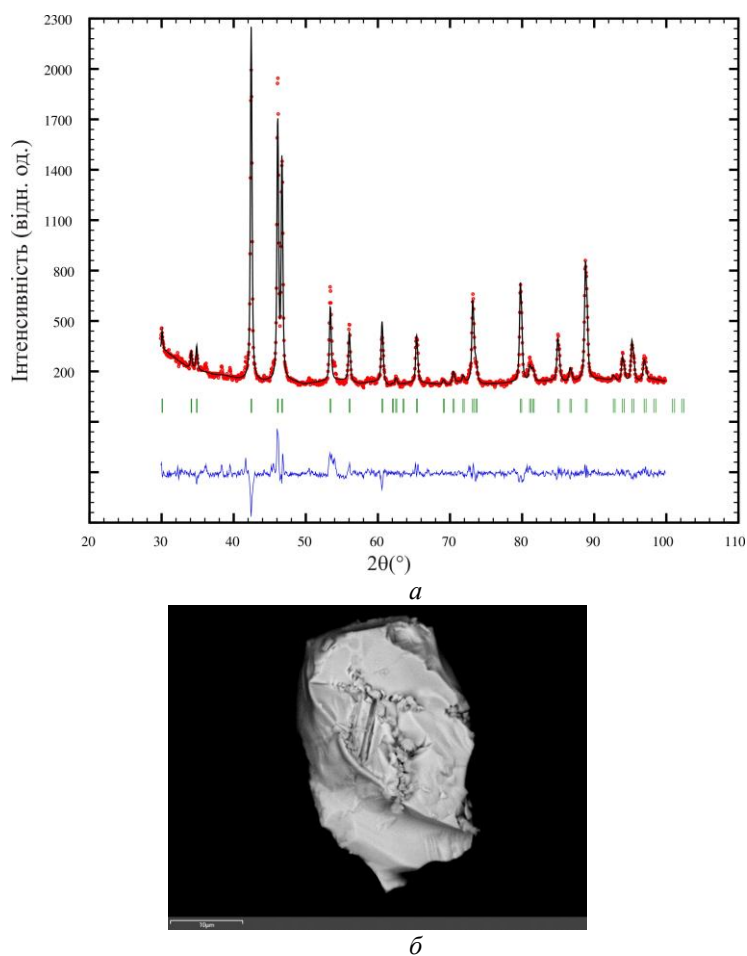


Рис. 3. Розрахована (суцільна лінія), експериментальна (точкова) та різницева (внизу) дифрактограма (а) і фотографія зростка монокристалів (б) зразка складу  $\text{Gd}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{In}_{0,26}\text{Sn}_{0,08}$  (ДРОН 2.0М, Fe  $K\alpha$ -випромінювання)  
Fig. 3. Observed, calculated and difference X-ray patterns (a) and electron micrograph of single crystals splices (b) of the  $\text{Gd}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{In}_{0,26}\text{Sn}_{0,08}$  alloy (DRON 2.0M, Fe  $K\alpha$ -radiation)

Результати уточнення кристалічної структури фази  $\text{GdNiIn}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$   
 Таблиця 1  
 Table 1  
 Crystal data and structure refinement of  $\text{GdNiIn}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$  structure

|                                                                                  |                                      |
|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Емпірична формула                                                                | $\text{GdNiIn}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$ |
| Структурний тип                                                                  | ZrNiAl                               |
| Параметри комірки, нм                                                            | $a = 0,74618(3)$<br>$c = 0,38291(2)$ |
| Об'єм комірки, нм <sup>3</sup>                                                   | $V = 0,18464(1)$                     |
| Випромінювання; $\lambda$ , нм                                                   | $\text{MoK}\alpha$ ; 0,71073         |
| Температура, К                                                                   | 298                                  |
| Розрахована густина, г/см <sup>3</sup>                                           | 8,945                                |
| Коефіцієнт поглинання нм <sup>-1</sup> ·10 <sup>6</sup>                          | 43,214                               |
| $F(000)$                                                                         | 424                                  |
| Межі $\theta$                                                                    | 3,15–33,67                           |
| Межі $hkl$                                                                       | $\pm 10, -11/10, \pm 5,$             |
| Загальна кількість рефлексів                                                     | 2777                                 |
| Незалежні рефлекси/параметри                                                     | 288/16                               |
| Рефлекси $I > 2\sigma(I)$                                                        | 284                                  |
| Фактор добротності $R^2$                                                         | 1,28                                 |
| $R_1/wR_2$ для $I > 2\sigma(I)$                                                  | 0,0152/0,0359                        |
| $R_1/wR_2$ для всіх даних                                                        | 0,0157/0,0362                        |
| Найбільші пік і яма на кінцевому різницевого синтезі Фур'є, е/нм·10 <sup>3</sup> | 1,57/–1,80                           |

Уточнені координати та параметри теплового зміщення атомів  
 у структурі фази  $\text{GdNiIn}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$   
 Таблиця 2  
 Table 2  
 Atomic coordinates and thermal displacement parameters  
 for  $\text{GdNiIn}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$  structure

| Атом  | СТ        | $x$        | $y$       | $z$       | $U_{\text{екв}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$ |
|-------|-----------|------------|-----------|-----------|------------------------------------------|
| Gd    | $f$       | 0,41092(6) | 0         | 0         | 0,0100(1)                                |
| Ni1   | $a$       | 0          | 0         | 0         | 0,0110(5)                                |
| Ni2   | $d$       | 1/3        | 2/3       | 1/2       | 0,0096(3)                                |
| $M^*$ | $g$       | 0,74764(8) | 0         | 1/2       | 0,0097(2)                                |
| Атом  | $U_{11}$  |            | $U_{22}$  | $U_{33}$  | $U_{12}$                                 |
| Gd    | 0,0094(2) |            | 0,0118(2) | 0,0097(2) | 0,0059(1)                                |
| Ni1   | 0,0111(5) |            | 0,0111(5) | 0,0108(9) | 0,0056(3)                                |
| Ni2   | 0,0083(4) |            | 0,0083(4) | 0,0122(6) | 0,0041(2)                                |
| $M^*$ | 0,0087(2) |            | 0,0095(3) | 0,0113(3) | 0,0047(1)                                |

\* $M = 0,8(1) \text{ In} + 0,2(1) \text{ Sn}$ ;  $U_{13} = U_{23} = 0$ .

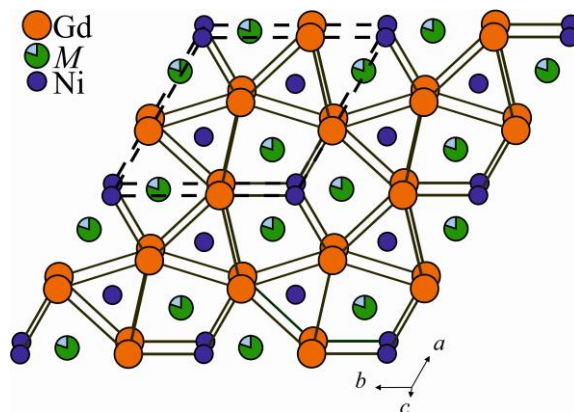


Рис. 4. Укладка тригональних і тетрагональних призм  
вздовж напрямку  $c$  у структурі  $\text{GdNiIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$

Fig. 4. Laying of trigonal and tetragonal prisms along  $c$  direction in the  $\text{GdNiIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$  structure

Згідно з результатами фазового аналізу сплавів системи  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$  визначено відсутність розчинності четвертого компонента у сполуках  $\text{GdNiX}$  ( $X = \text{In}, \text{Sb}$ ) за 870 K. У всій області концентрацій у рівновазі існують фази  $\text{GdNiIn}$ ,  $\text{GdNiSb}$  і  $\text{GdNi}_4\text{In}$  (рис. 5).

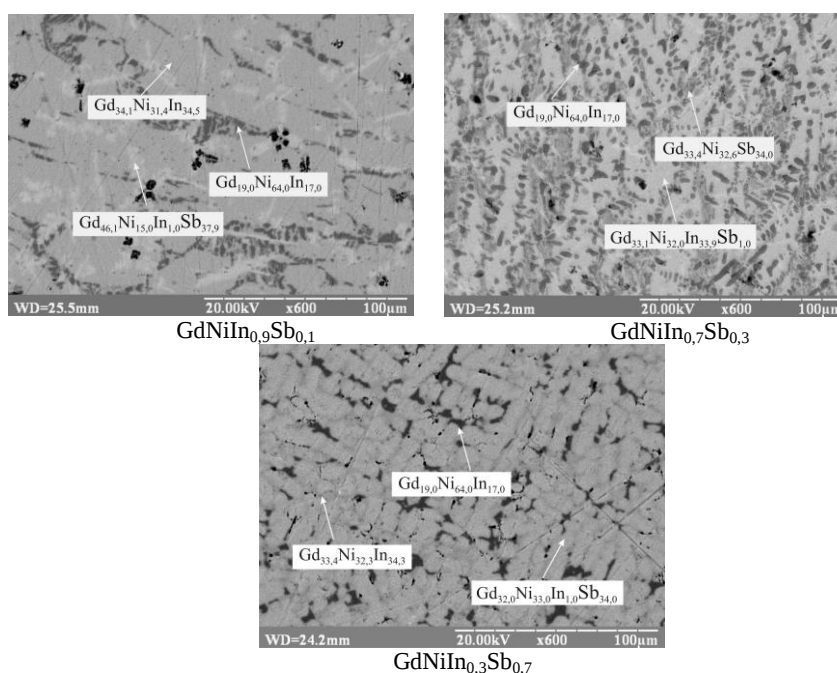


Рис. 5. Фотографії поверхонь мікрошліфів окремих зразків системи  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$   
(скануючий електронний мікроскоп REMMA-102-02)

Fig. 5. Scanning electron micrographs of polished samples of the  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$  system  
(scanning electron microscope REMMA-102-02)

На протяжність та структуру твердих розчинів у системах  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{M}_x$  ( $M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ) впливає як тип структури вихідних сполук, так і електронна будова атомів  $p$ -елементів, що входять до складу вихідних сполук. Оскільки атоми індію (IIIа група), з одного боку, та германію чи стануму (IVа група), – з іншого, відрізняються за електронною будовою, а кристалічні структури вихідних сполук належать до різних структурних типів, то протяжність утворених твердих розчинів є незначною (рис. 6). Щодо інших систем  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{M}_x$ , то у системі з Ga також простежується утворення двох обмежених твердих розчинів заміщення на основі вихідних сполук, тоді як у системі з Al формується неперервний твердий розчин заміщення [30]. Спроба заміщення індію стибієм (елемента IIIа групи елементом Va групи), на відміну від Al, Ga, Ge чи Sn, не приводить навіть до обмеженої розчинності, тоді як у системах  $\text{YNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$  і  $\text{TbNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$  простежується обмежена розчинність індію у сполуці  $\text{YNiSb}$  з утворенням твердого розчину зі структурою типу  $\text{MgAgAs}$  [31, 32].

Подібні закономірності простежуються також у системах  $\text{LaNiIn}_{1-x}\text{Sn}_x$  і  $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Sn}_x$  [33], а також  $\text{R}_2\text{T}_2\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $R = \text{La}, \text{Ce}; T = \text{Ni}, \text{Cu}$ ) [34], де формуються обмежені тверді розчини заміщення різної протяжності на основі вихідних сполук із взаємним заміщенням  $p$ -елементів індію та стануму.

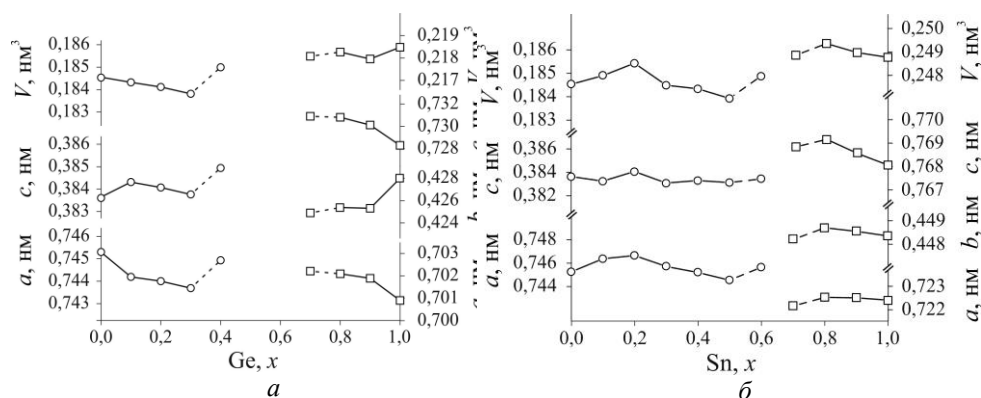


Рис. 6. Зміна параметрів елементарної комірки твердих розчинів систем:

$a$  –  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Ge}_x$ ;  $b$  –  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $\circ$  – CT ZrNiAl;  $\square$  – CT TiNiSi)

Fig. 6. Change of the unit cell parameters of solid solutions in the systems:

$a$  –  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Ge}_x$ ;  $b$  –  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $\circ$  – CT ZrNiAl;  $\square$  – CT TiNiSi)

#### 4. Висновки

Взаємодію компонентів у системах  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{M}_x$  ( $M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ) вивчено у повному концентраційному інтервалі за 870 К методами рентгенівського фазового та, частково, локального рентгеноспектрального аналізів.

Визначено відсутність взаємної розчинності  $p$ -елемента (Sb або In) у сполуках  $\text{GdNiIn}$  і  $\text{GdNiSb}$ , а також обмежену розчинність (Ge, Sn та In) у вихідних сполуках еквіатомного складу  $\text{GdNiX}$  ( $X = \text{In}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ), уточнено межі та параметри елементарних комірок твердих розчинів заміщення при складах:  $\text{GdNiIn}_{1-0,7}\text{Ge}_{0-0,3}$  (ZrNiAl;  $P-62m$ ;  $a = 0,74526(5)–0,74369(7)$ ;  $c = 0,38364(3)–0,38376(4)$  нм;  $\text{GdNiGe}_{1-0,7}\text{In}_{0-0,3}$  (TiNiSi;  $Pnma$ ;  $a = 0,7009–0,7022(2)$ ;  $b = 0,4280–0,4249(1)$ ;

$c = 0,7283\text{--}0,7309(2)$  нм);  $\text{GdNiIn}_{1,0-0,5}\text{Sn}_{0-0,5}$  ( $\text{ZrNiAl}$ ;  $P\text{-}62m$ ;  $0,74526(5)\text{--}0,74455(7)$ ;  $c = 0,38364(3)\text{--}0,38313(4)$  нм) і  $\text{GdNiSn}_{1,0-0,8}\text{In}_{0-0,2}$  ( $\text{TiNiSi}$ ;  $Pnma$ ;  $a = 0,72241(7)\text{--}0,72253(10)$ ;  $b = 0,44835(5)\text{--}0,44870(7)$ ;  $c = 0,76806(9)\text{--}0,76916(12)$  нм).

Для фази складу  $\text{GdNiIn}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$  виконано уточнення кристалічної структури методом монокристала:  $PG\ P\text{-}62m$ ;  $hP9$ ;  $a = 0,74618(3)$ ;  $c = 0,38291(2)$  нм;  $V = 0,18464(1)$  нм<sup>3</sup>;  $R_1 = 0,0157$ ;  $wR_2 = 0,0364$ . Склад статистичної суміші (In, Sn) зафіксовано згідно з вихідним складом зразка та результатами EDX аналізу.

### 5. Подяка

Автори вдячні проф. Т. Дорту (ТУ Дрезден, Німеччина) та Е. Каррільо (ТУ Дрезден, Німеччина) за підтримку під час монокристалічних досліджень і Р. Вахте (Інститут дослідження твердого тіла та матеріалів Лейбніца в Дрездені, Німеччина) за допомогу під час проведення EDX аналізу монокристала.

Г. Ничипорук, А. Зелінський, В. Заремба вдячні за фінансову підтримку фонду Simons Foundation (SFI-PD-Ukraine-00014574).

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. *Dwight A. E., Mueller M. H., Conner R. A., Downey J. W., Knott H. W.* Ternary compounds with the  $\text{Fe}_2\text{P}$ -type structure // *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*. 1968. Vol. 242. P. 2075–2080.
3. *Ferro R., Marazza R., Rambaldi G.* Equiatomic ternary phases in the alloys of the rare earths with indium and nickel or palladium // *Z. Metallkd.* 1974. Vol. 65. P. 37–39.  
DOI: <https://doi.org/10.1515/ijmr-1974-650106>.
4. *Skolozdra R. V.* Stannides of rare earth-transition and transition metals // In: K. A. Gschneidner, L. Eyring (eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier. Amsterdam, 1997. Vol. 24. P. 399–517.
5. *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds* // Ed. by Villars P., Cenzual K. – Release 2019/2020, ASM International, Materials Park. 2019.
6. *Dwight A. E.* Crystal structure of  $\text{RENiSn}$  and  $\text{REPdSn}$  ( $RE$  = Rare earth) equiatomic compounds // *J. Less-Comm. Met.* 1983. Vol. 93. P. 411–413.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90195-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90195-9).
7. *Rossi D., Marazza R., Ferro R.* Ternary 1:1:1 alloys of nickel and palladium with tin and rare earths // *J. Less-Common Met.* 1985. Vol. 107. P. 99–104.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(85\)90245-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90245-0).
8. *Gupta S., Suresh K. G.* Review on magnetic and related properties of  $\text{RTX}$  compounds // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 618. P. 562–606.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.079>.
9. *Gondek Ł., Żukrowski 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.

10. Merlo F., Fornasini M.L., Cirafici S., Canepa F. Physical properties of GdNiIn // J. Alloys Compd. 1998. Vol. 26. P. L12–L13.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00541-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00541-0).
11. Canepa F., Napoletano M., Palenzona A., Merlo F., Cirafici S. Magnetocaloric properties of GdNiGa and GdNiIn intermetallic compounds // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. Vol. 32. P. 2721–2725. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/21/303>.
12. Lapolli 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. Physics. 2007. Vol. 101. P. 09D510-1-3.  
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2709421>.
13. Tyvanchuk Y. B., Kalychak Y. M., Gondek L., Rams M., Szytula A., Tomkowicz Z. Magnetic properties of RNi<sub>1-x</sub>In<sub>1+x</sub> (R= Gd–Er) compounds // J. Magn. Magn. Mater. 2004. Vol. 277. P. 368–378.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.11.018>.
14. Romaka V. V., Hlil E. K., Romaka L., Fruchart D., Horyn A. Electrical transport properties and electronic structure of RNiSn compounds (R = Y, Gd, Tb, Dy, and Lu) // Chem. Met. Alloys. 2008. Vol. 1. P. 298–302.
15. Andoh Y., Kurisu M., Kawano S., Oguro I. Magnetic properties and magnetic anisotropy of RNiSn (R = Gd, Ho and Er) single crystals // J. Magn. Magn. Mater. 1998. Vol. 177–181. P. 1063–1064.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)80008-5).
16. Oki A., Hori H., Nunomura N., Kurisu M. et al. Magnetoresistance and magnetization measurements in magnetically ordered GdNiSn // J. Magn. Magn. Mater. 1998. Vol. 177–181. P. 1089–1090. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)00958-X](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00958-X).
17. Lee-Hone N. R., Lemoine P., Ryan D. H., Vernière A., Malaman B. Magnetic structure of GdNiSn // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 113. P. 17E107–1–3.  
DOI: [10.1063/1.4793642](https://doi.org/10.1063/1.4793642).
18. Gorelenko Yu. K., Starodub P. K., Bruskov V. A., Skolozdra R. V. et al. Crystal structure, magnetic and electrical properties of the RNiGe i RCoGe (R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) compounds // Ukr. J. Phys. 1984. Vol. 29. P. 867–871 (in Ukrainian).
19. Kotsanidis P. A., Yakinthos J. K., Gamari H. Seale 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.
20. Romaka L. P., Romaka V. V., Stadnyk Yu. V., Krayovskyy V. Ya. et al. Investigation of structural, energy state and kinetic characteristics of RNiSb semiconductors (R = Gd, Lu) // Phys. Chem. Solid State. 2016. Vol. 17, No. 1. P. 37–42 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.17.1.37-42>.
21. Romaka V. V., Romaka L., Horyn A., Rogl P. et al. Peculiarities of thermoelectric half-Heusler phase formation in Gd–Ni–Sb and Lu–Ni–Sb ternary systems // J. Solid State Chem. 2016. Vol. 239. P. 145–152. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.04.029>.
22. Ardeleani O., Blanitai G., Filoti G., Palade P. Hydrogen storage in PrNiIn and related alloys // J. Phys. Conf. Ser. 2009. Vol. 182. P. 012045.
23. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
24. STOE WinXPOW, Version 1.2, STOE & CIE GmbH. Darmstadt, 2001.

25. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent Developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
26. *Petríček V., Dušek M., Palatinus L.* Crystallographic Computing System JANA 2006: General features // *Z. Kristallogr.* 2014. Vol. 229, No. 5. P. 345–352.
27. *Krypyakevych P. I., Markiv V. Ya., Mel'nyk E. V.* The crystal structure of the compounds  $\text{ZrNiAl}$ ,  $\text{ZrCuGa}$  and their analogue // *Dopov. AN URSR, Ser. A.* 1967. P. 750–753 (in Ukrainian).
28. *Brink Shoemaker C., Shoemaker D. P.* A ternary alloy with  $\text{PbCl}_2$ -type structure:  $\text{TiNiSi(E)}$  // *Acta Crystallogr.* 1965. Vol. 18. P. 900–905.  
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X65002189>.
29. *Zaremba V., Dzevenko M., Pöttgen R., Kalychak Ya.* Phase equilibrium in the  $\text{Gd-Ni-In}$  system at  $T = 870 \text{ K}$  // *Z. Naturforsch. B.* 2019. Vol. 74(7–8). P. 613–618.  
DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2019-0083>.
30. *Horiacha M., Zinko L., Nychporuk 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. Series Chem.* 2017. Iss. 58, Pt. 1. P. 77–85 (in Ukrainian).
31. *Horiacha M., Savchuk I., Nychporuk G., Serkiz R., Zaremba V.* The  $\text{YNiIn}_{1-x}\text{M}_x$  ( $M = \text{Al, Ga, Sb}$ ) systems // *Visnyk Lviv Univ. Series Chem.* 2018. Iss. 59, Pt. 1. P. 67–75. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.067>.
32. *Horiacha M., Halyatovskii B., Horiacha S., Nychporuk G., Pöttgen R., Zaremba V.* The  $\text{TbNiIn}_{1-x}\text{M}_x$  ( $M = \text{Al, Ge, Sb}$ ) systems // *Visnyk Lviv Univ. Series Chem.* 2020. Iss. 61, Pt. 1. P. 52–62 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6101.052>.
33. *Nychporuk G., Dominyuk N., Muts I., Zelinskiy A., Pöttgen R., Zaremba V.*  $\text{LaNiIn}_{1-x}\text{Sn}_x$  and  $\text{CeNiIn}_{1-x}\text{Sn}_x$  solid solutions at  $T = 870 \text{ K}$  // *Z. Naturforsch. B.* 2023. Vol. 78, No. 7–8. P. 427–433. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-2023-0036>.
34. *Chumalo N., Demchuk V., Nychporuk G., Zaremba V.* Investigation of the interaction of the components in  $\text{R}_2\text{T}_2\text{In}_{1-x}\text{M}_x$  ( $R = \text{La, Ce}$ ;  $T = \text{Ni, Cu}$ ;  $M = \text{Al, Sn}$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ) systems // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2010. Iss. 51. P. 24–30 (in Ukrainian).

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

**G. Nychporuk\*, M. Horiacha, Ya. Vilchynska, A. Zelinskiy, V. Zaremba**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: [halyna.nychporuk@lnu.edu.ua](mailto:halyna.nychporuk@lnu.edu.ua)*

Interaction between the components in the  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{M}_x$  ( $M = \text{Ge, Sn, Sb}$ ) systems were investigated in full concentration range at 870 K. The samples for the investigation were synthesized by arc-melting of pure metals with subsequent annealing at 870 K for a month. Phase analysis was carried out by X-ray powder diffraction (DRON 2.0M,  $\text{Fe K}\alpha$ -radiation, PANalytical X'Pert Pro,  $\text{Cu K}\alpha$ -radiation (INTiBS PAN, Wrocław)). The results of X-ray powder diffraction were confirmed by energy dispersive X-ray analysis (scanning electron microscope REMMA-102-02 and Tescan Vega 3 LMU).

Formations of two substitutional solid solutions were observed in the  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Ge}_x$  and  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Sn}_x$  systems, while the solubility of the fourth component in the initial compounds of equiatomic composition is not traceable in the  $\text{GdNiIn}_{1-x}\text{Sb}_x$  system. Solubility ranges for solid solutions were found and changes of unit cell parameters were calculated:  $\text{GdNiIn}_{1-0.7}\text{Ge}_{0.3}$  (ZrNiAl;  $P-62m$ ;  $a = 0.74526(5)–0.74369(7)$ ,  $c = 0.38364(3)–0.38376(4)$  nm;  $\text{GdNiGe}_{1-0.7}\text{In}_{0.3}$  (TiNiSi,  $Pnma$ ;  $a = 0.7009–0.022(2)$ ,  $b = 0.4280–0.4249(1)$ ,  $c = 0.7283–0.7309(2)$  nm);  $\text{GdNiIn}_{1.0-0.5}\text{Sn}_{0.5}$  (ZrNiAl;  $P-62m$ ;  $0.74526(5)–0.74455(7)$ ;  $c = 0.38364(3)–0.38313(4)$  nm) and  $\text{GdNiSn}_{1.0-0.8}\text{In}_{0.2}$  (TiNiSi;  $Pnma$ ;  $a = 0.72241(7)–0.72253(10)$ ;  $b = 0.44835(5)–0.44870(7)$ ;  $c = 0.76806(9)–0.76916(12)$  nm).

The results of partial substitution of In atoms by Sn atoms were confirmed by single crystal X-ray analysis (SuperNova Rigaku Oxford Diffraction, Mo  $K\alpha$ -radiation (TU Dresden)) and EDX data (Zeiss-EVO MA 15 (IFW Dresden)).  $\text{GdNiIn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$  phase crystallizes with ZrNiAl-type structure ( $P-62m$ ,  $hP9$ ,  $a = 0.74618(3)$ ,  $c = 0.38291(2)$  nm,  $V = 0.18464(1)$  nm<sup>3</sup>,  $R_1 = 0.0157$ ,  $wR_2 = 0.0362$ , 288  $F^2$  values, 16 variables).

**Keywords:** indium, solid solution, powder data, single crystal, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2024  
Прийнята до друку 21.01.2025