

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 і, 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 ізоконцентрації кобальту у сполуці TbCo₃ (до 5 ат. %) та підтверджено існування восьми тернарних сполук: TbCoIn₅ (СТ HoCoGa₅), Tb₂CoIn₈ (СТ Ho₂CoGa₈), TbCo₂In (СТ PrCo₂Ga), Tb₁₀Co₃In₁₀ (СТ Tb₁₀Co₃In₁₀), Tb₁₁Co₄In₉ (СТ Nd₁₁Pd₄In₉), Tb₂₃Co_{6,7}In_{20,3} (СТ Er₂₃Co_{6,7}In_{20,3}), Tb₆Co_{2,14}In_{0,86} (СТ Ho₆Co₂Ga), Tb₁₄Co₃In₃ (СТ Lu₁₄Co₃In₃). Методом порошку уточнено кристалічну структуру сполуки Tb₂₆Co₆In₁₁ (структурний тип Sm₂₆Co₁₁Ga₆, просторова група P4/mbm, *IT*86, *a* = 11,893(6); *c* = 15,824(8) Å, *R*_{wp} = 0,0552). Кристалічна структура нових сполук приблизного складу TbCo₄In і Tb₅Co₃In₂ невідома.*

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

Вступ

Потрібні системи рідкісноземельних металів з перехідними 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 – перехідний метал) характеризуються різноманітністю складу, різною складністю кристалічної структури, цікавими фізичними властивостями. Наприклад сполуки кобальту є перспективними магнітними матеріалами [1, 2], сполуки CeCoIn₅ і Ce₂CoIn₈ – 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 від 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 K у повному концентраційному інтервалі та відомості про кристалічну структуру сполук. З літературних джерел відомо 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 електро-дуговим сплавлянням 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 K упродовж двох місяців з наступним загартуванням у холодну воду без попереднього розбивання ампул. Сплави, як литі, так і відпалені, стійкі до дії навколишнього 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 впродовж 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 K α -випромінювання) шляхом їхнього порівняння з порошкограмами 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 K α_1 -випромінювання). Аналіз мікроструктур поверхонь окремих зразків та якісний і кількісний аналіз проводили на сканувальному електронному мікроскопі Tecscan Vega 3 LMU, оснащеному детектором Oxford Instruments SDD X-Max^{N20}.

Результати досліджень та обговорення

За результатами X-променевого фазового та, частково, мікроструктурного й локального енергодисперсійного X-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), Tb₃In₅ (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 K.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Tb–Co–In у повному концентраційному інтервалі за температури 870 К зображено на рис. 1. У системі утворюється 11 тернарних сполук (табл. 1). Окрім зазначених вище і описаних в літературі восьми сполук, виявлено ще сполуки приблизного складу TbCo₄In, Tb₅Co₃In₂ і Tb₂₆Co₆In₁₁. Бінарні сполуки практично не розчиняють третього компонента, за винятком сполуки TbCo₃ зі структурою типу PuNi₃, 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 ErCo₃ спостерігали у вивченій 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 ₄ In	*
3	Tb ₂ CoIn ₈	Ho ₂ CoGa ₈	<i>P4/mmm</i>	4,568	–	12,008	15
4	TbCo ₂ In	PrCo ₂ Ga	<i>Pmma</i>	5,033	4,050	7,122	15
				5,028	4,041	7,117	21
5	Tb ₁₀ Co ₃ In ₁₀	Tb ₁₀ Co ₃ In ₁₀	<i>Pbam</i>	25,462	24,026	3,605	22
6	Tb ₁₁ Co ₄ In ₉	Nd ₁₁ Pd ₄ In ₉	<i>Cmmm</i>	14,423	21,606	3,6216	23
				14,435	21,626	3,617	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 ₅ Co ₃ In ₂	*
9	Tb ₂₆ Co ₆ In ₁₁	Sm ₂₆ Co ₁₁ Ga ₆	<i>P4/mbm</i>	11,893(6)	–	15,824(8)	*
10	Tb ₆ Co _{2,14} In _{0,86}	Ho ₆ Co ₂ Ga	<i>Immm</i>	9,428	9,450	9,969	25
				9,446(6)	9,513(6)	9,964(6)	*
11	Tb ₁₄ Co ₃ In ₃	Lu ₁₄ Co ₃ In ₃	<i>P4₂/nmc</i>	9,544	–	23,225	15
				9,539	–	23,174	26

* Результати цієї праці.

Мікроструктурні дослідження сплавів складів: Tb₅₀Co₂₅In₂₅, Tb₅₅Co₂₅In₂₀, Tb₆₀Co₂₀In₂₀, Tb₆₀Co₁₀In₃₀ 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 Tb₂₆Co₆In₁₁ і у неї немає помітної області гомогенності. X-променевий фазовий аналіз зразка Tb₆₀Co₂₀In₂₀ (програма STOE WinXPOW [41]) також підтверджує наявність невідомої фази та додатково сполуки Tb₆Co_{2,14}In_{0,86} (структурний тип Ho₆Co₂Ga) [25]. Склад невідомої сполуки, розташування та інтенсивності відбить на дифрактограмі дали змогу зробити припущення про її ізоструктурність до Lu₂₆Pt_{7,55}In_{9,45} [44] (структурний тип Sm₂₆Co₁₁Ga₆ [45]).

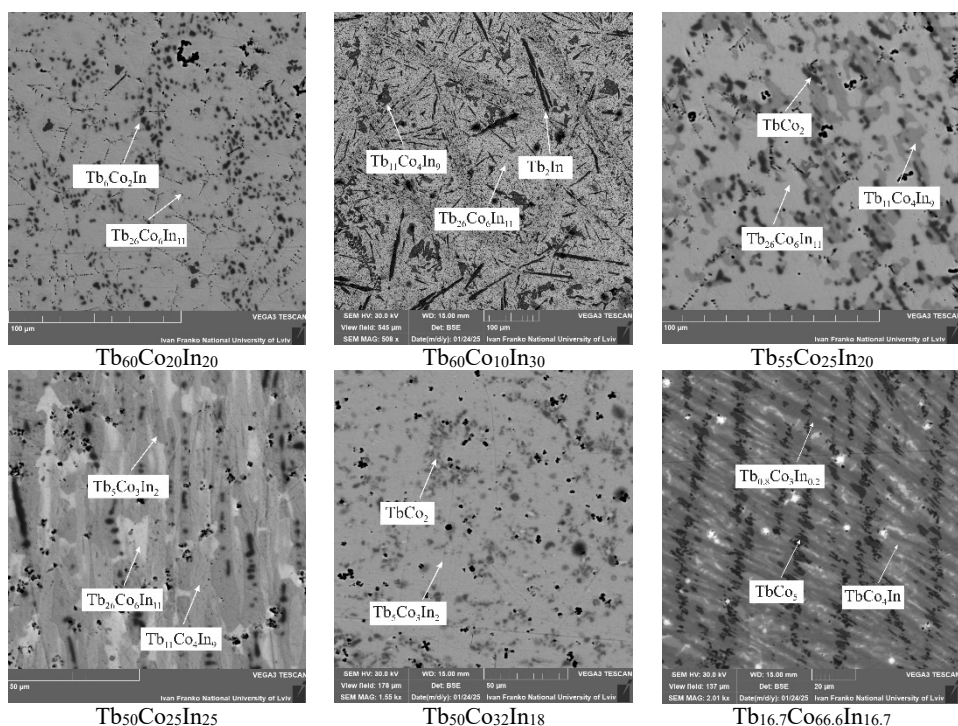


Рис. 2. Фотографії поверхонь мікросліпів окремих зразків системи Tb–Co–In за 870 K.

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 сумою відповідних атомних радіусів [47], проте віддалі $Tb1-In1$ (2,696 Å) і $Tb4-In1$ (2,695 Å) суттєво скорочені, однак сумірні з віддальми 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 координаційні многогранники атомів зображено 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 ($T = Co, Rh, Ir, Pt$) [44] характеризуються наявністю різного складу статистичних сумішей менших за розмірами атомів (Co/Ga; T/In) і, відповідно, часто змінним складом вздовж ізоконцентрати РЗМ, тоді як $Tb_{26}Co_6In_{11}$ має практично сталий, за температури дослідження, склад. Варто додати, що ця сполука разом із багатьма

на тербій сполуками $\text{Tb}_6\text{Co}_{2,14}\text{In}_{0,86}$ і $\text{Tb}_{14}\text{Co}_3\text{In}_3$ формує групу складних, із великим об'ємом комірки багаточарових структур.

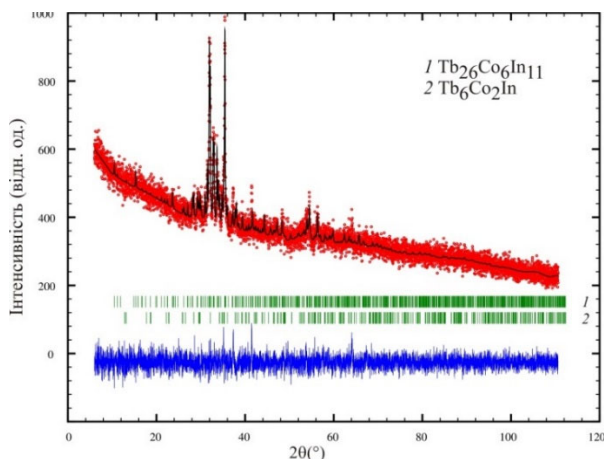


Рис. 3. Експериментальна (•), розрахункова (–) та різницева (знизу) дифрактограми зразка $\text{Tb}_{60}\text{Co}_{20}\text{In}_{20}$ (STOE STADI P, $\text{Cu K}\alpha_1$ –випромінювання).

Fig. 3. Experimental (•), calculated (–) and difference (bottom) X-ray patterns of the alloy $\text{Tb}_{60}\text{Co}_{20}\text{In}_{20}$ (STOE STADI P, $\text{Cu K}\alpha_1$ –radiation).

Іншу групу, споріднених між собою сполук, становлять близькі за складом і мотивом структури $\text{Tb}_{10}\text{Co}_3\text{In}_{10}$ ($\text{Tb}_{43,48}\text{Co}_{13,04}\text{In}_{43,48}$), $\text{Tb}_{11}\text{Co}_4\text{In}_9$ ($\text{Tb}_{45,83}\text{Co}_{16,67}\text{In}_{37,50}$) та $\text{Tb}_{23}\text{Co}_{6,7}\text{In}_{20,3}$ ($\text{Tb}_{46,00}\text{Co}_{13,40}\text{In}_{40,60}$). Це двошарові вздовж найкоротшого напрямку ($\sim 3,6$ Å) структури, в яких один шар сформований виключно атомами тербію, а інший – атомами кобальту та індію. Їх також можна розглядати як побудовані з центрованих атомами меншого розміру тетрагональних (фрагмент типу CsCl) і тригональних (фрагмент типу AlB_2) призм. Різниця полягає в тому, що для $\text{Tb}_{11}\text{Co}_4\text{In}_9$ призми мають склад TbIn та TbCo_2 (у співвідношенні 18:4), для $\text{Tb}_{10}\text{Co}_3\text{In}_{10}$ додатково є тригональні призми TbIn_2 (співвідношення $\text{TbIn}:\text{TbCo}_2:\text{TbIn}_2 = 28:6:6$) та для $\text{Tb}_{23}\text{Co}_{6,7}\text{In}_{20,3}$ до трьох наведених фрагментів додаються тетрагональні призми TbCo (співвідношення $\text{TbIn}:\text{TbCo}_2:\text{TbIn}_2:\text{TbCo} = 36:6:2:2$).

Багаті на індій і близькі за складом сполуки TbCoIn_5 ($\text{Tb}_{14,24}\text{Co}_{14,24}\text{In}_{71,42}$) та Tb_2CoIn_8 ($\text{Tb}_{18,18}\text{Co}_{9,09}\text{In}_{72,73}$) 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 $\text{Tb}_5\text{Co}_3\text{In}_2$ (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 $\text{Tb}_{10}\text{Co}_3\text{In}_{10}$ та визна-

чили, що сполука Tb₂₆Co₆In₁₁ 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 Tb₆₀Co₂₀In₂₀

Table 2

Experimental details and results of crystal structure refinement of the phases in Tb₆₀Co₂₀In₂₀ sample

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

Таблиця 3

Координатні параметри атомів структури сполуки Tb₂₆Co₆In₁₁

Table 3

Parameters of the atoms for Tb₂₆Co₆In₁₁ structure

АТОМ	ПСТ	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 (Å) та координаційні числа атомів у структурі сполуки Tb₂₆Co₆In₁₁

Table 4

Interatomic distances (δ) and coordination numbers of atoms for Tb₂₆Co₆In₁₁ structure

АТОМ		δ , Å	КЧ	АТОМ		δ , Å	КЧ			
Tb1	In1	2,696(1)	15	Tb3	Tb3	3,035(1)	15			
	In4	3,096(1)			Co2	3,128(2)				
	In2	3,209(1)			2In3	3,260(1)				
	In5	3,224(1)			Co2	3,287(2)				
	Co1	3,370(2)			2Tb2	3,499(1)				
	Tb4	3,413(1)			2Co1	3,571(2)				
	2Tb1	3,612(2)			2Tb2	3,641(1)				
	Tb2	3,627(1)			2Tb5	3,738(1)				
	Tb1	3,628(1)			2Tb3	4,189(2)				
	In1	3,671(2)		Tb4	2In1	2,695(1)	15			
	Tb2	3,696(1)			2In2	3,356(2)				
	Tb6	3,876(2)			4Tb1	3,413(1)				
	Tb1	3,934(2)			In2	3,891(1)				
	Tb4	4,021(1)			4Tb1	4,021(1)				
Tb2	In4	2,895(1)	14	Tb5	2Co1	2,958(1)	14			
	In3	2,966(1)			2Co2	3,057(1)				
	In1	3,008(1)			Tb6	3,339(2)				
	Co1	3,245(2)			Tb5	3,417(2)				
	Co1	3,307(1)			4Tb3	3,738(1)				
	Co2	3,461(1)			4Tb2	3,873(2)				
	Tb3	3,499(1)		Tb6	2Co1	3,146(1)	13			
	2Tb2	3,627(2)			2In1	3,247(1)				
	Tb1	3,627(1)			2In2	3,250(1)				
	Tb3	3,641(1)			Tb5	3,339(2)				
	Tb2	3,682(1)			4Tb1	3,876(2)				
	Tb1	3,696(1)			2Tb4	4,137(1)				
	Tb5	3,873(2)			Co1	In2		In2	3,068(1)	10
	Tb5	2,958(1)				4Tb1		3,209(1)		
Tb6	3,146(1)	2Tb6	3,250(1)							
2Tb2	3,245(2)	2Tb4	3,356(2)							
2Tb2	3,307(1)	Tb4	3,891(1)							
In1	3,307(1)	In3	In3	2,721(2)		10				
2Tb1	3,370(2)		In4	2,834(2)						
2Tb3	3,571(2)	Co2	4Tb2	2,966(1)	10					
2Tb5	3,057(1)		4Tb3	3,260(1)						
2Tb3	3,128(2)		In4	In3		2,834(2)				
2Tb3	3,287(2)			4Tb2		2,895(1)				
4Tb2	3,461(1)	In1	4Tb1	3,096(1)	10					
Tb4	2,695(1)		In5	3,718(2)						
2Tb1	2,696(1)		In5	8Tb1		3,224(1)				
2Tb2	3,008(1)			2In4		3,718(2)				
Tb6	3,247(1)									
Co1	3,307(1)									
2Tb1	3,671(2)									

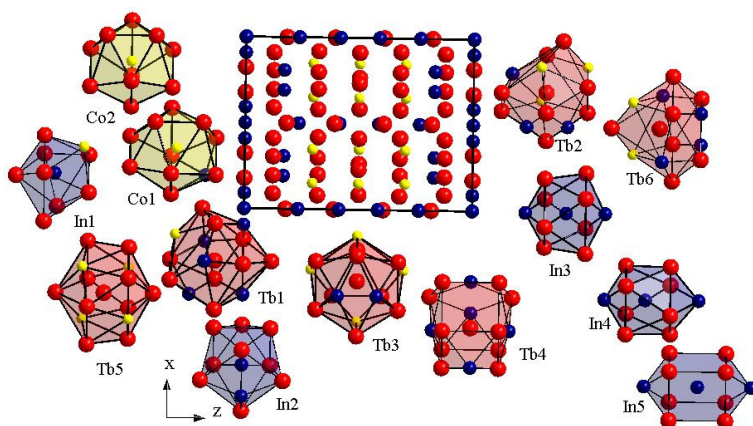


Рис. 4. Проекція кристалічної структури сполуки $Tb_{26}Co_6In_{11}$ на площину XZ і координаційні многогранники атомів.

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 ізоконцентрати кобальту у сполуці $TbCo_3$ (до 5 ат. %) та підтверджено існування 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., Napolitano 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., Sekamoto 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. Zarembo V., Dzevenko M., Nychporuk 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. Nychporuk 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. Zarembo 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., Zarembo V. I., Aksehrud 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. Zarembo V., Dzevenko M., Nychporuk 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., Bratash L., Zarembo 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. Zarembo V., Nychporuk 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., Zarembo 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., Kinzhybalo V. V., Kalychak Ya. M. $\text{RE}_{10}\text{Co}_3\text{In}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$) – 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. $\text{R}_{11}\text{Co}_4\text{In}_9$ ($\text{R} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$) – 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 $\text{RE}_{23}\text{Co}_{6.7}\text{In}_{20.3}$ ($\text{RE} = \text{Gd–Tm, Lu}$): 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 $\text{Re}_{14}\text{Co}_3\text{In}_3$ ($\text{RE} = \text{Y, Tb, Dy, Ho, Er}$). *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 Zweistoffsystem 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 $\text{R} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$. *Acta Crystallogr. B.* 1976. Vol. 32. P. 2697–2699. <https://doi.org/10.1107/S0567740876008595>.
34. Yatsenko S. P., Semyannikov A. A., Shkarov 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., Mazzone D., Ferro R.* The $R3\text{In}_5$ and $R3\text{Tl}_5$ 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 , $\text{Tb}_{23}\text{Co}_7\text{In}_{20}$, $\text{Tb}_{26}\text{Co}_5\text{In}_{12}$ and $\text{Tb}_6\text{Co}_2\text{In}$. *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 $\text{Er}_{1-x}\text{Co}_3\text{In}_x$ ($x = 0.07; 0.28$). *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.* $\text{Lu}_{26}\text{Tl}_{17-x}\text{In}_x$ ($T = \text{Rh, Ir, Pt}$) – first indium intermetallics with $\text{Sm}_{26}\text{Co}_{11}\text{Ga}_6$ type structure. *Z. Naturforsch.* 2022. Vol. 77b. P. 735–741. <https://doi.org/10.1515/znb-2022-0111>.
45. *Yarmolyuk Y.P., Grin Y., Olesh O.M.* Crystal structure of the compounds $R_{26}\text{Ga}_x\text{Co}_{17-x}$ ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, or Sm,}$) and $R_{26}\text{Ga}_x\text{Ni}_{17-x}$ ($R = \text{Ce, Pr, Nd, or Sm}$). *Sov. Phys. Crystallogr.* 1980. Vol. 25. P. 143–146.
46. *Gladyshevskii R.E., Grin Y., Yarmolyuk Y.P.* The crystal structure of $R_6\text{GaCo}_2$ compounds ($R = \text{Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$). *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 $\text{Tb}_{26}\text{Co}_{6.4}\text{In}_{10.6}$ 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 DYMTRYADI, 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,
Kyrila i Mefodiya 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 TbCoIn₅ (HoCoGa₅-type structure), Tb₂CoIn₈ (Ho₂CoGa₈-type structure), TbCo₂In (PrCo₂Ga-type structure), Tb₁₀Co₃In₁₀ (Tb₁₀Co₃In₁₀-type structure), Tb₁₁Co₄In₉ (Nd₁₁Pd₄In₉-type structure), Tb₂₃Co_{6,7}In_{20,3} (Er₂₃Co_{6,7}In_{20,3}-type structure), Tb₆Co_{2,14}In_{0,86} (Ho₆Co₂Ga-type structure), Tb₁₄Co₃In₃ (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 Tb₂₆Co₆In₁₁ compound was refined using X-ray powder data (STOE STADI P, Cu K α ₁ radiation). It belongs to Sm₂₆Co₁₁Ga₆ structure type (space group *P4/mbm*, *tP*86, *a* = 11.893(6); *c* = 15.824(8) Å, *R*_{wp} = 0.0552). The crystal structure of the compounds Tb₅Co₃In₂ and TbCo₄In remains unknown. The substitution of Tb for In up to 5 at.% was observed for compound TbCo₃.

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 Tb₂₆Co₆In₁₁, Tb₆Co_{2,14}In_{0,86} and Tb₁₄Co₃In₃. 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 TbCoIn₅ and Tb₂CoIn₈ are built from fragments of structural types AuCu₃ and PtHg₂, compound TbCo₂In – from fragments of CsCl- and CaCu₅-types, and compounds Tb₁₀Co₃In₁₀, Tb₁₁Co₄In₉, Tb₂₃Co_{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.