

УДК 546.3-663.730.682

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2025.78.194>

**Галина НИЧИПОРУК, Давид ДИМИТРИАДІ, Василь ЗАРЕМБА,
Олег ДЕЛЕНКО, Ярослав КАЛИЧАК**

СИСТЕМА Tb–Co–In: ФАЗОВІ РІВНОВАГИ І КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК

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

Методами X -променевого фазового i , частково, мікроструктурного аналізів та енергодисперсійної X -променевої спектроскопії досліджено фазові рівноваги та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Tb – Co – In у повному концентраційному інтервалі за температури 870 К. У системі визначено розчинність індію вздовж ізоконцентратів кобальту у сполуці $TbCo_3$ (до 5 ат. %) та підтверджено існування восьми тернарних сполук: $TbCoIn_5$ (CT $HoCoGas$), Tb_2CoIn_8 (CT Ho_2CoGas), $TbCo_2In$ (CT $PrCo_2Ga$), $Tb_{10}Co_3In_{10}$ (CT $Tb_{10}Co_3In_{10}$), $Tb_{11}Co_4In_9$ (CT $Nd_{11}Pd_1In_9$), $Tb_{23}Co_{6,7}In_{20,3}$ (CT $Er_{23}Co_{6,7}In_{20,3}$), $Tb_6Co_{2,14}In_{0,86}$ (CT Ho_6Co_2Ga), $Tb_{14}Co_3In_3$ (CT $Lu_{14}Co_3In_3$). Методом порошку уточнено кристалічну структуру сполуки $Tb_{26}Co_6In_{11}$ (структурний тип $Sm_{26}Co_{11}Ga_6$, просторова група $P4/mmb$, $tP86$, $a = 11,893(6)$; $c = 15,824(8)$ Å, $R_{wp} = 0,0552$). Кристалічна структура нових сполук приблизного складу $TbCo_4In$ і $Tb_5Co_3In_2$ невідома.

Ключові слова: індій, кобальт, тербій, потрійна система, ізотермічний переріз, тернарна сполука.

Вступ

Потрійні системи рідкісноземельних металів з переходними металами тріади заліза та індієм вирізняються складним характером взаємодії компонентів і багаті на інтерметалічні сполуки. Тернарні сполуки $R_xT_yIn_z$ (R – рідкісноземельний метал, T – переходний метал) характеризуються різноманітністю складу, різною складністю кристалічної структури, цікавими фізичними властивостями. Наприклад сполуки кобальту є перспективними магнітними матеріалами [1, 2], сполуки $CeCoIn_5$ і Ce_2CoIn_8 – унікальними об'єктами фундаментальної фізики [3, 4]. Цілеспрямований пошук нових багатокомпонентних сполук, а відтак нових матеріалів, передбачений через дослідження діаграм стану відповідних систем або їхніх ізотермічних перерізів. У цьому відношенні перспективними є системи РЗМ– Co – In , які однак вивчені значно менше, ніж системи нікелю [5–14] та міді [15]. Попередній огляд сполук систем РЗМ– Co – In наведений у [15, 16]. Ізотермічні перерізи діаграм стану побудовані для систем із Sc [17], Ce [18], частково Pr [19] та Er [20]. Продовжуючи систематичні дослідження взаємодії компонентів у системах РЗМ– Co – In , у цій

праці представлено діаграму фазових рівноваг системи Tb–Co–In за температури 870 К у повному концентраційному інтервалі та відомості про існування в системі сполук TbCoIn₅ [15, 16], Tb₂CoIn₈ [15, 16], TbCo₂In [15, 16, 21], Tb₁₀Co₃In₁₀ [22], Tb₁₁Co₄In₉ [2, 23], Tb₂₃Co_{6,7}In_{20,3} [24], Tb₆Co_{2,14}In_{0,86} [25] і Tb₁₄Co₃In₃ [26]. Для подвійних систем Co–In [27, 28], Tb–Co [29–33] і Tb–In [34–38], які обмежують досліджувану потрійну, побудовано діаграми стану та досліджено кристалічні структури сполук.

У час написання цього рукопису опублікована праця “Tb–Co–In system at 870 K and magnetic ordering of Tb₂CoIn₈, Tb₂₃Co₇In₂₀, Tb₂₆Co₅In₁₂ and Tb₆Co₂In” [39].

Матеріали та методика експерименту

Для дослідження взаємодії компонентів у системі Tb–Co–In виготовлено понад 60 подвійних і потрійних сплавів. Зразки масою близько 1 г синтезували електродуговим сплавленням шихти з компактних металів (тербій зі вмістом 0,999 мас. частки Tb; кобальт – 0,9992 мас. частки Co, індій – 0,9999 мас. частки In) у відповідних масових співвідношеннях в атмосфері очищеного аргону (гетер – губчастий титан). Для забезпечення гомогенізації сплави переплавляли двічі. Втрати під час плавлення не перевищували 1 мас. %, тому склад сплавів приймали таким, що дорівнює складу шихти. Одержані зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах за 870 К упродовж двох місяців з наступним загартуванням у холодну воду без попереднього розбивання ампул. Сплави, як літи, так і відпалені, стійкі до дії навколошнього середовища протягом тривалого часу. Винятком є сплави зі вмістом від ~ 0,30 до ~ 0,50 ат. часток Tb та ~ до 0,15 ат. часток Co, які упродовж кількох тижнів руйнуються з утворенням аморфних фаз та кристалічного індію.

Фазовий аналіз виконували за рентгенограмами, отриманими в камерах Дебая–Шеррера (Cr *K*-випромінювання) та на порошковому дифрактометрі (ДРОН-2.0, Fe *Ka*-випромінювання) шляхом їхнього порівняння з порошковограмами відомих бінарних та тернарних сполук і чистих компонентів. Теоретичні рентгенограми отримували за допомогою програм Powder Cell [40] і STOE WinXPOW [41]. Для детальнішого вивчення кристалічної структури (програма FullProf [42]) використовували масиви експериментальних даних, отриманих на дифрактометрі STOE STADI P (Cu *Ka*₁-випромінювання). Аналіз мікроструктур поверхонь окремих зразків та якісний і кількісний аналіз проводили на сканувальному електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU, оснащенному детектором Oxford Instruments SDD X-Max^{N20}.

Результати досліджень та обговорення

За результатами Х-променевого фазового та, частково, мікроструктурного й локального енергодисперсійного Х-променевого аналізів підтверджено існування бінарних сполук у подвійних системах, які оточують досліджувану нами потрійну систему Tb–Co–In: Tb₂In (CT Ni₂In), Tb₅In₃ (CT Mn₅Si₃), TbIn (CT CsCl), Tb₂In₅ (CT Pu₃Pd₅), TbIn₃ (CT AuCu₃); Tb₃Co (CT Fe₃C), Tb₁₂Co₇ (CT Tb₁₂Co₇), Tb₆Co_{4,5} (CT Ho₆Cu_{4,5}), TbCo₂ (CT MgCu₂), TbCo₃ (CT PuNi₃), Tb₂Co₇ (CT Ce₂Ni₇), TbCo₅ (CT CaCu₅); Tb₂Co₁₇ (CT Th₂Zn₁₇). Сполуки системи Co–In (CoIn₂ та CoIn₃) утворюються нижче температури відпалювання і відсутні у потрійних сплавах за 870 К.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Tb–Co–In у повному концентраційному інтервалі за температури 870 К зображенено на рис. 1. У системі утворюється 11 тернарних сполук (табл. 1). Okрім зазначених вище і описаних в літературі восьми сполук, виявлено іще сполуки приблизного складу $TbCo_4In$, $Tb_5Co_3In_2$ і $Tb_{26}Co_6In_{11}$. Бінарні сполуки практично не розчиняють третього компонента, за винятком сполуки $TbCo_3$ зі структурою типу $PuNi_3$, яка за даними дослідження мікроструктури та EDX аналізу сплаву $Tb_{16,7}Co_{66,6}In_{16,7}$, розчиняє вздовж ізоконцентрати 75 ат. % Co близько 5 ат. % In (рис. 2). Подібний твердий розчин на основі сполуки $ErCo_3$ спостерігали у вивчений раніше системі Er–Co–In [20, 43].

Таблиця 1
Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Tb–Co–In за 870 К

Table 1

Crystallographic characteristics of the ternary compounds in the Tb–Co–In system at 870K

Номер за пор.	Сполука	СТ	ПГ	Періоди комірки, Å			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1	$TbCoIn_5$	$HoCoGa_5$	<i>P4/mmm</i>	4,549	—	7,425	15
2	$TbCo_4In$	*
3	Tb_2CoIn_8	Ho_2CoGa_8	<i>P4/mmm</i>	4,568	—	12,008	15
4	$TbCo_2In$	$PrCo_2Ga$	<i>Pmma</i>	5,033 5,028	4,050 4,041	7,122 7,117	15 21
5	$Tb_{10}Co_3In_{10}$	$Tb_{10}Co_3In_{10}$	<i>Pbam</i>	25,462	24,026	3,605	22
6	$Tb_{11}Co_4In_9$	$Nd_{11}Pd_4In_9$	<i>Cmmm</i>	14,423 14,435	21,606 21,626	3,6216 3,617	23 2
7	$Tb_{23}Co_{6,7}In_{20,3}$	$Er_{23}Co_{6,7}In_{20,3}$	<i>Pbam</i>	23,448	28,722	3,5916	24
8	$Tb_5Co_3In_2$	*
9	$Tb_{26}Co_6In_{11}$	$Sm_{26}Co_{11}Ga_6$	<i>P4/mbm</i>	11,893(6)	—	15,824(8)	*
10	$Tb_6Co_{2,14}In_{0,86}$	Ho_6Co_2Ga	<i>Immm</i>	9,428 9,446(6)	9,450 9,513(6)	9,969 9,964(6)	25 *
11	$Tb_{14}Co_3In_3$	$Lu_{14}Co_3In_3$	<i>P4_2/nmc</i>	9,544 9,539	—	23,225 23,174	15 26

* Результати цієї праці.

Мікроструктурні дослідження сплавів складів: $Tb_{50}Co_{25}In_{25}$, $Tb_{55}Co_{25}In_{20}$, $Tb_{60}Co_{20}In_{20}$, $Tb_{60}Co_{10}In_{30}$ продемонстрували їхню гетерофазність (рис. 2). Однак, у кожному з цих сплавів за результатами EDX аналізу наявна фаза практично однакового складу: $Tb_{59,3(3)}Co_{14,5(3)}In_{26,2(1)}$, $Tb_{59,3(2)}Co_{15,0(3)}In_{25,7(1)}$, $Tb_{59,1(3)}Co_{14,9(1)}In_{26,1(3)}$, $Tb_{60,3(3)}Co_{12,5(3)}In_{27,5(3)}$ відповідно. Звідси випливає, що її склад близький до $Tb_{26}Co_6In_{11}$ і у неї немає помітної області гомогенності. Х-променевий фазовий аналіз зразка $Tb_{60}Co_{20}In_{20}$ (програма STOE WinXPOW [41]) також підтверджує наявність невідомої фази та додатково сполуки $Tb_6Co_{2,14}In_{0,86}$ (структурний тип Ho_6Co_2Ga) [25]. Склад невідомої сполуки, розташування та інтенсивності відбиття на дифрактограмі дали змогу зробити припущення про її ізоструктурність до $Lu_{26}Pt_{7,55}In_{9,45}$ [44] (структурний тип $Sm_{26}Co_{11}Ga_6$ [45]).

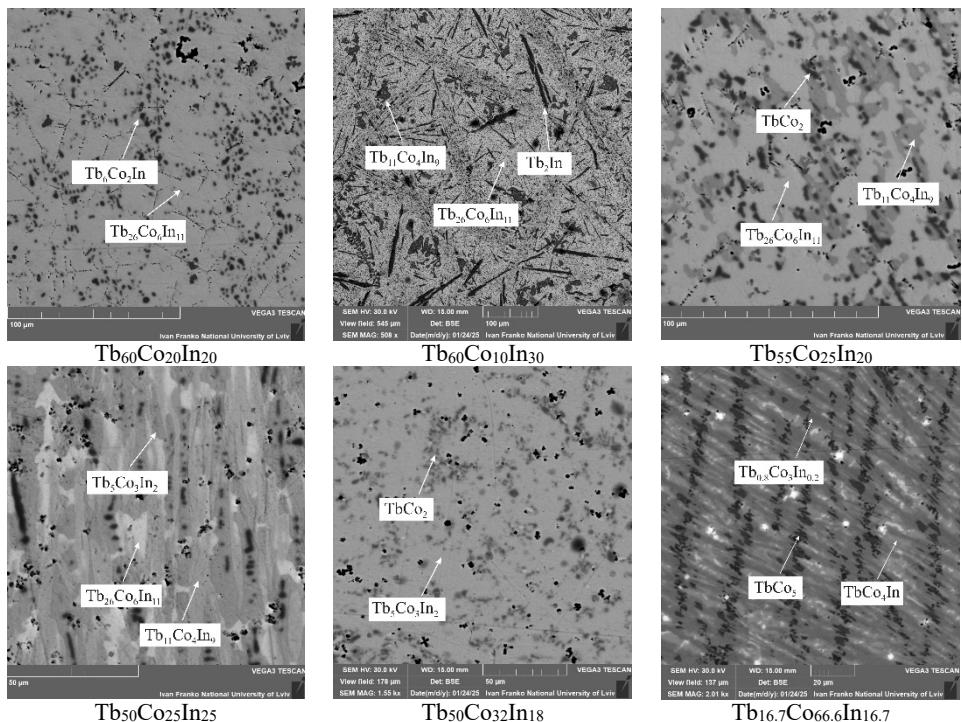


Рис. 2. Фотографії поверхонь мікрошліфів окремих зразків системи Tb–Co–In за 870 К.
Fig. 2. Scanning electron micrographs of polished samples of the Tb–Co–In system at 870 K.

Уточнення структури сполуки з використанням комплексу програм Fullprof [42] підтверджує наші припущення (рис. 3). Деталі експерименту та результати уточнення кристалічної структури сполуки $Tb_{26}Co_6In_{11}$ наведено у табл. 2. Координатні параметри атомів наведені у табл. 3, а міжатомні віддалі – у табл. 4. Вміст фази у зразку становить ~70 мас. %. Іншою фазою (~30 мас. %) є $Tb_6Co_{2.14}In_{0.86}$ із структурою типу Ho_6Co_2Ga [46]. На відміну від $Lu_{26}Pt_{7.55}In_{9.45}$, де частина атомів Pt та In утворюють статистичні суміші, у структурі нової сполуки $Tb_{26}Co_6In_{11}$ атоми меншого розміру займають окремі положення. Міжатомні віддалі в цілому узгоджуються з сумаю відповідних атомних радіусів [47], проте віддалі $Tb1-In1$ (2,69 Å) і $Tb4-In1$ (2,695 Å) суттєво скорочені, однак сумірні з віддалями у структурі $Lu_{26}Pt_{7.55}In_{9.45}$ ($Lu4-Pt1/In1 \delta = 2,781\text{Å}$) [44]. Проекція структури сполуки $Tb_{26}Co_6In_{11}$ на площину XZ та координатнійні многогранники атомів зображені на рис. 4. Попереднє повідомлення про цю сполуку зроблено у [48]. Особливості структури цього типу детально описано в [44, 45]. Ізоструктурні до типу $Sm_{26}Co_{11}Ga_6$ сполуки у системах РЗМ–Co–Ga [45] та РЗМ–T–In ($T = \text{Co, Rh, Ir, Pt}$) [44] характеризуються наявністю різного складу статистичних сумішей менших за розмірами атомів (Co/Ga; T/In) і, відповідно, часто змінним складом вздовж ізоконцентратів РЗМ, тоді як $Tb_{26}Co_6In_{11}$ має практично сталій, за температури дослідження, склад. Варто додати, що ця сполука разом із багатьма

на тербій сполуками $Tb_6Co_{2,14}In_{0,86}$ і $Tb_{14}Co_3In_3$ формуює групу складних, із великим об'ємом комірки багатошарових структур.

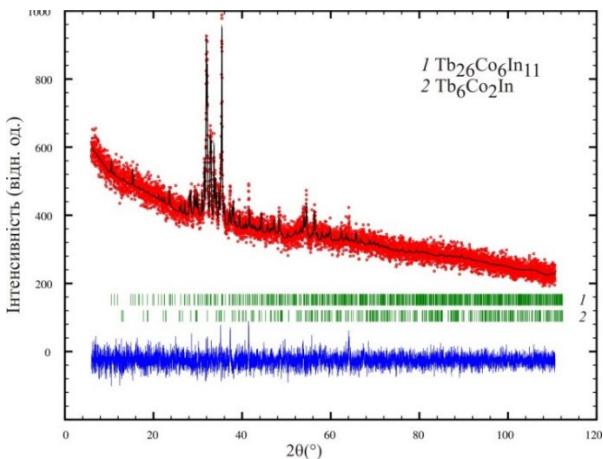


Рис. 3. Експериментальна (•), розрахункова (—) та різницева (знизу) дифрактограми зразка $Tb_{60}Co_{20}In_{20}$ (STOE STADI P, Cu $K\alpha_1$ -випромінювання).

Fig. 3. Experimental (•), calculated (—) and difference (bottom) X-ray patterns of the alloy $Tb_{60}Co_{20}In_{20}$ (STOE STADI P, Cu $K\alpha_1$ -radiation).

Іншу групу, споріднених між собою сполук, становлять близькі за складом і мотивом структури $Tb_{10}Co_3In_{10}$ ($Tb_{43,48}Co_{13,04}In_{43,48}$), $Tb_{11}Co_4In_9$ ($Tb_{45,83}Co_{16,67}In_{37,50}$) та $Tb_{23}Co_{6,7}In_{20,3}$ ($Tb_{46,00}Co_{13,40}In_{40,60}$). Це двошарові вздовж найкоротшого напряму ($\sim 3,6 \text{ \AA}$) структури, в яких один шар сформований виключно атомами тербію, а інший – атомами кобальту та індію. Їх також можна розглядати як побудовані з центркованих атомами меншого розміру тетрагональних (фрагмент типу CsCl) і тригональних (фрагмент типу AlB₂) призм. Різниця полягає в тому, що для $Tb_{11}Co_4In_9$ призми мають склад $TbIn$ та $TbCo_2$ (у співвідношенні 18:4), для $Tb_{10}Co_3In_{10}$ додатково є тригональні призми $TbIn_2$ (співвідношення $TbIn:TbCo_2:TbIn_2 = 28:6:6$) та для $Tb_{23}Co_{6,7}In_{20,3}$ до трьох наведених фрагментів додаються тетрагональні призми $TbCo$ (співвідношення $TbIn : TbCo_2 : TbIn_2 : TbCo = 36: 6: 2 : 2$).

Багаті на індій і близькі за складом сполуки $TbCoIn_5$ ($Tb_{14,24}Co_{14,24}In_{71,42}$) та Tb_2CoIn_8 ($Tb_{18,18}Co_{9,09}In_{72,73}$) належать до гомологічного ряду, заснованого на фрагментах простіших типів $AuCu_3$ (фрагмент складу $TbIn_3$) і $PtHg_2$ (фрагмент складу $CoIn_2$). Для сполуки $TbCoIn_5$ припадає по одному фрагменту структур $TbIn_3$ і $CoIn_2$, а для Tb_2CoIn_8 на два фрагменти $TbIn_3$ припадає один фрагмент $CoIn_2$ [15].

Також структуру сполуки $TbCo_2In$ можна розглядати як побудовану з фрагментів типів CsCl (складу $TbIn$) та $CaCu_5$ (складу $TbCo_4In$) у співвідношенні 1:1 [15].

Кристалічні структури сполук приблизних складів $TbCo_4In$ та $Tb_5Co_3In_2$ (див. рис. 2) залишаються поки-що невідомими і будуть об'єктом наших подальших досліджень.

Між результатами наших досліджень і даними праці [39] є певні принципові розбіжності. Ми підтвердили ще існування сполук $TbCoIn_5$ і $Tb_{10}Co_3In_{10}$ та визна-

чили, що сполука $Tb_{26}Co_6In_{11}$ має практично сталий склад, натомість у [39] приписують їй область гомогенності вздовж ізоконцентрати тербію.

Таблиця 2

Деталі експерименту та результати уточнення кристалічної структури фаз зразка $Tb_{60}Co_{20}In_{20}$

Table 2

Experimental details and results of crystal structure refinement of the phases in $Tb_{60}Co_{20}In_{20}$ sample

Склад зразка	$Tb_{60}Co_{20}In_{20}$	
Склад сполуки	$Tb_{26}Co_6In_{11}$	$Tb_6Co_{2,14}In_{0,86}$
Вміст у зразку, %	69,5	30,5
Розрахована густина D_x , г/см ³	8,53	8,80
Структурний тип	$Sm_{26}Ga_6Co_{11}$ [45]	Ho_6Co_2Ga [46]
Просторова група, №	$P4/mbm$, 127	$Imm\bar{m}$, 71
Символ Пірсона	$tP86$	$oI36$
Дифрактометр	STOE STADI P	
Випромінювання, Å	1,54060 ($Cu K\alpha_1$)	
Межі 2θ , °	6,000–110,625	
Крок, час знімання	0,015°, 2500 с	
Параметри комірки, Å	$a = 11,893(6)$; $c = 15,824(8)$	$a = 9,446(6)$; $b = 9,513(6)$; $c = 9,964(6)$
Об'єм комірки, Å ³	2238,2(2) Å ³	895,4(9)
B_{overall} , Å ²	2,8(3)	2,5(3)
Корекція на абсорбцію, μ_{Reff}	1,2	
Параметри профілю U ; V ; W	0,062(6); -0,018(1); 0,021(1)	
Параметр; напрям текстури G	0,17(2); [100]	—
R_p ; R_{wp} , R_{exp}	0,0434; 0,0552; 0,0532	

Таблиця 3

Координатні параметри атомів структури сполуки $Tb_{26}Co_6In_{11}$

Table 3

Parameters of the atoms for $Tb_{26}Co_6In_{11}$ structure

Атом	ПІСТ	x/a	y/b	z/c
Tb1	$16l$	0,0887(1)	0,1956(1)	0,1243(1)
Tb2	$16l$	0,1997(1)	0,0814(1)	0,3198(1)
Tb3	$8j$	0,0857(1)	0,2339(1)	1/2
Tb4	$4g$	0,1775(1)	0,6775(1)	0
Tb5	$4f$	0	1/2	0,3920(1)
Tb6	$4f$	0	1/2	0,1810(1)
Co1	$8k$	0,6517(1)	0,1517(1)	0,2974(1)
Co2	$4h$	0,1507(1)	0,6507(1)	1/2
In1	$8k$	0,1928(1)	0,6928(1)	0,1695(1)
In2	$4g$	0,5912(1)	0,0912(1)	0
In3	$4e$	0	0	0,4140(1)
In4	$4e$	0	0	0,2349(1)
In5	$2a$	0	0	0

Таблиця 4

Міжатомні віддалі (\square) та координаційні числа атомів у структурі сполуки $Tb_{26}Co_6In_{11}$

Table 4

Interatomic distances (δ) and coordination numbers of atoms for $Tb_{26}Co_6In_{11}$ structure

АТОМ	$\delta, \text{ \AA}$	КЧ	АТОМ	$\delta, \text{ \AA}$	КЧ
Tb1	In1	15	Tb3	3,035(1)	15
	In4		Co2	3,128(2)	
	In2		2In3	3,260(1)	
	In5		Co2	3,287(2)	
	Co1		2Tb2	3,499(1)	
	Tb4		2Co1	3,571(2)	
	2Tb1		2Tb2	3,641(1)	
	Tb2		2Tb5	3,738(1)	
	Tb1		2Tb3	4,189(2)	
	In1		Tb4	2In1 2In2 4Tb1 In2 4Tb1	15
Tb2	3,671(2)		2In1	2,695(1)	
	Tb2		2In2	3,356(2)	
	Tb6		4Tb1	3,413(1)	
	Tb1		In2	3,891(1)	
	Tb4		4Tb1	4,021(1)	
	In4	14	2Tb6	4,137(1)	14
	In3		Tb5	2Co1	
	In1		2Co2	2,958(1)	
	Co1		Tb6	3,057(1)	
	Co1		Tb5	3,339(2)	
	Co2		4Tb3	3,417(2)	
	Tb3		4Tb2	3,738(1)	
	2Tb2		Tb6	3,873(2)	
	Tb1		2Co1	3,146(1)	13
	Tb3		2In1	3,247(1)	
Co1	Tb2		2In2	3,250(1)	
	Tb2		Tb5	3,339(2)	
	Tb1		4Tb1	3,376(2)	
	Tb5		2Tb4	4,137(1)	
	Tb5	11	In2	3,068(1)	10
	Tb6		4Tb1	3,209(1)	
	2Tb2		2Tb6	3,250(1)	
	2Tb2		2Tb4	3,356(2)	
	In1		Tb4	3,891(1)	
Co2	3,307(1)	10	In3	2,721(2)	10
	2Tb1		In4	2,834(2)	
	2Tb3		4Tb2	2,966(1)	
	2Tb3		4Tb3	3,260(1)	
	4Tb2		In4	2,834(2)	10
In1	3,461(1)		In3	2,895(1)	
	Tb4		4Tb2	3,096(1)	
	2Tb1		4Tb1	3,224(1)	
	2Tb2		In5	3,718(2)	
	Tb6		In5	3,718(2)	
	Co1		8Tb1	3,718(2)	10
	2Tb1		2In4	4,189(2)	

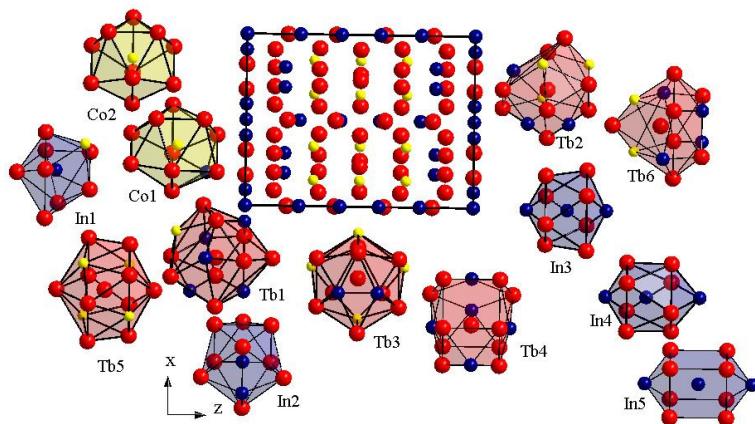


Рис. 4. Проекція кристалічної структури сполуки $Tb_{26}Co_6In_{11}$ на площину XZ і координатні многогранники атомів.

Fig. 4. Projection of the $Tb_{26}Co_6In_{11}$ structure onto the XZ plane and coordination polyhedra of atoms.

Висновки

Побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Tb–Co–In у повному концентраційному інтервалі за температури 870 К. У системі виявлено розчинність індію вздовж ізоконцентраті кобальту у сполуці $TbCo_3$ (до 5 ат. %) та підтверджено існуванням восьми тернарних сполук. Методом порошку уточнено кристалічну структуру сполуки $Tb_{26}Co_6In_{11}$ і встановлено її належність до типу $Sm_{26}Co_{11}Ga_6$ (просторова група $P4/mbm$, $tP86$, $a = 11,893(6)$; $c = 15,824(8)$ Å, $R_{wp} = 0,0552$). Кристалічна структура виявлених сполук приблизного складу $TbCo_4In$ та $Tb_5Co_3In_2$ невідома.

Подяка

Автори вдячні провідному науковому співробітнику П. Ю. Демченку за допомогу в отриманні експериментальних масивів дифрактограм окремих сплавів та старшому науковому співробітнику А. В. Зелінському за допомогу у дослідженні мікроструктур окремих зразків.

Г. Н., В.З. та Я. К. вдячні за фінансову підтримку фонду Simons Foundation (PD-Ukraine-00014574).

ЛІТЕРАТУРА

1. Canepa F., Napoletano M., Manfrinetti P., Merlo F. $Gd_6Co_{2.2}In_{0.8}$: an intermetallic compound with complex magnetic behavior. *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 334. P. 34–39. [http://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01774-1](http://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01774-1).
2. Baran S., Tyvanchuk Yu., Szytula A. Crystal structure and magnetic properties of $R_{11}Co_4In_9$ ($R = Tb, Dy, Ho, Er$) compounds. *Intermetallics*. 2021. Vol. 130. 107065. <http://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.107065>.

3. Petrovic C., Pagliuso P.G., Hundley M.F., Movshovich R., Sarrao J.L., Thompson J.D., Fisk Z., Monthoux P. Heavy-fermion superconductivity in CeCoIn₅ at 2.3 K. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2001. Vol. 13. P. L337–L342. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/17/103>.
4. Chen G., Ohara S., Hedo M., Uwatoko Y., Sekimoto I. Transport properties of the heavy-fermion superconductor Ce₂CoIn₈. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2003. Vol. 15. P. S2175–S2178. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/28/346>.
5. Zaremba V., Dzevenko M., Nychyporuk G., Kalychak Ya. Phase equilibrium in the Y–Ni–In system at 870 K. *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2021. Iss. 62. P. 18–27. <https://doi.org/10.30970/vch.6201.018>.
6. Nychyporuk G., Dmytrakh O., Kalychak Ya. The system La–Ni–In: phase equilibria and crystal structures of the compounds. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2024. Vol. 75. P. 28–39. <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2024.75.028>.
7. Kalychak Ya. The component interaction in Ce–Ni–In system. *Ukr. Chem. Journ.* 1998. Vol. 64(7). P. 15–20.
8. Zaremba V., Dzevenko M., Pöttgen R., Kalychak Ya. Phase equilibrium in the Gd–Ni–In system at T = 870 K. *Z. Naturforsch. B.* 2019. Vol. 74(7–8). P. 613–618. <https://doi.org/10.1515/znb-2019-0083>.
9. Dzevenko M., Tyvanchuk Yu., Demidova Ch., Lukachuk M., Kalychak Ya. Phase equilibria in Tb–Ni–In system at 870 K. *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2014. Iss. 55(1). P. 21–28.
10. Tyvanchuk Yu. B., Zaremba V. I., Akselrud L. G., Szytula A., Kalychak Ya. M. The Dy–Ni–In system at 870 K: isothermal section, solid solutions, crystal structures. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 704. P. 717–723. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.023>.
11. Zaremba V., Dzevenko M., Nychyporuk G., Maletska Yu., Kalychak Ya. The system Ho–Ni–In at 870 K. *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2022. Iss. 63. P. 16–28. <https://doi.org/10.30970/vch.6301.016>.
12. Dzevenko M., Tyvanchuk Yu., Brataš L., Zaremba V., Havela L., Kalychak Ya. Ternary system Er–Ni–In at T = 870 K. *J. Solid State Chem.* 2011. Vol. 184(10). P. 2707–2712. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.08.006>.
13. Tyvanchuk Yu. B., Lukachuk M., Pöttgen R., Szytula A., Kalychak Ya. M. The ternary system Tm–Ni–In at 870 K. *Z. Naturforsch. B.* 2015. Vol. 70. P. 665–670. <https://doi.org/10.1515/znb-2015-0075>.
14. Zaremba V., Nychyporuk G., Dzevenko M., Kalychak Ya. Ternary system Lu–Ni–In at T = 870 K. *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2023. Iss. 64. P. 14–25. <https://doi.org/10.30970/vch.6401.014>.
15. 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. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(04\)34001-8](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(04)34001-8).
16. Kalychak Ya. Composition and crystal structure of rare-earth–Co–In compounds. *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 291. P. 80–88. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00290-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00290-X).
17. Gulay N. L., Tyvanchuk Yu. B., Pöttgen R., Kalychak Ya. M. The ternary system Sc–Co–In at 870 K: the isothermal section and the crystal structures of the compounds. *Z. Naturforsch. B.* 2022. Vol. 77(10). P. 713–718. <https://doi.org/10.1515/znb-2022-0105>.
18. Kalychak Ya. M. The ternary system Ce–Co–In. *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 1999. Iss. 38. P. 70–73.
19. Gabay A. M., Hadjipanayis G.C. Phases and phase equilibria in cobalt-rich Pr–Co–In alloys for permanent magnets. *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 500. P. 161–166. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.247>.

20. Dzevenko M., Hamyk A., Tyvanchuk Yu., Kalychak Ya. Phase equilibria in the Er–Co–In system and crystal structure of Er_8CoIn_3 compound. Cent. Eur. J. Chem. 2013. Vol. 11. P. 604–609. <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0195-y>.
21. Kalychak Ya.M., Zaremba V.I., Pecharskii V.K. Crystal structure of terbium cobalt indium(1/2/1), TbCo_2In . Z. Kristallogr. 1993. Vol. 205. P. 333–334. <https://doi.org/10.1524/zkri.1993.205.12.333>.
22. Nychyporuk G. P., Dymytryadi D. G., Bednarchuk T. J., Kinzhylalo V. V., Kalychak Ya. M. $\text{RE}_{10}\text{Co}_3\text{In}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) – a new intergrowth structure with CsCl - and AlB_2 -type slabs. Z. Naturforsch. B. 2025. Vol. 80(6–7). P. 233–242. <https://doi.org/10.1515/znb-2025-0018>.
23. Tyvanchuk Yu. B., Dzevenko M. V., Kalychak Ya. M. $\text{R}_{11}\text{Co}_4\text{In}_9$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) – the first representatives of $\text{Nd}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$ structure type in R –Co–In systems. Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2012. Iss. 53. P. 127–132.
24. Tyvanchuk Yu., Babizhetskyy V., Baran S., Szhytula A., Smetana V., Lee S., Oliynyk A. O., Mudring A.-V. The crystal and electronic structure of $\text{RE}_{23}\text{Co}_{6.7}\text{In}_{20.3}$ ($\text{RE} = \text{Gd–Tm}, \text{Lu}$): a new structure type based on intergrowth of AlB_2 - and CsCl -type related slabs. J. Alloys Compd. 2024. Vol. 976. P. 173241(1–12). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.173241>.
25. Kalychak Ya.M., Zaremba V.I., Zavalij P.Yu. Crystal structure of holmium cobalt indium (6/2/1) $\text{Ho}_6\text{Co}_{2+x}\text{In}_{1-x}$ ($x = 0.135$). Z. Kristallographie. 1993. Vol. 208. P. 380–381. <https://doi.org/10.1524/zkri.1993.208.Part-2.380>.
26. Zaremba V. I., Kalychak Ya. M., Dzevenko M. V., Rodevald U. C., Heyring B., Pöttgen R. A single crystal study of $\text{Re}_{14}\text{Co}_3\text{In}_3$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$). Z. Naturforsch. B. 2006. Vol. 61. P. 23–28. <https://doi.org/10.1515/znb-2006-0105>.
27. Schöbel J. D., Stadelmaier H. H. Das Zweistoffsysteem Kobalt–Indium. Zeitschrift für Metallkunde. 1970. Vol. 61. P. 342–343.
28. Gulay N. L., Kösters J., Kalychak Ya. M., Matar S. F., Rabenbauer A., Nilges T., Pöttgen R. Peierls distortion of the cobalt chain in the low-temperature structure of CoIn_2 . Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2022. Vol. 237, No. 6–7. P. 239–248. DOI:10.1515/zkri-2022-0020
29. Binary Alloy Phase Diagrams. Ed. by T. B. Massalsky. American Society for Metals. Metal Park. OH 4407. 1986. Vol. 1–3.
30. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Ed. by P. Villars. – ASM International. Materials Park. OH 44073. 1997. Vol. 1–2.
31. Shtender V. V., Denys R. V., Zavalij I. Y., Zelinska O. Y., Paul Boncour V., Pavlyuk V. V. Phase equilibria in the Tb–Mg–Co system at 500°C, crystal structure and hydrogenation properties of selected compounds. J. Solid State Chem. 2015. Vol. 232. P. 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.09.031>.
32. Ostertag W., Strnat K. Rare Earth cobalt compounds with the A_2B_{17} structure. Acta Crystallogr. 1966. Vol. 21. P. 560–565. <https://doi.org/10.1107/S0365110X66003451>.
33. Adams W., Moreau J. M., Parte E., Schweizer J. R_{12}Co_7 compounds with $\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$. Acta Crystallogr. B. 1976. Vol. 32. P. 2697–2699. <https://doi.org/10.1107/S0567740876008595>.
34. Yatsenko S. P., Semyannikov A. A., Shakarov H. O., Fedorova E. G. Phase diagrams of binary rare earth metal–indium systems. J. Less-Common Met. 1983. Vol. 90. P. 95–108. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90121-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90121-2).
35. Galera R. M., Morin P. Occurrence of multiaxial spin structures in the rare earth–indium cubic compounds. J. Magn. Magn. Mater. 1992. Vol. 116. P. 159–168. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)90160-P](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)90160-P).

36. *Delfino S., Saccone A., Mazzzone D., Ferro R.* The $R3In_5$ and $R3Tl_5$ phases of the rare earths. *J. Less-Common Met.* 1981. Vol. 81. P. 45–53. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(81\)90267-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(81)90267-8).
37. *Lethuillier P., Percheron-Guegan A.* Crystallographic and magnetic properties of the compounds (Gd, Tb, Dy, Ho)In. *J. Less-Common Met.* 1976. Vol. 46. P. 85–89. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(76\)90181-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(76)90181-8).
38. *Baela W., Szytula A.* Crystal structure and magnetic properties of RE_2In compounds. *J. Less-Common Met.* 1988. Vol. 138. P. 123–128. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(88\)90242-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(88)90242-1)
39. *Chen H., Yao J., Garchev A.V., Yapaskurt V.O., Morozkin A.V.* Tb–Co–In system at 870 K and magnetic ordering of Tb_2CoIn_8 , $Tb_{23}Co_7In_{20}$, $Tb_{26}Co_5In_{12}$ and Tb_6Co_2In . *J. Solid State Chemistry.* 2025. Vol. 341. 125089. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2024.125089>.
40. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell For Windows. Berlin, 1999.
41. STOE WinXPoW, Version 1.2, STOE & CIE GmbH. Darmstadt, 2001.
42. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent developments of the program FULLPROF. Commission on Powder Diffraction. Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
43. *Dzevenko M.V., Davydov V.M., Kalychak Ya.M.* Crystal structure of the $Er_{1-x}Co_3In_x$ ($x = 0.07; 0.28$). *Visn. Odes. Univ., Ser. Chem.* 2004. Vol. 9(6–7). P. 81–85.
44. *Gulay N. L., Kösters J., Kai Reimann M., Kalychak Ya.M., Pöttgen R.* $Lu_{26}T_{17-x}In_x$ ($T = Rh, Ir, Pt$) – first indium intermetallics with $Sm_{26}Co_{11}Ga_6$ type structure. *Z. Naturforsch.* 2022. Vol. 77b. P. 735–741. <https://doi.org/10.1515/znb-2022-0111>.
45. *Yarmolyuk Y.P., Grin Y., Olešh O.M.* Crystal structure of the compounds $R_{26}Ga_xCo_{17-x}$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, or Sm$) and $R_{26}Ga_xNi_{17-x}$ ($R = Ce, Pr, Nd, or Sm$). *Sov. Phys. Crystallogr.* 1980. Vol. 25. P. 143–146.
46. *Gladyshevskii R.E., Grin Y., Yarmolyuk Y.P.* The crystal structure of R_6GaCo_2 compounds ($R = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$). *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A.* 1983. Vol. 2. P. 67–70.
47. *Emsley J.* The Elements: 2-nd ed. Oxford: ClarendonPress, 1991. 251 p.
48. *Nychyporuk G.P., Dymytryadi D. G., Kalychak Ya.M.* Synthesis and crystal structure of $Tb_{26}Co_{6.4}In_{10.6}$ compound. Physics and chemistry of solids: status, achievements and prospects: materials VIII Scientific and practical conference, Lutsk, 18–19 October 2024, P. 73.

SUMMARY

*Galyna NYCHYPORUK, Davyd DMYTRYADI, Vasyl ZAREMBA,
Oleg DELENKO, Yaroslav KALYCHAK*

THE SYSTEM Tb–Co–In: PHASE EQUILIBRIA AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPOUNDS

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Meſodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: yaroslav.kalychak@lnu.edu.ua*

Interaction between the components in the Tb–Co–In system was investigated by X-ray powder diffraction and, partially, scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy. Isothermal section of the phase diagram was constructed in full concentration range at 870 K.

The samples were synthesized in an arc-furnace on a water-cooled Cu-plate under an argon atmosphere and annealed in silica tubes at 870 K for two months. The phase analysis was performed by X-ray powder diffraction method. Microstructures of polished samples and quantitative and qualitative analysis were carried

out on a Tescan Vega 3 LMU scanning electron microscope equipped with an Oxford Instruments SDD X-Max^{N20} detector.

Existence of eight ternary compounds, namely $TbCoIn_5$ (HoCoGa₅-type structure), Tb_2CoIn_8 (Ho₂CoGa₈-type structure), $TbCo_2In$ (PrCo₂Ga-type structure), $Tb_{10}Co_3In_{10}$ (Tb₁₀Co₃In₁₀-type structure), $Tb_{11}Co_4In_9$ (Nd₁₁Pd₄In₉-type structure), $Tb_{23}Co_{6.7}In_{20.3}$ (Er₂₃Co_{6.7}In_{20.3}-type structure), $Tb_6Co_{2.14}In_{0.86}$ (Ho₆Co₂Ga-type structure), $Tb_{14}Co_3In_3$ (Lu₁₄Co₃In₃-type structure) has been confirmed and three compounds have been discovered in the Tb–Co–In system at the temperature of investigation. The crystal structure of $Tb_{26}Co_6In_{11}$ compound was refined using X-ray powder data (STOE STADI P, Cu $K\alpha$ radiation). It belongs to Sm₂₆Co₁₁Ga₆ structure type (space group $P4/mmb$, $tP86$, $a = 11.893(6)$ Å; $c = 15.824(8)$ Å, $R_{wp} = 0.0552$). The crystal structure of the compounds $Tb_5Co_2In_2$ and $TbCo_4In$ remains unknown. The substitution of Tb for In up to 5 at.% was observed for compound $TbCo_3$.

Compounds of the Tb–Co–In system with a known crystal structure can be divided into two groups. The first group consists of terbium-rich compounds $Tb_{26}Co_6In_{11}$, $Tb_6Co_{2.14}In_{0.86}$ and $Tb_{14}Co_3In_3$. These are complex multilayer structures with large values of cell parameters. Another group of compounds includes double-layer structures in the direction perpendicular to the shortest cell period. It should be noted that the value of shortest cell parameter decreases from ~ 4.5 to ~ 3.6 Å with increasing terbium content. These compounds can be considered as being built from fragments of simpler structures. Compounds $TbCoIn_5$ and Tb_2CoIn_8 are built from fragments of structural types AuCu₃ and PtHg₂, compound $TbCo_2In$ – from fragments of CsCl- and CaCu₅-types, and compounds $Tb_{10}Co_3In_{10}$, $Tb_{11}Co_4In_9$, $Tb_{23}Co_{6.7}In_{20.3}$ – from fragments of CsCl- and AlB₂-types.

Keywords: indium, cobalt, terbium, ternary system, isothermal section, ternary compound.

Стаття надійшла: 06.06.2025.

Після доопрацювання: 24.07.2025.

Прийнята до друку: 26.09.2025.