ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2026. Випуск 68. С. 22–31
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2026. Issue 68. P. 22–31

УДК 546.655’73’74’682: 548.734.384

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК НА ПЕРЕТИНІ Ce_2Ni_2In–Ce_2Co_2In

Ю. Тиванчук[1*], В. Бабіжецький[1], В. Сметана[2], А. Зелінський[1]

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

[2]*Орхуський університет, вул. Абогаде, 40, 8200 Орхус N, Данія*
**e-mail: yuriy.tyvanchuk@lnu.edu.ua*

Для дослідження ізотермічного перетину $Ce_2Ni_{2-x}Co_xIn$ ($0 \le x \le 2$) синтезовано п’ять полікристалічних зразків (x = 0,0; 0,5; 1,0; 1,5 і 2,0) шляхом дугового плавлення металів високої чистоти в атмосфері очищеного аргону з наступним відпалюванням за температури 870 K. Зразки досліджували методом рентгенівської дифракції порошку та монокристала, а також енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

Виявлено існування твердих розчинів заміщення на основі сполуки Ce_2Ni_2In ($Ce_2Ni_{2-x}Co_xIn$, $0 \le x \le 0{,}2$; структурний тип Mo_2FeB_2, *P*4/*mbm*, a = 7,523(1)–7,519(1), c = 3,715(1)–3,723(1) Å) та сполуки $Ce_{11}Ni_4In_9$ ($Ce_{11}Ni_{4-z}Co_zIn_9$, $0 \le z \le 1{,}7$; структурний тип $Nd_{11}Pd_4In_9$, *Cmmm*, a = 14,861(5)–14,839(4), b = 22,21(1)–22,167(6), c = 3,754(3)–3,764(1) Å). Оскільки Ce_2Co_2In є гіпотетичним складом, неперервний твердий розчин $Ce_2Ni_{2-x}Co_xIn$ не утворюється.

Заміна Ni на Co спричиняє невелике зменшення об’єму елементарної комірки та монотонну зміну параметрів комірки у твердих розчинах $Ce_2Ni_{2-x}Co_xIn$ ($0 \le x \le 0{,}2$) та $Ce_{11}Ni_{4-z}Co_zIn_9$ ($0 \le z \le 1{,}7$).

Ключові слова: інтерметалічна сполука, твердий розчин, кристалічна структура, церій, індій, перехідний елемент.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6801.022

1. Вступ

Ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Ce–Co–In та Ce–Ni–In було досліджено при 870 K у діапазоні концентрацій 0–33,3 ат. % Ce і при 670 K у діапазоні 33,3–100 ат. % Ce [1, 2]. У системі Ce–Co–In при 870 K виявлено лише дві тернарні сполуки: $CeCoIn_5$ (структурний тип $HoCoGa_5$, просторова група *P*4/*mmm*) і Ce_2CoIn_8 (СТ Ho_2CoGa_8, *P*4/*mmm*) [1, 3]. Сполуки $CeCoIn_5$ і Ce_2CoIn_8 відомі як важкоферміонні надпровідники за низьких температур, для Ce_2CoIn_8 критична температура становить $T_C \approx 0{,}4$ K [4], а критична температура $CeCoIn_5$ є однією з найвищих серед важкоферміонних сполук $T_C \approx 2{,}3$ K [5]. У системі Ce–Ni–In було виявлено 13 тернарних сполук: $CeNi_9In_2$ (СТ YNi_9In_2, *P*4/*mbm*), $CeNi_3In_6$ (СТ $LaNi_3In_6$, *Pmmn*), $CeNi_5In$ (СТ $CeNi_5Sn$, $P6_3/mmc$), $CeNi_4In$ (СТ $MgCu_4Sn$, *F*-43*m*), $CeNiIn_4$ (СТ $YNiAl_4$, *Cmcm*), $Ce_5Ni_6In_{11}$ (СТ $Pr_5Ni_6In_{11}$, *Cmmm*), $CeNiIn_2$ (СТ $PrNiIn_2$, *Cmcm*), CeNiIn (СТ ZrNiAl, *P*-62*m*), $CeNi_{0,3\text{-}0,2}In_{1,7\text{-}1,8}$ (СТ AlB_2, *P*6/*mmm*), Ce_2Ni_2In (СТ Mo_2FeB_2, *P*4/*mbm*), $Ce_{11}Ni_4In_9$ (СТ $Nd_{11}Pd_4In_9$, *Cmmm*), ~Ce_5NiIn_3 та $Ce_4Ni_7In_8$ [1, 6, 7],

© Тиванчук Ю., Бабіжецький В., Сметана В. та ін., 2026

які мають різноманітні кристалічні структури та фізичні властивості [8–10]. З'ясовано, що сполука $Ce_4Ni_7In_8$ (СТ $Ce_4Ni_7In_8$, *Cmmm*) існує вище 870 K [11].

Система Ce–Co–In є особливою тим, що решта відомих систем *R*–Co–In (*R* – рідкісноземельний метал), а також системи за участю споріднених *p*-елементів Ce–Co–*X* (*X* = Al, Ga, Sn) є значно багатшими на тернарні фази [1, 11].

У сполуках з рідкісноземельними металами, де електронні 4*f* рівні відносно близькі до рівня Фермі, часто виникають незвичайні фізичні властивості. Більшість з них визначаються взаємодією *d-f* електронів. Серед таких властивостей є проміжні та змішані валентні стани, які часто проявляються як валентні флуктуації для йонів церію [10]. Дослідження фізичних властивостей сполук церію з такої точки зору є перспективними і становлять значний інтерес. Для дослідження заміщення нікелю кобальтом та структурних характеристик твердого розчину було обрано фазу Ce_2Ni_2In, оскільки структурний тип Mo_2FeB_2 є широко поширений в тернарних індидах і проявляє значну толерантність до заміни перехідного металу [8, 12].

2. Матеріали та методика експерименту

Для дослідження ізотермічного перетину Ce_2Ni_2In–Ce_2Co_2In синтезовано п'ять полікристалічних зразків складу $Ce_2Ni_{2-x}Co_xIn$ (x = 0,0; 0,5; 1,0; 1,5 і 2,0). Зразки готували шляхом сплавлення шихти із компактних металів високої чистоти – церію (99,98 мас. % Ce), кобальту (99,99 мас. % Co), нікелю (99,99 мас. % Ni) та індію (99,99 мас. % In) в електродуговій печі на мідному поді з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Для гомогенізації сплавів їх запаювали під вакуумом у кварцових ампулах і відпалювали за температури 870 K протягом місяця з подальшим гартуванням ампул у холодній воді. Фазовий аналіз сплавів проводили за масивами рентгенівських дифракційних даних, одержаних за допомогою порошкових дифрактометрів ДРОН-2.0М (Fe K_α- випромінювання) та STOE STADI P (Ag $K_{\alpha1}$- випромінювання). Для фазового аналізу зібраних даних та уточнення кристалічної структури методом Рітвельда було застосовано програмний пакет FullProf [13].

Поліровані поверхні зразків досліджували методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) з використанням растрового електронного мікроскопа TESCAN VEGA 3 LMU з детектором Oxford Si-detector X-Max^{N}20. Точність вимірювань ЕДРС аналізу становить 1 ат. % визначуваного елемента.

Для визначення кристалічної структури на основі даних рентгенівської дифракції монокристала з подрібненого зразка номінального складу $Ce_{40}Ni_{30}Co_{10}In_{20}$ (склад у ат. %) було відібрано невеликі монокристали нерегулярної форми. Набір експериментальних даних був зібраний за кімнатної температури за допомогою дифрактометра Bruker D8 Venture (Bruker, Madison, WI, монохроматичне Mo K_α-випромінювання). Структурну модель уточнено за допомогою програми SHELXL [14] з анізотропними параметрами зміщення для всіх атомів. Оскільки різниця між кобальтом та нікелем становить лише один електрон, ці елементи важко розрізнити методом рентгенівської дифракції, тому їхній вміст під час дослідження фіксували згідно з даними ЕДРС (M = 0,9 Ni + 0,1 Co, склад сполуки $Ce_2Ni_{1,8}Co_{0,2}In$).

3. Результати досліджень та їх обговорення

Результати мікроструктурного аналізу, спектроскопії ЕДРС, а також рентгенівського фазового аналізу зразків, відпалених за температури 870 K, подано на рис. 1 і в табл. 1, відповідно. Виявлено існування твердих розчинів заміщення обмеженої протяжності на основі тернарних сполук Ce_2Ni_2In (тип Mo_2FeB_2, *P*4/*mbm*) [12] та $Ce_{11}Ni_4In_9$ (тип $Nd_{11}Pd_4In_9$, *Cmmm*) [7]. Вміст кобальту у першому твердому розчині досягає складу $Ce_2Ni_{2-x}Co_xIn$ ($0 \le x \le 0{,}2$; тип Mo_2FeB_2, *P*4/*mbm*, a = 7,523(1)–7,519(1), c = 3,715(1)–3,723(1) Å, а його кристалічну структуру досліджено методом рентгенівської дифракції порошку та монокристала (табл. 1–3). За результатами ЕДРС у зразку $Ce_2NiCoIn$ помічено фазу із значно більшим вмістом кобальту ($Ce_2Ni_{1,1}Co_{0,9}In$), однак її не було підверджено рентгенівським фазовим аналізом, очевидно, вміст цієї фази є за межами визначення методу дослідження. Оскільки склад 'Ce_2Co_2In' є гіпотетичним і сполуки такого складу не існує, безперервних твердих розчинів Ce_2Ni_2In–Ce_2Co_2In не виявлено. У зразку Ce_2Co_2In рентгенофазовим аналізом виявлено $CeCo_2$ (тип $MgCu_2$, *Fd*-3*m*) і металічний індій (власний тип, *Fmmm*, утворюється за гідролізу бінарних фаз системи Ce–In).

Вміст кобальту у другому твердому розчині досягає складу $Ce_{11}Ni_{4-z}Co_zIn_9$ ($0 \le z \le 1{,}7$; СТ $Nd_{11}Pd_4In_9$, *Cmmm*, a = 14,861(5)–14,839(4), b = 22,21(1)– 22,167(6), c = 3,754(3)–3,764(1) Å). Поряд із цими основними фазами у зразках виявлено невеликі домішки CeNiIn (ZrNiAl, *P*-62*m*), а також $CeNi_{0,7}Co_{1,2}In_{0,1}$, $CeNi_{0,5}Co_{1,5}$ та $CeNi_{0,2}Co_{1,8}$ зі структурою типу $MgCu_2$ (або тернарного $MgCu_4Sn$, *F*-43*m*), параметри елементарних комірок яких узгоджуються з результатами праць [2, 15].

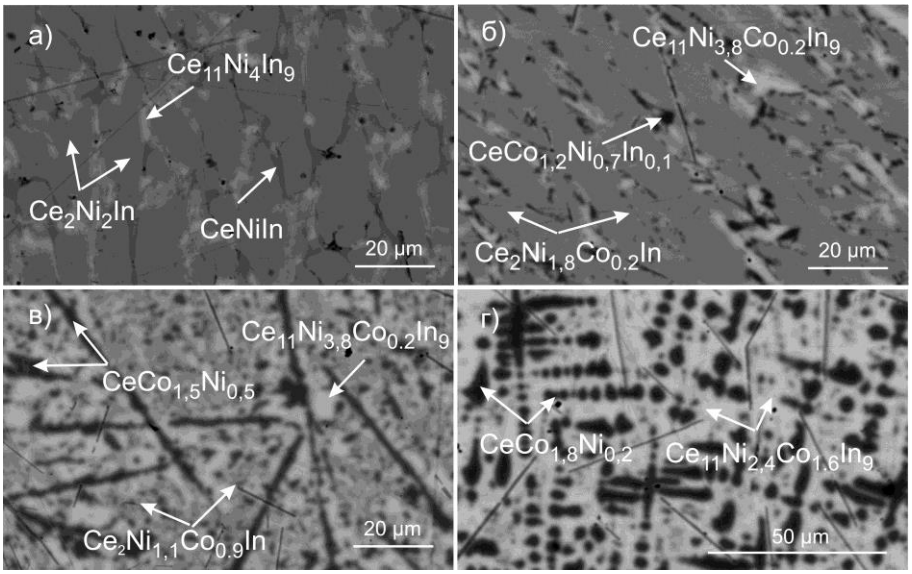


Рис. 1. Фотографії поверхонь шліфів для зразків $Ce_2Ni_{2-x}Co_xIn$:
а) x = 0,0; *б*) x = 0,5; *в*) x = 1,0; *г*) x = 1,5
Fig. 1. Back-scattered electron images of polished samples $Ce_2Ni_{2-x}Co_xIn$:
а) x = 0,0; *б*) x = 0,5; *в*) x = 1,0; *г*) x = 1,5

Проєкцію елементарної комірки сполуки $Ce_2Ni_{1,8}Co_{0,2}In$ на площину *xy* подано на рис. 2. Координаційними многогранниками для атомів церію є пентагональні призми з сімома додатковими атомами на всіх гранях (КЧ = 17), для статистичної суміші Ni/Co (*M*) – тригональні призми з трьома додатковими атомами (КЧ = 9), а атоми індію мають координаційні многогранники у вигляді тетрагексаедрів (КЧ = 14). Міжатомні віддалі, а також скорочення міжатомних віддалей (Δ) стосовно суми відповідних атомних радіусів [16] подано у табл. 4. Максимальні значення Δ простежуються для віддалей Ce–*M* і Ce–In, що є гарним свідченням очевидного зменшення радіуса йона церію через сильну 4*f*-гібридизацію.

Таблиця 1

Фазовий аналіз, хімічний склад і параметри комірок складових фаз, наявних у досліджуваних зразках, уточнено на основі даних рентгенівської порошкової дифракції та енергодисперсійного рентгенівського аналізу (ЕДРС)

Table 1

Phase analysis, chemical composition and cell parameters of constituent phases present in the investigated samples, as refined from powder XRD and EDX data

Номінальний склад зразка	Склад фази за ЕДРС	Фазовий склад зразка	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	Вміст, мас. %
Ce_2Ni_2In	$Ce_{40}Ni_{40}In_{20}$	Ce_2Ni_2In	7,523(1)		3,715(1)	72
	$Ce_{35}Ni_{34}In_{31}$	CeNiIn	7,510(3)		3,966(2)	12
	$Ce_{44}Ni_{23}In_{33}$	$Ce_{11}Ni_4In_9$	14,861(5)	22,21(1)	3,754(3)	16
$Ce_2Ni_{1,5}Co_{0,5}In$	$Ce_{40}Ni_{36}Co_4In_{20}$	$Ce_2Ni_{1,8}Co_{0,2}In$	7,519(1)		3,723(1)	44
	$Ce_{45}Ni_{17}Co_3In_{34}$	$Ce_{11}Ni_{3,8}Co_{0,2}In_9$	14,85(1)	22,24(2)	3,756(2)	33
	$Ce_{32}Ni_{24}Co_{39}In_5$	$CeCo_{1,2}Ni_{0,7}In_{0,1}$	7,115(1)			17
		CeNiIn	7,507(4)		3,961(3)	6
$Ce_2NiCoIn$	$Ce_{46}Ni_{16}Co_3In_{36}$	$Ce_{11}Ni_{3,8}Co_{0,2}In_9$	14,834(4)	22,188(8)	3,7618(7)	72
	$Ce_{31}Ni_{17}Co_{50}In_2$	$CeCo_{1,5}Ni_{0,5}$	7,1474(8)			23
		CeNiIn	7,505(4)		3,966(2)	5
	$Ce_{41}Ni_{16}Co_{19}In_{24}$					
$Ce_2Ni_{0,5}Co_{1,5}In$	$Ce_{46}Ni_{12}Co_7In_{36}$	$Ce_{11}Ni_{2,4}Co_{1,6}In_9$	14,839(4)	22,167(6)	3,764(1)	71
	$Ce_{31}Ni_6Co_{60}In_2$	$CeCo_{1,8}Ni_{0,2}$	7,150(1)			29
Ce_2Co_2In		$CeCo_2$	7,1637(6)			85
		In	3,252(1)		4,948(2)	15

Таблиця 2

Результати уточнення кристалічної структури фази $Ce_2Ni_{1,8}Co_{0,2}In$

Table 2

Crystal data and structure refinement for the $Ce_2Ni_{1.8}Co_{0.2}In$ phase

Склад сполуки	$Ce_2Ni_{1,8}Co_{0,2}In$
Структурний тип	Mo_2FeB_2
ПГ	*P*4/*mbm* (№ 127)
Параметри елементарної комірки, Å	*a* = 7,540(2)
	c = 3,726(2)
Об'єм елементарної комірки *V*, Å^3	211,8(1)
Z	2
Густина D_X, г/см$^{-3}$	8,04
Коефіцієнт абсорбції μ, мм$^{-1}$	33,86
F(000), *e*	438
Колір кристала	сріблястий
Розміри кристала, мм	0,12×0,05×0,05
Інтервал θ, °	3,82–31,43
Інтервал *h*, *k*, *l*	–7<=*h*<=10,
	–10<=*k*<=10,
	–3<=*l*<=5
Загальна кількість відбить	877
Кількість незалежних відбить	210 [R_{int} = 0,0312]
Дані/параметри	210/11
Фактор добротності F^2	1,145
Фактори достовірності [$I>2\sigma(I)$]:	R1 = 0,0338, wR2 = 0,0880
Фактори достовірності (всі дані)	R1 = 0,0485, wR2 = 0,0930
Різницева електронна густина:	3,128/–2,492
$\Delta\rho_{max}$, e Å^{-3}/$\Delta\rho_{min}$, e Å^{-3}	

Таблиця 3

Уточнені координати та параметри теплового зміщення атомів у структурі фази $Ce_2Ni_{1,8}Co_{0,2}In$

Table 3

Atomic coordinates and thermal displacement parameters for the $Ce_2Ni_{1.8}Co_{0.2}In$ phase

Атом	ПСТ	*x/a*	*y/b*	*z/c*	U_{eq}, Å^2
Ce	4*h*	0,1746(1)	1/2+*x*	1/2	0,0117(3)
*M**	4*g*	0,3769(3)	1/2+*x*	0	0,0164(6)
In	2*a*	0	0	0	0,0138(5)

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}
Ce	0,0126(4)	0,0126(4)	0,0099(4)	0,0007(4)
*M**	0,0162(9)	0,0162(9)	0,0167(12)	–0,0008(10)
In	0,0124(6)	0,0124(6)	0,0166(8)	0,00000

* *M* = 0,1 Co + 0,9 Ni; $U_{23} = U_{13} = 0$.

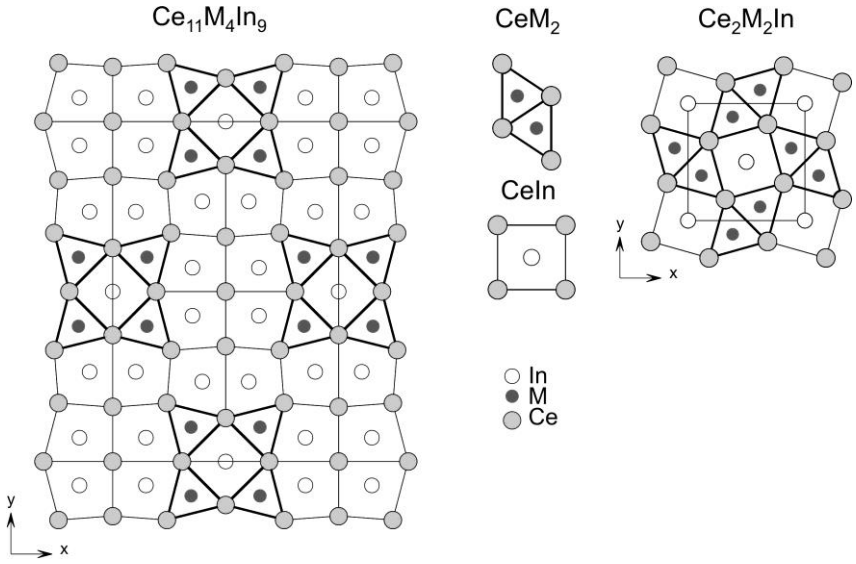


Рис. 2. Проєкції елементарних комірок сполук Ce_2M_2In (Mo_2FeB_2) і $Ce_{11}M_4In_9$ ($Nd_{11}Pd_4In_9$) на площину *xy*
Fig. 2. Projections of elementary cells of compounds Ce_2M_2In (Mo_2FeB_2) and $Ce_{11}M_4In_9$ ($Nd_{11}Pd_4In_9$) onto the *xy* plane

Таблиця 4

Міжатомні відстані (δ, Å), величина Δ (Δ = 100(δ–Σr)/Σr, де Σr – сума відповідних атомних радіусів) [16] та координаційні числа (КЧ) атомів у кристалічній структурі $Ce_2Ni_{1,8}Co_{0,2}In$

Table 4

Interatomic distances (δ, Å), Δ values (Δ = 100(δ–Σr)/Σr, where Σr – is the sum of the respective atomic radii [16] and atomic coordination numbers (CN) for $Ce_2Ni_{1.8}Co_{0.2}In$

Атом			δ (Å)	Δ (%)
Ce	2x	*M*	2,850(2)	–7,22
	4x	*M*	2,943(2)	–4,20
КЧ = 17	4x	In	3,350(1)	–2,93
	1x	Ce	3,724(1)	2,03
	2x	Ce	3,726(2)	2,07
	4x	Ce	3,938(2)	7,88
M	1x	*M*	2,625(3)	5,29
	2x	Ce	2,850(2)	–7,22
КЧ = 9	4x	Ce	2,943(2)	–4,20
	2x	In	2,990(2)	4,07
In	4x	*M*	2,990(2)	4,07
	8x	Ce	3,350(1)	–2,93
КЧ = 14	2x	In	3,726(2)	14,56

Структури сполук Ce_2M_2In і $Ce_{11}M_4In_9$ належать до однієї гомологічної серії, сформованої комбінацією фрагментів типів AlB_2 і CsCl, яку можна описати загальною формулою $R_{m+n}M_{2n}X_m$, де число n відповідає кількості фрагментів RM_2 (тип AlB_2) і m – фрагментів RIn (тип CsCl). Для структури Mo_2FeB_2 співвідношення m:n = 2:2, а для $Nd_{11}Pd_4In_9$ – m:n = 9:2 [7]. Варто зауважити, що на ізотермічному перерізі системи Ce–Ni–In [2] сполуки Ce_2Ni_2In і $Ce_{11}Ni_4In_9$ розташовані на прямій, що сполучає бінарні фази $CeNi_2$ і $Ce_{1+x}In$.

Заміна Ni на Co спричиняє невелике зменшення об’єму елементарної комірки та зміну параметрів комірки в твердих розчинах $Ce_2Ni_{2-x}Co_xIn$ ($0 \le x \le 0{,}2$) та $Ce_{11}Ni_{4-z}Co_zIn_9$ ($0 \le z \le 1{,}7$).

Подібна тенденція поведінки твердих розчинів заміщення простежується і в споріднених інтерметалічних системах, зокрема: $CeCo_{1-x}Ni_xAl_4$ [17–18], $CeCo_{2-x}Ni_xAl_8$ [19], $AlCeCo_2Ni_2$ [20], $Ce_2(Co_{1-x}Ni_x)_7B_3$ [21] та у карбідах типу $CeNi_{1-x}Co_xC_2$ [22]. Так, у вихідній сполуці $CeNiC_2$ реалізується антиферомагнітне впорядкування з характерною взаємодією між локалізованими 4*f*-станами Ce та *d*-електронною підсистемою Ni. Введення кобальту призводить до суттєвих змін електронної структури: зменшується внесок *d*-електронів Ni, змінюється ступінь гібридизації 4*f*-*d*. Як наслідок, у твердому розчині $CeNi_{1-x}Co_xC_2$ простежується монотонне зниження температури Нееля з ростом вмісту Co та поступове пригнічення магнітного впорядкування, що свідчить про ослаблення RKKY-взаємодії. У граничному випадку, за високої концентрації Co, для сполук типу $CeCoC_2$ зазначено появу сильно корельованих електронних станів, включно з поведінкою, характерною для систем із формуванням Кондо-ґратки. Така зміна властивостей у $CeNi_{1-x}Co_xC_2$ показує, що навіть відносно незначна заміна Ni → Co здатна суттєво змінювати баланс між локалізованими 4*f*-станами та делокалізованими *d*-електронами, що визначає як магнітну, так і електронну структуру. Аналогічна поведінка очікувана у багатьох інтерметалідах рідкісноземельних елементів, де Ni/Co-заміщення є чутливим інструментом для регулювання електронної підсистеми та структурних параметрів.

У подальших кроках на основі нашого дослідження заплановано одержання чистих зразків знайдених твердих розчинів та дослідження їхніх фізичних властивостей.

4. Висновки

1. На перетині $Ce_2Ni_{2-x}Co_xIn$ ($0 \le x \le 2$) виявлено існування твердих розчинів заміщення на основі сполук Ce_2Ni_2In ($Ce_2Ni_{2-x}Co_xIn$ ($0 \le x \le 0{,}2$; СТ Mo_2FeB_2, *P*4/*mbm*) та $Ce_{11}Ni_4In_9$ ($Ce_{11}Ni_{4-z}Co_zIn_9$ ($0 \le z \le 1{,}7$; СТ $Nd_{11}Pd_4In_9$, *Cmmm*).

2. За температури дослідження фази гіпотетичного складу ‘Ce_2Co_2In’ і неперервного твердого розчину $Ce_2Ni_{2-x}Co_xIn$ не виявлено.

3. Заміна Ni на Co спричиняє невелике зменшення об’єму елементарної комірки та монотонну зміну параметрів комірки в твердих розчинах $Ce_2Ni_{2-x}Co_xIn$ ($0 \le x \le 0{,}2$): a = 7,523(1)–7,519(1), c = 3,715(1)–3,723(1) Å та $Ce_{11}Ni_{4-z}Co_zIn_9$ ($0 \le z \le 1{,}7$): a = 14,861(5)–14,839(4), b = 22,21(1)–22,167(6), c = 3,754(3)–3,764(1) Å).

4. Аналіз міжатомних віддалей у структурі показав, що максимальні значення скорочення Δ простежуються для атомів церію, що свідчить про те, що радіус йона церію зменшений через сильну 4*f*-гібридизацію.

5. Проведено порівняльний аналіз для твердого розчину $Ce_2Ni_{2-x}Co_xIn$ ($0 \le x \le 0{,}2$) та твердого розчину $CeNi_{1-x}Co_xC_2$, у якому проходить заміна Ni на Co.

5. Подяка

Автори цієї статті вдячні за фінансову підтримку дослідження: Grant No SFI-PD-Ukraine-00014574, The Simons Foundation International, Ltd.

---

1. *Kalychak Ya. M.* The Ce–Co–In system // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 1999. Iss. 38. P. 70–73 (in Ukrainian).
2. *Kalychak Ya. M.* Interaction of components in the Ce–Ni–In system // Ukr. Chem. Jorn. 1998. Vol. 64, No. 7. P. 15–20 (in Ukrainian).
3. *Kalychak Y. M., Zaremba V. I., Baranyak V. M., Bruskov V. A., Zavalii P. Y.* Crystalline structures of compounds $RCoIn_5$ (R= Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y) and R_2CoIn_8 (R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Y) // Izv. Akad. Nauk SSSR, Met. 1989. Vol. 1. P. 209–210.
4. *Chen G., Ohara S., Hedo M., Uwatoko Y., Sakamoto I.* Transport properties of the heavy-fermion superconductor Ce_2CoIn_8 // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. Vol. 15. P. S2175. DOI: https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/28/346
5. *Petrovic C., Pagliuso P. G., Hundley M. F., Movshovich R., Sarrao J. L., Thompson J. D., Fisk Z., Monthoux P.* Heavy-fermion superconductivity in $CeCoIn_5$ at 2.3 K // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. Vol. 13. P. L337. DOI: https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/17/103
6. *Zaremba V. I., Kalychak Y. M., Tyvanchuk Y. B., Hoffmann R. D., Möller M. H., Pöttgen R.* Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of $CeNiIn_2$ // Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci. 2002. Vol. 57. P. 791–797.
7. *Pustovoychenko M. M., Tyvanchuk Y. B., Hayduk I. M., Kalychak Y. M.* Crystal structure of the $RE_{11}Ni_4In_9$ compounds (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb and Y) // Intermetallics. 2010. Vol. 18. P. 929–932. DOI: https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.01.003
8. *Kaczorowski D., Rogl P., Hiebl K.* Magnetic behavior in a series of cerium ternary intermetallics: Ce_2T_2In (T = Ni, Cu, Rh, Pd, Pt and Au) // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1996. Vol. 54. P. 9891–9902. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.9891
9. *Szytula A., Baran S., Penc B.* et al. Magnetic, thermal and electronic properties of $Ce_{11}Ni_4In_9$ and $CeNi_9In_2$ // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 589. P. 622–627. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.012
10. *Szytula A., Penc B., Gondek L.* Magnetic Properties and Electronic Structure of CeTIn (T = Ni, Cu, Pd, Au) Compounds // Acta Physica Polonica A. 2007. Vol. 111(4). P. 475–486. DOI: https://doi.org/10.12693/APhysPolA.111.475
11. *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
12. *Kalychak Y. M., Baranyak V. M., Zavalii P. Y., Bruskov V. A., Sysa L. V., Dmytrakh O. V.* Crystal structure of the compounds R_2Ni_2In, $R_2Ni_{2-x}In$ and R_2Cu_2In (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y) // Inorg. Mater. 1990. Vol. 26. P. 74–76.

13. *Rodriguez–Carvajal J.* Recent developments of the program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
14. *Sheldrick G. M.* A short history of SHELX // Acta Crystallogr. 2008. Vol. A64. P. 112–122.
15. *Oliveira J. M. D. C. B., Harris I. R.* Valency compensation in the Laves system, $Ce(Co_{1-x}Ni_x)_2$ // J. Mater. Sci. 1983. Vol. 18. P. 3649–3660. DOI: https://doi.org/10.1007/BF00540737
16. *Emsley J.* The Elements, 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1991. 291p.
17. *Poduska K. M., DiSalvo F. J., Petricek V.* Structural and thermopower studies of $CeNiAl_4$- and $CeNiIn_4$-related compounds // J. Alloys Compd. 2000. Vol. 308. P. 64–70. DOI: https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00796-9
18. *Dhar S. K., Rama B., Ramakrishnan S.* $CeCoAl_4$ – an incommensurate antiferromagnet // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. P. 4284–428. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.4284
19. *Treadwell L. R. J., Watkins-Curry P., McAlpin J. D., Rebar D. J., Hebert J. K., DiTusa J. F., Chan J. Y.* Investigation of Mn, Fe, and Ni incorporation in $CeCo_2Al_8$ // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. P. 963-968. DOI: https://doi.org/10.1021/ic502356t
20. *Liang L., Jia C., Li D., Zeng L., Mo R. C.* Powder diffraction data of the $AlCeCo_2Ni_2$ quaternary compound // Powder Diffr. 2016. Vol. 31. P. 240–241. DOI: https://doi.org/10.1017/S0885715616000300
21. *Saito Y., Ido H., Yoshida H., Sakon T., Motokawa M.* Quasi-two-dimensional anititerromagnetic order in $Ce_2(Co_{1-x}Ni_x)_7B_3$ compounds // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97, Iss. 10. Art. 10M520. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1856274
22. *Michor H., Schumer A., Hembara M., Kotur B., Levytskyy V., Babizhetskyy V.* The Quasi-Binary System $CeCoC_2$–$CeNiC_2$: crystal structure and physical properties // Solid State Phenom. 2019. Vol. 289. P. 114–119. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.289.114

PHASE EQUILIBRIA AND CRYSTAL STRUCTURE OF COMPOUNDS AT THE Ce_2Ni_2In–Ce_2Co_2In SECTION

Yu. Tyvanchuk[1*], V. Babizhetskyy[1], V. Smetana[2], A. Zelinskiy[1]

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

[2]*Aarhus University,*
Åbogade Str., 40, 8200 Aarhus N, Denmark
**e-mail: yuriy.tyvanchuk@lnu.edu.ua*

Isothermal sections of phase diagrams of the Ce–{Co, Ni}–In ternary systems were reported at 870 K in the region of 0–33.3 at. % Ce and at 670 K in the region of 33.3–100 at. % Ce [1, 2]. Only two ternary compounds were found in the Ce–Co–In system: $CeCoIn_5$ and Ce_2CoIn_8 [1]. Both are known as heavy-fermion superconductors. In contrast to the cobalt system, 13 ternary compounds,

which have a variety of crystal structures and physical properties, were found in the Ce–Ni–In system [2–4]. Phase Ce_2Ni_2In (Mo_2FeB_2 structure type, *P4/mbm*) was chosen to study the substitution of nickel by cobalt.

Within the $Ce_2Ni_{2-x}Co_xIn$ ($0 \le x \le 2$) section five polycrystalline samples (x = 0.0; 0.5; 1.0; 1.5 and 2.0) were synthesized by arc melting of high-purity metals under an argon atmosphere. All samples were annealed in evacuated quartz tubes at 870 K for a month. The samples were examined by X-ray powder diffraction (STOE STADI P, Ag$K_{\alpha 1}$ radiation) and energy-dispersive X-ray spectroscopy with the use of a scanning electron microscope TESCAN VEGA 3 LMU with an Oxford Instruments Aztec ONE detector X-Max^{N}20. The FullProf program package was applied for Rietveld analysis of the collected data sets.

The existence of a solid solution of substitution $Ce_2Ni_{2-x}Co_xIn$ (structure type Mo_2FeB_2, *P4/mbm*) based on the ternary Ce_2Ni_2In has been established and its crystal structure has been studied by X-ray powder and single crystal diffraction and EDX spectroscopy. Since 'Ce_2Co_2In' is hypothetical composition, no continuous solid solutions were observed. The content of cobalt reaches composition $Ce_2Ni_{2-x}Co_xIn$ ($0 \le x \le 0.2$; Mo_2FeB_2, *P4/mbm* a = 7.523(1)–7.519(1), c = 3.715(1)–3.723(1) Å) and a second solid solution $Ce_{11}Ni_{4-z}Co_zIn_9$ ($0 \le z \le 1.7$; structure type $Nd_{11}Pd_4In_9$, *Cmmm*, a = 14.861(5)–14.839(4), b = 22.21(1)–22.167(6), c = 3.754(3)–3.764(1) Å).

The substitution of Ni by Co causes a small decrease in the unit cell volume and a variation of the cell parameters in the $Ce_2Ni_{2-x}Co_xIn$ ($0 \le x \le 0.2$) and $Ce_{11}Ni_{4-z}Co_zIn_9$ ($0 \le z \le 1.7$) solids solutions.

Keywords: Intermetallic compound, Solid solution, Crystal structure, Cerium, Indium, Transition element.

Отримано 17.11.2025;
в остаточному вигляді – 14.01.2026;
прийнято до друку –12.02.2026;
оприлюднено онлайн − 06.11.2026.