

Львівський національний університет імені Івана Франка
Міністерства освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ДАНКЕВИЧ РОМАН ВАСИЛЬОВИЧ

УДК 546+548.736.4

ДИСЕРТАЦІЯ
СИСТЕМИ Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}: ФАЗОВІ РІВНОВАГИ
ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК

10 Природничі науки

102 Хімія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Р. В. Данкевич

Науковий керівник: Токайчук Ярослав Олексійович, кандидат хімічних наук,
старший дослідник

Львів – 2023

АНОТАЦІЯ

Данкевич Р. В. Системи $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$: фазові рівноваги та кристалічна структура сполук. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 “Хімія” галузі знань 10 “Природничі науки”. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2023.

Дисертаційна робота присвячена експериментальному дослідженню хімічної взаємодії компонентів у потрійних системах $Gd-Si-Sn$, $Gd-Ge-Sn$, $Gd-Si-Sb$ і $Gd-Ge-Sb$, встановленню фазових рівноваг та побудові ізотермічних перерізів діаграм стану при $600^{\circ}C$, синтезу та визначенню кристалічної структури сполук, які в них утворюються, і виведенню їхніх кристалохімічних закономірностей.

Перед експериментальним дослідженням здійснено систематизацію та аналіз літературних відомостей про компоненти досліджуваних систем, діаграми стану подвійних систем $Gd-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ і $\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$ та потрійних систем $PЗМ-Si-Ge$ і $PЗМ-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb,Bi\}$, а також про кристалічні структури сполук, що в них утворюються. Зроблено відповідні висновки і спрогнозовано можливий характер взаємодії компонентів у системах $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$.

Для виконання завдань дисертаційної роботи електродуговим сплавлянням і подальшим гомогенізуючим відпалом при $600^{\circ}C$ впродовж 1-2 місяців синтезовано 32 двокомпонентні та 167 трикомпонентних сплавів потрійних систем $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$, а також три сплави у спорідненій потрійній системі $La-Ge-Bi$. Як вихідні компоненти використали компактні прості речовини. Фазовий склад сплавів та кристалічні структури індивідуальних фаз визначено рентгенівським фазовим та структурним аналізами (метод порошку). Встановлення кількісного елементного складу індивідуальних фаз здійснено

методами скануючої електронної мікроскопії та локального енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу.

Рентгенівські порошкові дифракційні дані отримували на дифрактометрах STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$) і ДРОН-2.0М (проміння Fe $K\alpha$), а локальний рентгенівський спектральний аналіз проведено з використанням скануючого електронного мікроскопа Tescan Vega 3 LMU з двома детекторами (вторинних електронів і зворотно розсіяних електронів) і енергодисперсійним рентгенівським аналізатором Oxford Instruments Aztec ONE з детектором X-Max^N20 і растрового електронного мікроскопа РЕММА-102-02 з енергодисперсійним рентгенівським спектрометром ЕДАР.

У результаті експериментальних досліджень вперше визначено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} при 600°C у повних концентраційних інтервалах. Встановлено існування дев'яти тернарних сполук. У спорідненій системі La–Ge–Bi синтезовано одну нову тернарну сполуку. Для всіх синтезованих тернарних сполук визначено параметри кристалічних структур.

У системі Gd–Si–Sn при 600°C встановлено існування неперервного ряду твердих розчинів $Gd_5Si_{3-0}Sn_{0-3}$ (структурний тип Mn_5Si_3 , символ Пірсона $hP16$, просторова група $P6_3/mcm$, $a = 8,5113(5)-9,0306(13)$, $c = 6,4206(3)-6,5941(10)$ Å), а також обмежених твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук: силіцид Gd_5Si_4 розчиняє 21,3 ат.% Sn, а станіди $GdSn_3$, Gd_3Sn_7 , $GdSn_2$, $Gd_{11}Sn_{10}$ та Gd_5Sn_4 – 4, 2, 5,5, 4 та 6,5 ат.% Si, відповідно. У системі існує одна тернарна сполука: $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ (Hf_5CuSn_3 , $hP18$, $P6_3/mcm$, $a = 9,0672(8)$, $c = 6,5773(5)$ Å).

Ізотермічний переріз діаграми стану при 600°C системи Gd–Ge–Sn містить два неперервні ряди твердих розчинів: $Gd_5Ge_{4-0}Sn_{0-4}$ (Sm_5Ge_4 , $oP36$, $Pnma$, $a = 7,8565(12)-8,040(2)$, $b = 14,812(2)-15,552(3)$, $c = 7,7781(12)-8,201(2)$ Å) і $Gd_5Ge_{3-0}Sn_{0-3}$ (Mn_5Si_3 , $hP16$, $P6_3/mcm$, $a = 8,5702(8)-9,0306(13)$, $c = 6,4305(5)-6,5941(10)$ Å), а також обмежені тверді розчини заміщення на основі інших бінарних сполук. Бінарний германід $Gd_{11}Ge_{10}$ розчиняє 6 ат.% Sn, а бінарні станіди $GdSn_3$, Gd_3Sn_7 , $GdSn_2$ та $Gd_{11}Sn_{10}$ – 5,5, 2, 5 та 3,5 ат.% Ge, відповідно. У

системі існують три тернарні сполуки: $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,84}\text{Sn}_{0,92}$ ($\text{Nd}_2\text{Ge}_{3,55}\text{Sn}_{1,24}$, *oS40*, *Cmcm*, $a = 4,0434(6)$, $b = 35,284(6)$, $c = 4,1724(6)$ Å), $\text{GdGe}_{0,85-0,75}\text{Sn}_{1,15-1,25}$ ($\text{ScCo}_{0,25}\text{Si}_{1,75}$, *oS12*, *Cmcm*, $a = 4,3035(4)-4,3206(4)$, $b = 16,4433(14)-16,4824(15)$, $c = 4,0961(4)-4,1270(4)$ Å) та $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,91}\text{Sn}_{0,80}$ ($\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,38}\text{Bi}_{0,42}$, *oS32*, *Cmcm*, $a = 4,0445(6)$, $b = 30,473(5)$, $c = 4,1694(6)$ Å).

Система Gd–Si–Sb при 600°C характеризується існуванням неперервного ряду твердих розчинів $\text{Gd}_5\text{Si}_{3-0}\text{Sb}_{0-3}$ (Mn_5Si_3 , *hP16*, *P6₃/mcm*, $a = 8,5113(5)-8,9745(6)$, $c = 6,4206(3)-6,3431(4)$ Å) та обмежених твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук: силіцид Gd_5Si_4 розчиняє 5 ат.% Sb, а антимоніди GdSb і Gd_3Sb_4 – 4 і 11,5 ат.% Si, відповідно. У системі існують дві тернарні сполуки: $\text{Gd}_5\text{Si}_{2,8-2,3}\text{Sb}_{1,2-1,7}$ (Sm_5Ge_4 , *oP36*, *Pnma*, $a = 7,863(4)$, $b = 15,070(9)$, $c = 7,894(4)$ Å для складу $\text{Gd}_5\text{Si}_{2,3}\text{Sb}_{1,7}$) і $\text{Gd}_5\text{Si}_{1,7-1,0}\text{Sb}_{2,3-3,0}$ (Eu_5As_4 , *oP36*, *Cmce*, $a = 15,205(8)$, $b = 7,913(5)$, $c = 7,959(4)$ Å для складу $\text{Gd}_5\text{Si}_{1,7}\text{Sb}_{2,3}$).

У системі Gd–Ge–Sb при 600°C також існує неперервний ряд твердих розчинів $\text{Gd}_5\text{Ge}_{3-0}\text{Sb}_{0-3}$ (Mn_5Si_3 , *hP16*, *P6₃/mcm*, $a = 8,5702(8)-8,9745(6)$, $c = 6,4305(5)-6,3431(4)$ Å), а також обмежені тверді розчини заміщення на основі інших бінарних сполук: германіди $\text{Gd}_{11}\text{Ge}_{10}$ і Gd_5Ge_4 розчиняють 6 і 10 ат.% Sb, а антимоніди GdSb і Gd_4Sb_3 – 6 і 28 ат.% Ge. У системі існують три тернарні сполуки: $\text{Gd}_6\text{Ge}_{4,3}\text{Sb}_{11,7}$ ($\text{Gd}_6\text{Ge}_{4,3}\text{Sb}_{11,7}$, *oI46*, *Immm*, $a = 4,1420(4)$, $b = 10,4411(9)$, $c = 26,228(2)$ Å), $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,28}\text{Sb}_{0,65}$ ($\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,38}\text{Bi}_{0,42}$, *oS32*, *Cmcm*, $a = 4,0198(2)$, $b = 30,3729(18)$, $c = 4,1340(2)$ Å) і $\text{Gd}_5\text{Ge}_{1,8-0,9}\text{Sb}_{2,2-3,1}$ (Eu_5As_4 , *oS36*, *Cmce*, $a = 12,241(7)$, $b = 8,025(3)$, $c = 8,039(3)$ Å для складу $\text{Gd}_5\text{Ge}_{0,9}\text{Sb}_{3,1}$).

Встановлено особливості взаємодії компонентів у системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}, здійснено порівняння систем між собою та зі спорідненими потрійними системами та виведено кристалохімічні закономірності тернарних сполук. Ізотермічні перерізи діаграм стану чотирьох досліджених систем подібні в областях, багатих на гадоліній, і відрізняються між собою у областях з невеликим вмістом гадолінію. Розчинність третього компонента у бінарних сполуках, а також області гомогенності тернарних сполук є більшими в частинах систем, багатих на гадоліній. У системах з Ge утворюється більша кількість тернарних

сполук (6) у порівнянні з системами з Si (3), а у системах зі Sb – більше тернарних сполук (5), порівняно з системами зі Sn (4). Склади тернарних сполук знаходяться у відносно невеликому концентраційному інтервалі – 27-58 ат.% Gd, а їхні кристалічні структури належать до семи структурних типів. Слід зазначити, що область існування тернарних сполук з Si (55,6-58 ат.% Gd) є вузькою за область існування тернарних сполук з Ge (27-55,6 ат.% Gd). Кристалічні структури восьми тернарних сполук систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} належать до ромбічної сингонії і лише структура сполуки $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ належить до гексагональної сингонії. У структурах тернарних сполук переважає тригонально-призматична координація атомів *p*-елементів. Для тернарних сполук систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} простежується тенденція до впорядкування різних сортів атомів.

Кристалічні структури тернарних сполук $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$, $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$, $Gd_2Ge_{3,28}Sb_{0,65}$ і $La_2Ge_{3,03}Bi_{0,81}$ належать до ромбічної сингонії і характеризуються частковим невпорядкуванням атомів Ge і Sn, Sb чи Bi в окремих правильних системах точок, а також позиційним невпорядкуванням атомів Ge, змодельованим розщепленням позицій. Структури сполук є представниками серій лінійних неоднорідних структур, побудованих зрощенням фрагментів простих структурних типів: $(3AlB_2|CaF_2|Po|CaF_2)_2$ – $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$; $(3AlB_2|2CaF_2)_2$ – $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$, $Gd_2Ge_{3,28}Sb_{0,65}$ і $La_2Ge_{3,03}Bi_{0,81}$.

Кристалічна структура тернарної сполуки $GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25}$ характеризується частковим невпорядкуванням атомів Ge і Sn в одній правильній системі точок. Вона належить до гомологічної серії лінійних неоднорідних структур, побудованих зрощенням фрагментів структурних типів AlB_2 і CaF_2 , що чергуються у послідовності $(AlB_2|2CaF_2)_2$.

У системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} при 600°C на ізоконцентраціях 55,6 ат.% Gd існують бінарні і тернарні фази $Gd_5(M_{1-x}M'_x)_4$ ($M = Si, Ge; M' = Sn, Sb$), структури яких належать до споріднених структурних типів Gd_5Si_4 , Sm_5Ge_4 , Eu_5As_4 : тверді розчини заміщення $Gd_5Si_{4-2,08}Sn_{0-1,92}$ та $Gd_5Si_{4-3,55}Sb_{0-0,45}$ зі структурою типу Gd_5Si_4 (*oP36*, *Pnma*); неперервний ряд твердих розчинів заміщення $Gd_5Ge_{4-0}Sn_{0-4}$, тверді розчини заміщення $Gd_5Si_{0-0,58}Sn_{4-3,42}$ і $Gd_5Ge_{4-3,10}Sb_{0-0,90}$, тернарна сполука

$Gd_5Si_{2,8-2,3}Sb_{1,2-1,7}$ зі структурою типу Sm_5Ge_4 (*oP36*, *Pnma*); тернарні сполуки $Gd_5Si_{1,7-1,0}Sb_{2,3-3,0}$ і $Gd_5Ge_{1,8-0,9}Sb_{2,2-3,1}$ зі структурою типу Eu_5As_4 (*oS36*, *Cmce*). При збільшенні вмісту атомів Sn чи Sb, структурні типи реалізуються у такому порядку: $Gd_5Si_4 - Sm_5Ge_4 - Eu_5As_4$.

Кристалічна структура тернарної сполуки $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ характеризується впорядкованим розташуванням усіх сортів атомів і побудована тривимірною укладкою октаедрів \underline{SiGd}_6 і \underline{GdSn}_6 .

У структурах тернарних сполук систем $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$ атоми найменшого розміру (Si чи Ge) характеризуються двома типами координаційних многогранників: тригональними призмами – у структурах сполук $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$ (структурний тип $Nd_2Ge_{3,55}Sn_{1,24}$), $GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25}$ ($ScCo_{0,25}Si_{1,75}$), $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$ ($Gd_2Ge_{3,38}Bi_{0,42}$), $Gd_5Si_{2,8-2,3}Sb_{1,2-1,7}$ (Sm_5Ge_4), $Gd_5Si_{1,7-1,0}Sb_{2,3-3,0}$ (Eu_5As_4), $Gd_6Ge_{4,3}Sb_{11,7}$ ($Gd_6Ge_{4,3}Sb_{11,7}$), $Gd_2Ge_{3,28}Sb_{0,65}$ ($Gd_2Ge_{3,38}Bi_{0,42}$) і $Gd_5Ge_{1,8-0,9}Sb_{2,2-3,1}$ (Eu_5As_4); октаедрами (тригональними антипризмами) – у структурі сполуки $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ (Hf_5CuSn_3).

Ключові слова: гадоліній, силіцій, германій, станум, стибій, рентгенівська порошкова дифракція, рентгенівська спектроскопія, фазові рівноваги, діаграма стану, твердий розчин, інтерметалічна сполука, кристалічна структура, гомологічна серія, координаційний поліедр.

SUMMARY

Dankevych R. V. Systems Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}: phase equilibria and crystal structures of the compounds. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Thesis for the scientific degree of Doctor of Philosophy in the specialty 102 Chemistry of the field of knowledge 10 Natural Sciences. – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2023.

The dissertation is devoted to an experimental investigation of the chemical interaction of the components in the ternary systems Gd–Si–Sn, Gd–Ge–Sn, Gd–Si–Sb, and Gd–Ge–Sb, establishment of the phase equilibria and construction of the isothermal sections of the phase diagrams at 600°C, synthesis and determination of the crystal structures of the compounds that form in these systems, and derivation of crystal-chemical regularities.

Prior to the experimental investigation, the literature available on the phase diagrams of the binary systems Gd–{Si,Ge,Sn,Sb} and {Si,Ge}–{Sn,Sb} and the ternary systems R–Si–Ge and R–{Si,Ge}–{Sn,Sb,Bi}, as well as on the crystal structures of known compounds in these systems was compiled and analyzed. Conclusions were drawn and possible aspects of the interaction of the components in the systems Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} were predicted.

To fulfill the tasks of the dissertation, 32 two-component and 167 three-component alloys of the ternary systems Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}, as well as three alloys in the related ternary system La–Ge–Bi, were synthesized by arc melting, and submitted to subsequent homogenizing annealing at 600°C for 1-2 months. Chemical elements in the form of pieces were used as starting materials. The phase composition of the alloys and the crystal structures of the individual phases were determined by X-ray powder diffraction. The quantitative elemental composition of individual phases was analyzed by scanning electron microscopy and local energy-dispersive X-ray spectroscopy.

The X-ray diffraction patterns were obtained on powder diffractometers STOE Stadi P (radiation Cu $K\alpha_1$) and DRON-2.0M (radiation Fe $K\alpha$), and local X-ray spectral

analysis was performed on a scanning electron microscope Tescan Vega 3 LMU with two detectors (secondary electrons and back-scattered electrons), and an energy-dispersive X-ray analyzer Oxford Instruments Aztec ONE with the detector X-Max^N20, and on a raster electron microscope REMMA-102-02 with an energy-dispersive X-ray spectrometer EDAR.

Based on the experimental results, the phase equilibria at 600°C were determined for the first time and isothermal cross-sections of the phase diagrams of the Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} systems in the whole concentration region were constructed. The existence of nine ternary compounds was established. A new ternary compound was synthesized in the related La–Ge–Bi system. The complete crystal structures were determined for all of the ternary compounds.

The investigation of the system Gd–Si–Sn at 600°C revealed a continuous solid solution $\text{Gd}_5\text{Si}_{3-0}\text{Sn}_{0-3}$ (structure type Mn_5Si_3 , Pearson symbol $hP16$, space group $P6_3/mcm$, $a = 8.5113(5)\text{--}9.0306(13)$, $c = 6.4206(3)\text{--}6.5941(10)$ Å), and limited solid solutions of the substitution type based on binary compounds: the silicide Gd_5Si_4 dissolves up to 21.3 at.% Sn, and the stannides GdSn_3 , Gd_3Sn_7 , GdSn_2 , $\text{Gd}_{11}\text{Sn}_{10}$, and Gd_5Sn_4 up to 4, 2, 5.5, 4, and 6.5 at.% Si, respectively. One ternary compound exists in the system: $\text{Gd}_5\text{Si}_{0.62}\text{Sn}_3$ (Hf_5CuSn_3 , $hP18$, $P6_3/mcm$, $a = 9.0672(8)$, $c = 6.5773(5)$ Å).

The isothermal section at 600°C of the phase diagram of the system Gd–Ge–Sn contains two continuous solid solutions: $\text{Gd}_5\text{Ge}_{4-0}\text{Sn}_{0-4}$ (Sm_5Ge_4 , $oP36$, $Pnma$, $a = 7.8565(12)\text{--}8.040(2)$, $b = 14.812(2)\text{--}15.552(3)$, $c = 7.7781(12)\text{--}8.201(2)$ Å) and $\text{Gd}_5\text{Ge}_{3-0}\text{Sn}_{0-3}$ (Mn_5Si_3 , $hP16$, $P6_3/mcm$, $a = 8.5702(8)\text{--}9.0306(13)$, $c = 6.4305(5)\text{--}6.5941(10)$ Å), and limited solid solutions of the substitution type based on the binary compounds. The binary germanide $\text{Gd}_{11}\text{Ge}_{10}$ dissolves 6 at.% Sn, and the binary stannides GdSn_3 , Gd_3Sn_7 , GdSn_2 , and $\text{Gd}_{11}\text{Sn}_{10}$ dissolve 5.5, 2, 5, and 3.5 at.% Ge, respectively. Three ternary compounds were found: $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3.84}\text{Sn}_{0.92}$ ($\text{Nd}_2\text{Ge}_{3.55}\text{Sn}_{1.24}$, $oS40$, $Cmcm$, $a = 4.0434(6)$, $b = 35.284(6)$, $c = 4.1724(6)$ Å), $\text{GdGe}_{0.85-0.75}\text{Sn}_{1.15-1.25}$ ($\text{ScCo}_{0.25}\text{Si}_{1.75}$, $oS12$, $Cmcm$, $a = 4.3035(4)\text{--}4.3206(4)$, $b = 16.4433(14)\text{--}16.4824(15)$, $c = 4.0961(4)\text{--}4.1270(4)$ Å), and $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2.91}\text{Sn}_{0.80}$ ($\text{Gd}_2\text{Ge}_{3.38}\text{Bi}_{0.42}$, $oS32$, $Cmcm$, $a = 4.0445(6)$, $b = 30.473(5)$, $c = 4.1694(6)$ Å).

The system Gd–Si–Sb at 600°C is characterized by the existence of the continuous solid solution $\text{Gd}_5\text{Si}_{3-0}\text{Sb}_{0-3}$ (Mn_5Si_3 , *hP16*, *P6₃/mcm*, $a = 8.5113(5)$ – $8.9745(6)$, $c = 6.4206(3)$ – $6.3431(4)$ Å) and limited substitution-type solid solutions of the binary compounds: the silicide Gd_5Si_4 dissolves 5 at.% Sb, and the antimonides GdSb and Gd_3Sb_4 – 4 and 11.5 at.% Si, respectively. Two ternary compounds were observed: $\text{Gd}_5\text{Si}_{2.8-2.3}\text{Sb}_{1.2-1.7}$ (Sm_5Ge_4 , *oP36*, *Pnma*, $a = 7.863(4)$, $b = 15.070(9)$, $c = 7.894(4)$ Å for composition $\text{Gd}_5\text{Si}_{2.3}\text{Sb}_{1.7}$) and $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.7-1.0}\text{Sb}_{2.3-3.0}$ (Eu_5As_4 , *oP36*, *Cmce*, $a = 15.205(8)$, $b = 7.913(5)$, $c = 7.959(4)$ Å for the composition $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.7}\text{Sb}_{2.3}$).

Also the system Gd–Ge–Sb contains a continuous Mn_5Si_3 -type solid solution, $\text{Gd}_5\text{Ge}_{3-0}\text{Sb}_{0-3}$ (Mn_5Si_3 , *hP16*, *P6₃/mcm*, $a = 8.5702(8)$ – $8.9745(6)$, $c = 6.4305(5)$ – $6.3431(4)$ Å) at 600°C, and limited solid solutions of the substitution type based on binary compounds: the germanides $\text{Gd}_{11}\text{Ge}_{10}$ and Gd_5Ge_4 dissolve 6 and 10 at.% Sb, and the antimonides GdSb and Gd_4Sb_3 – up to 6 and 28 at.% Ge. Three ternary compounds were found to exist at 600°C: $\text{Gd}_6\text{Ge}_{4.3}\text{Sb}_{11.7}$ ($\text{Gd}_6\text{Ge}_{4.3}\text{Sb}_{11.7}$, *oI46*, *Immm*, $a = 4.1420(4)$, $b = 10.4411(9)$, $c = 26.228(2)$ Å), $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3.28}\text{Sb}_{0.65}$ ($\text{Gd}_2\text{Ge}_{3.38}\text{Bi}_{0.42}$, *oS32*, *Cmcm*, $a = 4.0198(2)$, $b = 30.3729(18)$, $c = 4.1340(2)$ Å), and $\text{Gd}_5\text{Ge}_{1.8-0.9}\text{Sb}_{2.2-3.1}$ (Eu_5As_4 , *oS36*, *Cmce*, $a = 12.241(7)$, $b = 8.025(3)$, $c = 8.039(3)$ Å for the composition $\text{Gd}_5\text{Ge}_{0.9}\text{Sb}_{3.1}$).

The main features of the interaction of the components in the systems Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} were established, the systems were compared with each other and with related ternary systems, and crystal-chemical regularities of the ternary compounds were deduced. The isothermal sections of the phase diagrams of the four studied systems are similar in the Gd-rich region but differ from each other in the Gd-poor regions. The solubility of the third component in the binary compounds, as well as the homogeneity ranges of the ternary compounds, are larger in the Gd-rich region of the systems. More ternary compounds are formed in the systems with Ge (6) than in the systems with Si (3), and more ternary compounds are formed in the systems with Sb (5) than in the systems with Sn (4). The compositions of the ternary compounds cover a relatively narrow concentration range, 27–58 at.% Gd, and their crystal structures belong to seven structure types. It should be noted that the range of existence of ternary

compounds with Si (55.6-58 at.% Gd) is narrower than the range of existence of ternary compounds with Ge (27-55.6 at.% Gd). The crystal structures of eight of the ternary compounds of the Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} systems have orthorhombic symmetry, and only the structure of the compound $\text{Gd}_5\text{Si}_{0.62}\text{Sn}_3$ has hexagonal symmetry. Trigonal-prismatic coordination of the *p*-element atoms prevails in the structures of the ternary compounds in the Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} system. A tendency to ordering of the different chemical elements is observed.

The crystal structures of the ternary compounds $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3.84}\text{Sn}_{0.92}$, $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2.91}\text{Sn}_{0.80}$, $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3.28}\text{Sb}_{0.65}$, and $\text{La}_2\text{Ge}_{3.03}\text{Bi}_{0.81}$ exhibit orthorhombic symmetry and are characterized by partial disorder of Ge and Sn, Sb, or Bi atoms on particular atom sites, as well as by positional disorder of Ge atoms, which was modeled by split positions. The structures of the compounds belong to homologous series of linear intergrowth structures built by the intergrowth of slabs characteristic of simple structure types: $(3\text{AlB}_2|\text{CaF}_2|\text{Po}|\text{CaF}_2)_2$ for $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3.84}\text{Sn}_{0.92}$, and $(3\text{AlB}_2|2\text{CaF}_2)_2$ for $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2.91}\text{Sn}_{0.80}$, $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3.28}\text{Sb}_{0.65}$, and $\text{La}_2\text{Ge}_{3.03}\text{Bi}_{0.81}$.

The crystal structure of the ternary compound $\text{GdGe}_{0.85-0.75}\text{Sn}_{1.15-1.25}$ is characterized by partial disorder of Ge and Sn atoms on one atom site. It belongs to the homologous series of linear intergrowth structures combining fragments of the structure types AlB_2 and CaF_2 , here in the sequence $(\text{AlB}_2|2\text{CaF}_2)_2$.

Several binary and ternary phases of the general formula $\text{Gd}_5(M_{1-x}M'_x)_4$ ($M = \text{Si}, \text{Ge}; M' = \text{Sn}, \text{Sb}$) exist along the isoconcentrate of 55.6 at.% Gd in the systems Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} at 600°C. The structures belong to the related structure types Gd_5Si_4 , Sm_5Ge_4 , and Eu_5As_4 : substitutional solid solutions $\text{Gd}_5\text{Si}_{4-2.08}\text{Sn}_{0-1.92}$ and $\text{Gd}_5\text{Si}_{4-3.55}\text{Sb}_{0-0.45}$ with the structure type Gd_5Si_4 (*oP36*, *Pnma*); a continuous solid solution $\text{Gd}_5\text{Ge}_{4.0}\text{Sn}_{0-4}$, limited solid solutions $\text{Gd}_5\text{Si}_{0-0.58}\text{Sn}_{4-3.42}$ and $\text{Gd}_5\text{Ge}_{4-3.10}\text{Sb}_{0-0.90}$, and the ternary compound $\text{Gd}_5\text{Si}_{2.8-2.3}\text{Sb}_{1.2-1.7}$ with Sm_5Ge_4 -type structures (*oP36*, *Pnma*); the ternary compounds $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.7-1.0}\text{Sb}_{2.3-3.0}$ and $\text{Gd}_5\text{Ge}_{1.8-0.9}\text{Sb}_{2.2-3.1}$ with Eu_5As_4 -type structures (*oS36*, *Cmce*). When the content of Sn or Sb increases, the structure types are adopted in the following order: $\text{Gd}_5\text{Si}_4 - \text{Sm}_5\text{Ge}_4 - \text{Eu}_5\text{As}_4$.

The crystal structure of the ternary compound $\text{Gd}_5\text{Si}_{0.62}\text{Sn}_3$ is characterized by an ordered arrangement of the chemical elements and is built by a three-dimensional arrangement of SiGd_6 and GdSn_6 octahedra.

In the structures of the ternary compounds of the systems $\text{Gd}-\{\text{Si,Ge}\}-\{\text{Sn,Sb}\}$, the smallest atoms (Si or Ge) are characterized by two types of coordination polyhedron: trigonal prisms in the structures of the compounds $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3.84}\text{Sn}_{0.92}$ (structure type $\text{Nd}_2\text{Ge}_{3.55}\text{Sn}_{1.24}$), $\text{GdGe}_{0.85-0.75}\text{Sn}_{1.15-1.25}$ ($\text{ScCo}_{0.25}\text{Si}_{1.75}$), $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2.91}\text{Sn}_{0.80}$ ($\text{Gd}_2\text{Ge}_{3.38}\text{Bi}_{0.42}$), $\text{Gd}_5\text{Si}_{2.8-2.3}\text{Sb}_{1.2-1.7}$ (Sm_5Ge_4), $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.7-1.0}\text{Sb}_{2.3-3.0}$ (Eu_5As_4), $\text{Gd}_6\text{Ge}_{4.3}\text{Sb}_{11.7}$ ($\text{Gd}_6\text{Ge}_{4.3}\text{Sb}_{11.7}$), $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3.28}\text{Sb}_{0.65}$ ($\text{Gd}_2\text{Ge}_{3.38}\text{Bi}_{0.42}$), and $\text{Gd}_5\text{Ge}_{1.8-0.9}\text{Sb}_{2.2-3.1}$ (Eu_5As_4); and octahedra (trigonal antiprisms) in the structure of the compound $\text{Gd}_5\text{Si}_{0.62}\text{Sn}_3$ (Hf_5CuSn_3).

Keywords: gadolinium, silicon, germanium, tin, antimony, X-ray powder diffraction, X-ray spectroscopy, phase equilibria, phase diagram, solid solution, intermetallic compound, crystal structure, homologous series, coordination polyhedron.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Dankevych, R.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the ternary compound $Gd_2Ge_{3.84}Sn_{0.92}$. *Chem. Met. Alloys* **2019**, *12* (1/2), 33–38.
<https://doi.org/10.30970/cma12.0392>
2. Tokaychuk, Ya.; Vynnyk, R.; **Dankevych, R.**; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the ternary compound $La_2Ge_{3.03}Bi_{0.81}$. *Chem. Met. Alloys* **2020**, *13* (3/4), 55–60.
<https://doi.org/10.30970/cma13.0405>
3. **Dankevych, R.**; Tokaychuk, Ya. The ternary system Gd–Ge–Sb at 600°C. *Chem. Met. Alloys* **2022**, *15* (1/2), 12–16.
<https://doi.org/10.30970/cma15.0423>
4. **Данкевич, Р.**; Токайчук, Я.; Гладішевський, Р. Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Gd–Si–Sb при 600°C. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* **2023**, *64*, 51–63.
<https://doi.org/10.30970/vch.6401.051>
5. **Dankevych, R.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. The ternary system Gd–Ge–Sn. *Vopr. Khim. Khim. Technol.* **2023**, *23* (5), 14–23.
<https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-150-5-14-23>

Апробація основних результатів дослідження на конференціях, симпозиумах, семінарах тощо:

1. **Dankevych, R.;** Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Phase relations in the system $GdGe_xSn_{2-x}$ ($x = 0-1$). Coll. Abstr. XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 25–29, 2016; p. 96.
2. **Данкевич, Р.;** Токайчук, Я.; Гладішевський, Р. Кристалічна структура сполуки $Gd_2Ge_{3,85}Sn_{0,93}$. Зб. наук. праць XVII Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2019”, м. Львів, Україна, 2–5 червня, 2019; с. Н41.
3. **Dankevych, R.;** Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Phase equilibria in the ternary system Gd–Ge–Sn at 600°C. Coll. Abstr. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 22–26, 2019; p. 76.
4. **Данкевич, Р.;** Токайчук, Я.; Гладішевський, Р. Система Gd–Si–Sb при 600°C. Зб. наук. праць XVIII Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2021”, м. Львів, Україна, 31 травня – 2 червня, 2021; с. Н28.
5. **Dankevych, R. V.;** Tokaychuk, Ya. O.; Gladyshevskii, R. E. Crystal structure of the new ternary compound $Gd_2Ge_{2.88}Sb_{0.65}$. Зб. тез. допов. V Міжнародної (XV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”, м. Вінниця, Україна, 22–24 березня, 2022; с. 43.
6. **Данкевич, Р. В.;** Токайчук, Я. О.; Гладішевський, Р. Є. Система Gd–Ge–Sb при 600°C. Матер. VI Всеукраїнської наукової конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, м. Житомир, Україна, 5 жовтня, 2022; с. 78–79.
7. **Dankevych, R.;** Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. The ternary system Gd–Si–Sn at 600°C. Coll. Abstr. XV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 25–27, 2023; p. 68.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	23
1.1. Компоненти потрійних систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}.....	23
1.2. Подвійні системи	25
1.2.1. Система Gd–Si.....	25
1.2.2. Система Gd–Ge	27
1.2.3. Система Gd–Sn.....	29
1.2.4. Система Gd–Sb.....	31
1.2.5. Системи {Si,Ge}–{Sn,Sb}	32
1.3. Потрійні системи.....	35
1.3.1. Системи PЗМ–Si–Ge.....	35
1.3.2. Системи PЗМ–{Si,Ge}–Sn	39
1.3.3. Системи PЗМ–{Si,Ge}–{Sb,Bi}	42
1.4. Висновки з огляду літератури. Обґрунтування вибору об'єктів дослідження	52
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	61
2.1. Синтез зразків.....	61
2.1.1. Вихідні компоненти.....	61
2.1.2. Синтез, контроль складу та гомогенізація сплавів.....	61
2.2. Рентгенівські методи дослідження.....	63
2.2.1. Рентгенофазовий аналіз.....	63
2.2.2. Локальний енергодисперсійний рентгеноспектральний аналіз.....	63
2.2.3. Рентгеноструктурний аналіз (метод полікристалу)	64
2.3. Кристалохімічний аналіз.....	66
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ	68
3.1. Бінарні сполуки систем Gd–{Si,Ge,Sn,Sb}.....	68
3.2. Діаграми стану потрійних систем	70
3.2.1. Система Gd–Si–Sn.....	70
3.2.2. Система Gd–Ge–Sn	75

	15
3.2.3. Система Gd–Si–Sb.....	80
3.2.4. Система Gd–Ge–Sb	86
3.3. Кристалічні структури тернарних сполук	90
3.3.1. Сполуки $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$, $Gd_2Ge_{3,28}Sb_{0,65}$ і $La_2Ge_{3,03}Bi_{0,81}$	90
3.3.2. Сполука $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$	105
3.3.3. Сполука $GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25}$	110
3.3.4. Сполука $Gd_6Ge_{4,3}Sb_{11,7}$	114
3.3.5. Сполуки $Gd_5(M_{1-x}Sb_x)_4$ ($M = Si, Ge$)	116
3.3.6. Сполука $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$	123
РОЗДІЛ 4 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	127
4.1. Фазові рівноваги у системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}: подібності та відмінності.....	127
4.2. Особливості взаємодії компонентів у системах PЗМ–{Si,Ge}–{Sn,Sb,Bi}	130
4.3. Кристалохімічні закономірності тернарних сполук систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}	133
4.3.1. Гомологічні серії структур на основі типів AlB_2 , CaF_2 і Po	133
4.3.2. Послідовність реалізації типів структур тернарних фаз $Gd_5(M_{1-x}M'_x)_4$	141
4.4.3. Тернарна фаза включення до типу Mn_5Si_3	142
ВИСНОВКИ.....	144
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	146
ДОДАТОК.....	161

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ат.% – атомний відсоток;

КЗП – коефіцієнт заповнення позиції;

КЧ – координаційне число;

НРТР – неперервний ряд твердих розчинів;

Літ. – література;

мас.% – масовий відсоток;

ПГ – просторова група;

ПСТ – правильна система точок;

РЗМ, R – рідкісноземельний метал;

СТ – структурний тип;

СП – символ Пірсона;

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – параметри елементарної комірки;

$B_{\text{ізо}}$ – ізотропний параметр зміщення атомів;

L – область рідкого стану;

M, M' – p -елемент;

V – об'єм елементарної комірки;

x, y, z – координати атомів;

Z – кількість формульних одиниць в елементарній комірці;

δ – міжатомна віддаль;

\times – знак переносу хімічної формули.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження та її актуальність. Наукові дослідження в галузі хімії насамперед спрямовані на синтез нових сполук для розробки функціональних матеріалів з необхідним для практичного застосування комплексом хімічних, фізичних, механічних властивостями. Особливу увагу приділяють синтезу нових неорганічних, в тому числі інтерметалічних, сполук оскільки створені на їхній основі матеріали проявляють унікальні властивості і здатні функціонувати в різноманітних умовах.

Встановлення взаємозв'язків між хімічним складом речовин та їхньою кристалічною структурою є передумовою розробки новітніх матеріалів. Тому фундаментальні дослідження хімічної взаємодії металів у багатокомпонентних системах, встановлення фазових рівноваг, визначення областей гомогенності сполук, побудова діаграм стану, прецизійне визначення кристалічної структури сполук і виведення їхніх кристалохімічних закономірностей є актуальними.

Дослідження діаграм стану багатокомпонентних систем за участю рідкісноземельних металів привертає увагу у зв'язку з їхнім практичним використанням як модифікуючих добавок до металів та сплавів, а також пошуком нових сполук для розробки металічних матеріалів із спеціальними фізичними властивостями. Зокрема, сполуки гадолінію та елементів 14 і 15 групи періодичної системи з загальною стехіометрією Gd_5M_4 ($M = Si, Ge, Sn, Sb$) досліджують з огляду на їхні магнетокалоричні властивості. Крім того, гадоліній і його сполуки, з огляду на високе поглинання нейтронів, широко використовують у нейтронографії та у ядерній промисловості, зокрема для екранування та поглинання нейтронів в аварійних системах відключення ядерних реакторів.

Велике практичне застосування у радіоелектронній та ядерній техніці мають сполуки кремнію та германію. Завдяки напівпровідниковим властивостям Si та Ge широко використовують для виготовлення мікроелектронних приладів. Олово володіє високою корозійною стійкістю; його широко використовують в різних галузях промисловості. Також, їх часто використовують для легування металічних

конструкційних матеріалів з метою підвищення експлуатаційних характеристик, у тому числі стійкості до корозії. Систематичні дослідження інтерметалічних сполук з оловом та стибієм розпочались відносно недавно і, станом на сьогодні, вже синтезовані сполуки, що характеризуються високими температурами феромагнітного впорядкування, співіснуванням магнетизму і надпровідності. Вони володіють також напівпровідниковими властивостями. Олово та стибій, при легуванні металічних сплавів підвищують їхню пластичність і корозійну стійкість, що знайшло широке використання в різних галузях промисловості, зокрема для створення нових магнітних, термоелектричних і напівпровідникових матеріалів.

Побудова діаграм стану потрійних систем $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$, встановлення меж розчинності третього компонента у бінарних сполуках і областей гомогенності та кристалічної структури тернарних сполук дасть можливість з'ясувати особливості хімічної взаємодії компонентів у цих системах, умови утворення та існування бінарних і тернарних фаз, закономірності їхньої кристалічної структури, що буде цінною інформацією для прогнозу взаємодії компонентів в інших системах за участю рідкісноземельних металів та елементів 14-15 груп періодичної системи, і для цілеспрямованого синтезу нових сполук як основи перспективних функціональних матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності з науково-тематичними програмами Міністерства освіти і науки України, зокрема за держбюджетними темами: “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення”, номер державної реєстрації 0118U003609 та “Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення високоефективних матеріалів”, номер державної реєстрації 0121U109766. Здобувач проводив експериментальні дослідження, пов'язані з синтезом зразків, рентгенофазовим, рентгеноспектральним і рентгеноструктурним аналізами, побудовою ізотермічних перерізів діаграм стану, встановленням існування

бінарних і тернарних сполук, а також твердих твердих розчинів, визначенням їхніх областей гомогенності і кристалографічних параметрів.

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – встановлення особливостей хімічної взаємодії компонентів у потрійних системах Gd–Si–Sn, Gd–Ge–Sn, Gd–Si–Sb і Gd–Ge–Sb, побудова ізотермічних перерізів діаграм стану систем при 600°C, визначення параметрів кристалічної структури тернарних сполук і виведення їхніх кристалохімічних закономірностей. Для досягнення мети необхідно було:

- провести огляд і критичний аналіз літературних відомостей за темою дисертаційної роботи;
- синтезувати дво- та трикомпонентні сплави у системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}, здійснити їхній рентгенофазовий і рентгеноструктурний аналізи;
- визначити межі твердих розчинів на основі бінарних сполук та області гомогенності тернарних сполук;
- побудувати ізотермічні перерізи діаграм стану систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} при 600°C у повних концентраційних інтервалах;
- визначити параметри кристалічних структур синтезованих тернарних сполук і провести їхній кристалохімічний аналіз;
- проаналізувати закономірності існування тернарних сполук у системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}; вивести кристалохімічні закономірності.

Об'єкт дослідження: взаємодія компонентів у потрійних системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}.

Предмет дослідження: фазові рівноваги у системах Gd–Si–Sn, Gd–Si–Sb, Gd–Ge–Sn і Gd–Ge–Sb при 600°C, кристалічні структури твердих розчинів і тернарних сполук.

Методи синтезу та дослідження: електродугове сплавляння компонентів і гомогенізуючий відпал, рентгенофазовий аналіз, рентгеноструктурний аналіз методом порошку (визначення структури та уточнення параметрів), скануюча електронна мікроскопія та локальний енергодисперсійний рентгеноспектральний

аналіз сплавів, обробка результатів експерименту за допомогою фахових комп'ютерних програм, кристалохімічний аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше визначено фазові рівноваги і побудовано ізотермічні перерізи при 600°C діаграм стану потрійних систем Gd–Si–Sn, Gd–Ge–Sn, Gd–Si–Sb і Gd–Ge–Sb у повних концентраційних інтервалах. Встановлено межі твердих розчинів на основі бінарних сполук та області гомогенності тернарних сполук; знайдено п'ять неперервних рядів твердих розчинів між ізоструктурними бінарними сполуками та 18 обмежених твердих розчинів заміщення на основі бінарних інтерметалідів. Встановлено існування десяти тернарних сполук (4 станідів і 6 антимонідів) при 600°C. Для всіх тернарних сполук рентгенівським дифракційним методом полікристалу визначено параметри кристалічних структур.

У результаті експериментальних досліджень встановлено особливості взаємодії компонентів у потрійних системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}, проведено порівняльний аналіз їхніх діаграм стану між собою та з діаграмами стану споріднених систем, виведено кристалохімічні закономірності тернарних сполук Gd і двох елементів 14, чи 14 і 15 груп періодичної системи, встановлено взаємозв'язок між хімічним складом і кристалічною структурою тернарних інтерметалідів у досліджених системах.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані в результаті експериментальних досліджень відомості про взаємодію компонентів у потрійних системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} і параметри кристалічних структур тернарних сполук, що утворюються в цих системах, важливі для неорганічної хімії, кристалохімії і матеріалознавства. На основі результатів дисертаційної роботи можна здійснювати прогноз взаємодії компонентів в інших потрійних системах за участю різкісноземельних металів з елементами 14 і 15 груп періодичної системи і проводити ідентифікацію багатоконпонентних інтерметалічних фаз під час розробки функціональних матеріалів. Отримані відомості про фазові рівноваги, ізотермічні перерізи діаграм стану, кристалічні структури сполук і їхні кристалохімічні особливості використовують під час викладання фахових

навчальних дисциплін для студентів хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка: “Фізико-хімічний аналіз (діаграми стану)”, “Методи визначення кристалічної будови речовини”, “Прикладна кристалохімія”. Побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану поповнюють базу даних ASM Alloy Phase Diagram Database, США, Швейцарія, Японія. Масиви рентгенівських дифракційних даних і параметри кристалічних структур тернарних сполук внесено в бази даних Міжнародного центру дифракційних даних ICDD, США (4 сполуки) і Pearson’s Crystal Data, США, Швейцарія (4 сполуки).

Особистий внесок здобувача. Формулювання та обґрунтування мети та завдань досліджень здійснено разом з науковим керівником ст. докл. Токайчуком Я.О. Здобувач самостійно, за рекомендаціями наукового керівника, здійснив пошук, систематизацію та аналіз літературних відомостей за темою дисертаційної роботи та експериментальну частину дослідження – синтезував і провів термічну обробку сплавів систем $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$, здійснив їхній фазовий аналіз, визначив фазові рівноваги, побудував ізотермічні перерізи діаграм стану. Визначення та уточнення кристалічних структур тернарних сполук проведено спільно з науковим керівником ст. докл. Токайчуком Я.О. Обговорення результатів досліджень і формулювання висновків дисертаційної роботи здійснено з акад. НАН України, проф. Гладишевським Р.Є та науковим керівником ст. докл. Токайчуком Я.О.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи були представлені на наукових семінарах кафедри неорганічної хімії, Звітних наукових конференціях Львівського університету (м. Львів, 2019, 2020, 2021, 2022) та на семи міжнародних та українських наукових конференціях: International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 2016, 2019, 2023), Наукових конференціях “Львівські хімічні читання” (м. Львів, 2019, 2021), V Міжнародній науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення” (м. Вінниця, 2022), VI Всеукраїнській науковій конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи” (м. Житомир, 2022).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 5 статей у фахових виданнях, у тому числі 1 у міжнародному виданні, що входить до наукометричної бази даних Scopus (квартиль Q3), та тези 7 доповідей на конференціях, з них 4 – на міжнародних.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних у роботі літературних джерел і додатку. Дисертація викладена на 164 сторінках (з них 4 сторінки додатку), містить 45 таблиць та 63 рисунки. Список використаних літературних джерел нараховує 150 найменувань.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Перед експериментальним дослідженням потрібних систем Gd–Si–Sn, Gd–Ge–Sn, Gd–Si–Sb і Gd–Ge–Sb ми систематизували і проаналізували літературні відомості про компоненти, подвійні системи, які обмежують досліджувані потрібні, споріднені потрібні системи, а також кристалічні структури сполук, що в них утворюються. Під час написання цього розділу використано наукові бази даних ASM Alloy Phase Diagram Database [1], Pauling File [2], Binary Alloy Phase Diagrams [3], Pearson's Crystal Data [4], а також оригінальні праці. У випадках наявності подібних відомостей перевагу надавали вперше визначеним чи більш точним результатам.

1.1. Компоненти потрібних систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} [5,6]

Гадоліній (Gd) – сріблясто-білий метал сімейства рідкісноземельних елементів. Повільно реагує з киснем та водою, розчинний в кислотах. Застосовується у виробництві магнітів, вогнетривких матеріалів, в електроніці, нейтронній радіографії, для виготовлення магнітооптичних реєструючих приладів. Існує дві температурні алотропні модифікації гадолінію, температура фазового переходу $\alpha\text{Gd} \leftrightarrow \beta\text{Gd}$ становить 1235°C.

Кремній (Si) – сіро-блакитна речовина (кристалічний Si) чи чорний порошок (аморфний Si). Аморфний кремній не реагує з киснем, водою, кислотами (крім HF) але розчиняється в гарячому лузі. З багатьма металами утворює силіциди. Застосовується в напівпровідниках, сплавах і полімерах. У літературі є відомості про існування кількох алотропних модифікацій кремнію, але стабільною є лише модифікація з кубічною гранецентрованою ґраткою.

Германій (Ge) – сріблясто-біла, крихка речовина. Стійкий до взаємодії з повітрям та водою, а також кислот (крім нітратної) та лугів. Застосовується в напівпровідниках, сплавах і спеціальному склі для інфрачервоної оптики.

Термодинамічно стабільною модифікацією германію є модифікація з кубічною гранецентрованою ґраткою.

Олово (Sn) – м'який, пластичний, сріблясто-білий метал. Не реагує з киснем (захищений оксидною плівкою) та водою, але розчинний у кислотах та лугах. Використовується у змазках, сплавах, припоях, як добавка в полімерах і в захисних фарбових покриттях. Існує в двох алотропних модифікаціях: α Sn (сіра форма) – кубічна та β Sn (біла форма) – тетрагональна. Температура фазового переходу α Sn \leftrightarrow β Sn становить 13°C.

Стибій (Sb) – крихка речовина сіро-білого кольору. Існує в різних алотропних модифікаціях. Стабільною є модифікація зі структурою типу As. Стійкий у сухому повітрі і не взаємодіє з розведеними кислотами та лугами. Використовується для надання міцності іншим металам, в акумуляторах, підшипниках.

Основні характеристики Gd, Si, Ge, Sn та Sb подано у табл. 1.1.

Таблиця 1.1.

Характеристики компонентів систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}

Елемент \ Характеристика	Gd	Si	Ge	Sn	Sb
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Відносна атомна маса, а.о.м.	157,25	28,0855	72,61	118,710	121,75
Протонне число	64	14	32	50	51
Електронна конфігурація зовнішнього рівня	$4f^7 5d^1 6s^2$	$3s^2 3p^2$	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$
Металічний радіус, Å	1,80	1,32	1,37	1,55	1,59
Атомний радіус, Å	1,79	1,32	1,37	1,62	1,59
Ковалентний радіус, Å	1,61	1,11	1,22	1,41	1,40
Йонний радіус, Å	1,02(Gd ³⁺)	0,41(Si ⁴⁺); 2,71(Si ¹⁻)	0,53(Ge ⁴⁺); 0,93(Ge ²⁺)	0,71(Sn ⁴⁺); 1,12(Sn ²⁺);	0,62(Sb ⁵⁺); 0,89(Sb ³⁺); 2,45(Sb ³⁻)

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Електронегативність (за Полінгом)	1,20	1,90	2,01	1,96	2,05
Густина, г/см ³	7,900	2,329	5,323	7,310	6,691
Температура топлення, °С	1313	1414	937	232	631
Температура кипіння, °С	3266	2355	2830	2270	1635
СТ ¹	Mg	C (алмаз)	C (алмаз)	βSn	As
СП ¹	<i>hP2</i>	<i>cF8</i>	<i>cF8</i>	<i>tI4</i>	<i>hR6</i>
ПГ ¹	<i>P6₃/mmc</i> ;	<i>Fd-3m</i>	<i>Fd-3m</i>	<i>I4₁/amd</i>	<i>R-3m</i>
Параметри елементарної комірки, Å ¹	<i>a</i> = 3,64 <i>c</i> = 5,78 [7]	<i>a</i> = 5,431 [8]	<i>a</i> = 5,658 [8]	<i>a</i> = 5,8285 <i>c</i> = 3,1790 [9]	<i>a</i> = 4,3072 <i>c</i> = 4,5067 [10]

Примітка: ¹ Кристалографічні характеристики для модифікації, стабільної при кімнатній температурі і 600°C (для олова – βSn, стабільної при 13-232°C).

1.2. Подвійні системи

1.2.1. Система Gd–Si

Згідно з діаграмою стану (рис. 1.1), у системі Gd–Si утворюється п'ять бінарних сполук. Безпосередньо з розплаву утворюються чотири сполуки: Gd₅Si₃ при 1650°C, Gd₅Si₄ при 1780°C, GdSi при 1990°C та GdSi₂ при 2100°C. GdSi₂ має область гомогенності 64–68,8 ат.% Si при 600°C. GdSi_{2-x} утворюється за перитектоїдною реакцією при 1800°C та має область гомогенності 60–62 ат.% Si при 600°C. Для сполук GdSi_{2-x} та GdSi₂ характерний температурний поліформізм. Температури переходів αGdSi_{2-x} ↔ βGdSi_{2-x} та αGdSi₂ ↔ βGdSi₂ становлять 1120 та 400°C, відповідно.

У системі відбувається п'ять евтектичних перетворень:

$L \leftrightarrow (\alpha\text{Gd}) + \text{Gd}_5\text{Si}_3$ при 1070°C і 15,3 ат.% Si,

$L \leftrightarrow Gd_5Si_3 + Gd_5Si_4$ при $1060^\circ C$ і $40,9$ ат. % Si,

$L \leftrightarrow Gd_5Si_4 + GdSi$ при $1400^\circ C$ і $47,5$ ат. % Si,

$L \leftrightarrow GdSi + GdSi_2$ при $1890^\circ C$ і $55,7$ ат. % Si,

$L \leftrightarrow GdSi_2 + (Si)$ при $1200^\circ C$ і 85 ат. % Si.

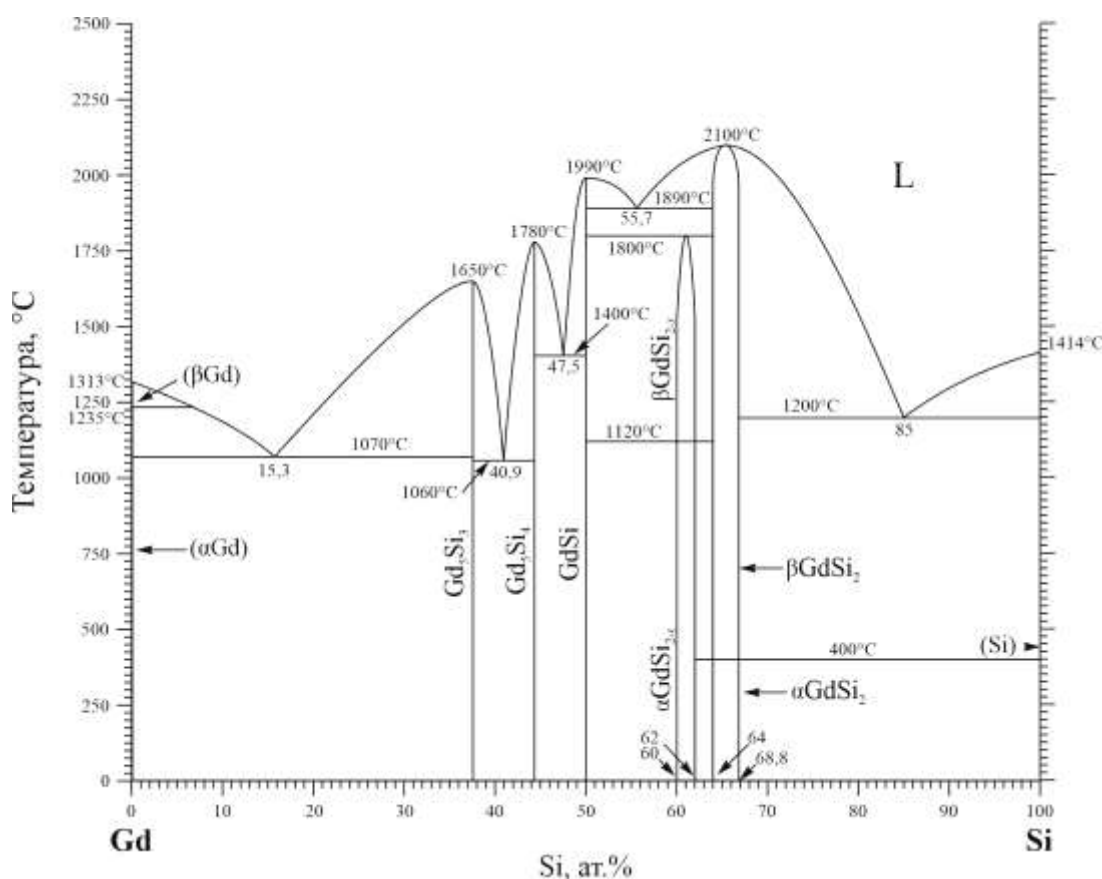


Рис. 1.1. Діаграма стану системи Gd–Si.

Компоненти необмежено розчинні один в одному в рідкому стані, та практично нерозчинні при температурі $600^\circ C$.

Крім зображених на діаграмі стану, у літературі є відомості про існування сполук $Gd_2Si_{2,67}$ [11] та $GdSi_5$ [12], а для сполуки Gd_5Si_4 повідомлено два типи структури попри те, що на діаграмі стану не відображено поліморфне перетворення.

Кристалграфічні характеристики бінарних сполук систем Gd–Si наведені в табл. 1.2.

Кристалографічні характеристики сполук системи Gd–Si

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Gd ₅ Si ₃	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,5133	–	6,4206	[13]
Gd ₅ Si ₄	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,548	14,869	7,841	[14]
	Gd ₅ Si ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,478	14,723	7,743	[15]
GdSi	FeB	<i>oP8</i>	<i>Pnma</i>	7,9808	3,8585	5,7446	[16]
Gd ₂ Si _{2,67}	Ho ₂ Si _{2,67}	<i>oS24</i>	<i>Cmcm</i>	4,251	24,05	3,833	[11]
GdSi _{1,5} (αGdSi _{2-x})	AlB ₂	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	3,8763	–	4,1735	[16]
GdSi _{1,85} (αGdSi ₂)	GdSi _{1,4}	<i>oI12</i>	<i>Imma</i>	4,0684	4,0171	13,49	[17]
GdSi ₂ (βGdSi ₂)	ThSi ₂	<i>tI12</i>	<i>I4₁/amd</i>	4,10	–	13,61	[18]
GdSi ₅	LaGe ₅	<i>oI12</i>	<i>Immm</i>	3,7750	6,032	9,233	[12]

1.2.2. Система Gd–Ge

Згідно з діаграмою стану (рис. 1.2), у системі Gd–Ge утворюється шість бінарних сполук. Безпосередньо з розплаву утворюється сполука Gd₅Ge₃ при 1790°C. Чотири сполуки утворюються в результаті перитектичних реакцій: Gd₅Ge₄ при 1690°C, GdGe при 1570°C, Gd₂Ge₃ при 1415°C та GdGe_{2,57} при 890°C. Сполука Gd₂Ge₃ має область гомогенності 59–61 ат.% Ge при 600°C. Сполука Gd₃Ge₅ утворюється за перитектоїдною реакцією при 808°C та має область гомогенності 61,64–62,55 ат.% Ge при 600°C. Сполука GdGe_{2,57} існує у вузькому температурному інтервалі 850-890°C.

Для сполук Gd₂Ge₃ та Gd₃Ge₅ характерний температуриний поліформізм. Температури фазових переходів αGd₂Ge₃ ↔ βGd₂Ge₃, βGd₂Ge₃ ↔ γGd₂Ge₃ і αGd₃Ge₅ ↔ βGd₃Ge₅ становлять 833, 1070-1210 і ~ 600°C, відповідно.

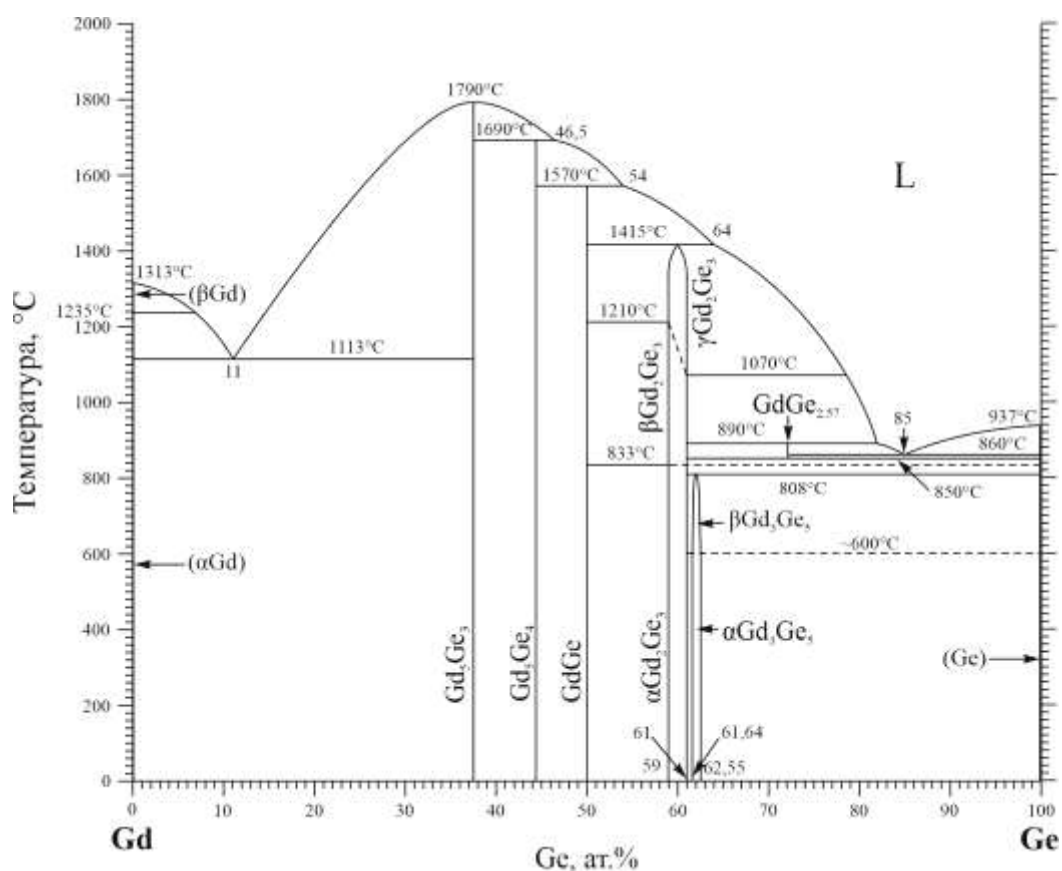


Рис. 1.2. Діаграма стану системи Gd–Ge.

У системі відбувається два евтектичні перетворення:

$L \leftrightarrow (\alpha\text{Gd}) + \text{Gd}_5\text{Ge}_3$ при 1113°C і 11 ат.% Ge,

$L \leftrightarrow (\text{Ge}) + \text{GdGe}_{2,57}$ при 860°C і 85 ат.% Ge.

Компоненти необмежено розчинні один в одному в рідкому стані, та практично нерозчинні при температурі 600°C .

Крім приведених на діаграмі стану, у літературі є відомості про існування сполук $\text{Gd}_{11}\text{Ge}_{10}$ [19] GdGe [19], Gd_3Ge_4 [20, 21], $\text{Gd}_{17}\text{Ge}_{29}$ [22], $\text{Gd}_{0,75}\text{Ge}_2$ [23] та GdGe_2 [24, 25].

Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Gd–Ge наведені в табл. 1.3.

Кристалографічні характеристики сполук системи Gd–Ge

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Gd ₅ Ge ₃	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,57	–	6,43	[26]
Gd ₅ Ge ₄	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,6968	14,831	7,7851	[27]
Gd ₁₁ Ge ₁₀	Ho ₁₁ Ge ₁₀	<i>tI84</i>	<i>I4/mmm</i>	10,93	–	16,67	[19]
GdGe	TII	<i>oS8</i>	<i>Cmcm</i>	4,339	10,788	3,973	[19]
Gd ₃ Ge ₄	Gd ₃ Ge ₄	<i>oS32</i>	<i>Cmcm</i>	4,102	10,75	14,348	[20]
Gd ₃ Ge ₄	Er ₃ Ge ₄	<i>oS28</i>	<i>Cmcm</i>	4,1025	10,7444	14,3121	[21]
GdGe _{1,5} (αGd ₂ Ge ₃)	AlB ₂	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	3,943	–	4,294	[28]
αGd ₃ Ge ₅	Y ₃ Ge ₅	<i>oF64</i>	<i>Fdd2</i>	5,784	17,355	13,785	[29]
GdGe _{1,66} (βGd ₃ Ge ₅)	ThSi ₂	<i>tI12</i>	<i>I4₁/amd</i>	4,122	–	13,738	[23]
Gd ₁₇ Ge ₂₉	Gd ₁₇ Ge ₂₉	<i>oF368</i>	<i>Fdd2</i>	5,8331	99,28	13,749	[22]
GdGe ₂	TbGe ₂	<i>oS24</i>	<i>Cmmm</i>	4,138	30,038	4,030	[25]
GdGe ₃	DyGe ₃	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	4,092	20,897	3,951	[24]
Gd _{0,75} Ge ₂	ZrGa ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmmm</i>	4,088	20,897	3,947	[23]
GdGe ₅	LaGe ₅	<i>oI12</i>	<i>Immm</i>	3,9686	6,13	9,847	[30]

1.2.3. Система Gd–Sn

У системі Gd–Sn (рис. 1.3) утворюється десять бінарних сполук. Безпосередньо з розплаву утворюються дві сполуки: Gd₃Sn при 1173°C та Gd₅Sn₃ при 1243°C. Решта сполук утворюються за перитектичними реакціями: Gd₅Sn₄ при 1179°C, Gd₈Sn₇ при 1114°C, Gd₁₁Sn₁₀ при 1095°C, Gd₃Sn₄ при 995°C, GdSn₂ при 941°C, Gd₃Sn₇ та GdSn_{2,75} при невстановленій температурі (в діапазоні 941–905°C) та GdSn₃ при 905°C.

У системі відбуваються три евтектичні перетворення:

$L \leftrightarrow (\alpha\text{Gd}) + \text{Gd}_3\text{Sn}$ при 1103°C і 15,1 ат.% Sn,

$L \leftrightarrow \text{Gd}_3\text{Sn} + \text{Gd}_5\text{Sn}_3$ при 1141°C і 32 ат.% Sn,

$L \leftrightarrow \text{GdSn}_3 + (\beta\text{Sn})$ при 331,9°C і 99,5 ат.% Sn.

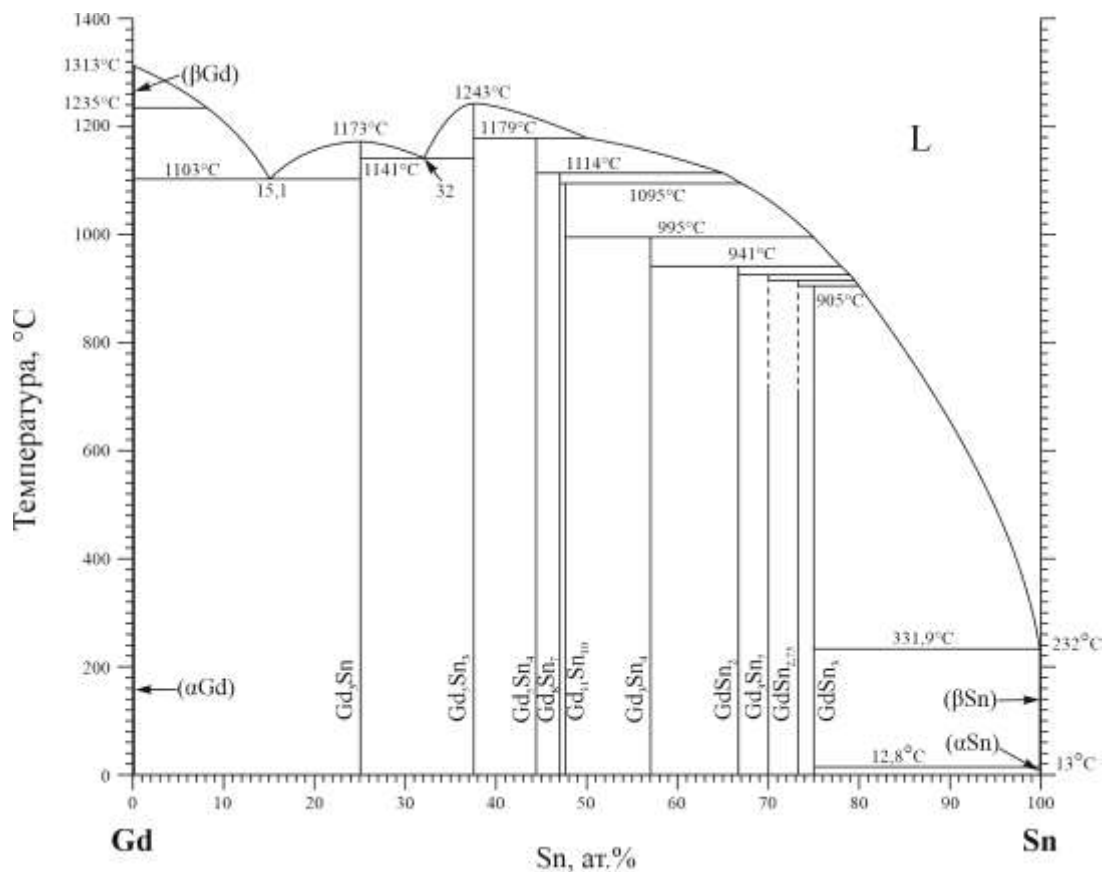


Рис. 1.3. Діаграма стану системи Gd–Sn.

Таблиця 1.4

Кристалографічні характеристики сполук системи Gd–Sn

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Gd ₅ Sn ₃	Mn ₅ Si ₃	<i>hP</i> 16	<i>P6</i> ₃ / <i>mcm</i>	9,021	–	6,521	[31]
Gd ₅ Sn ₄	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP</i> 36	<i>Pnma</i>	8,0446	15,5404	8,2025	[32]
Gd ₁₁ Sn ₁₀	Ho ₁₁ Ge ₁₀	<i>tI</i> 84	<i>I4/mmm</i>	11,668	–	17,147	[31]
GdSn ₂	ZrSi ₂	<i>oS</i> 12	<i>Cmcm</i>	4,428	16,41	4,322	[33]
Gd ₃ Sn ₇	Gd ₃ Sn ₇	<i>oS</i> 20	<i>Cmmm</i>	4,4597	26,523	4,3823	[34]
GdSn _{2,75}	GdSn _{2,75}	<i>oS</i> 16	<i>Amm</i> 2	4,3552	4,4039	22,044	[34]
GdSn ₃	Cu ₃ Au	<i>cP</i> 4	<i>Pm-3m</i>	4,6858	–	–	[31]

Компоненти необмежено розчинні один в одному в рідкому стані. При температурі 600°C Sn практично не розчиняється в Gd, а розчинність Gd в Sn

становить 8 ат.%. Область рідкої фази у системі Gd–Sn при 600°C існує в межах 92-100 ат.% Sn.

Кристалографічні характеристики сполук представлені в табл. 1.4. Відомостей про кристалічну структуру сполук Gd_3Sn , Gd_8Sn_7 і Gd_3Sn_4 у літературі не знайдено.

1.2.4. Система Gd–Sb

Діаграма стану системи Gd–Sb (рис. 1.4) характеризується існуванням чотирьох бінарних сполук. Безпосередньо з розплаву утворюється GdSb при температурі 2130°C. Решта сполук утворюється за перитектичними реакціями: Gd_5Sb_3 при 1640°C, Gd_4Sb_3 при 1770°C, GdSb₂ при 780°C. Для сполуки GdSb характерний температурний поліформізм. Температура фазового переходу $\alpha GdSb \leftrightarrow \beta GdSb$ становить 1840°C.

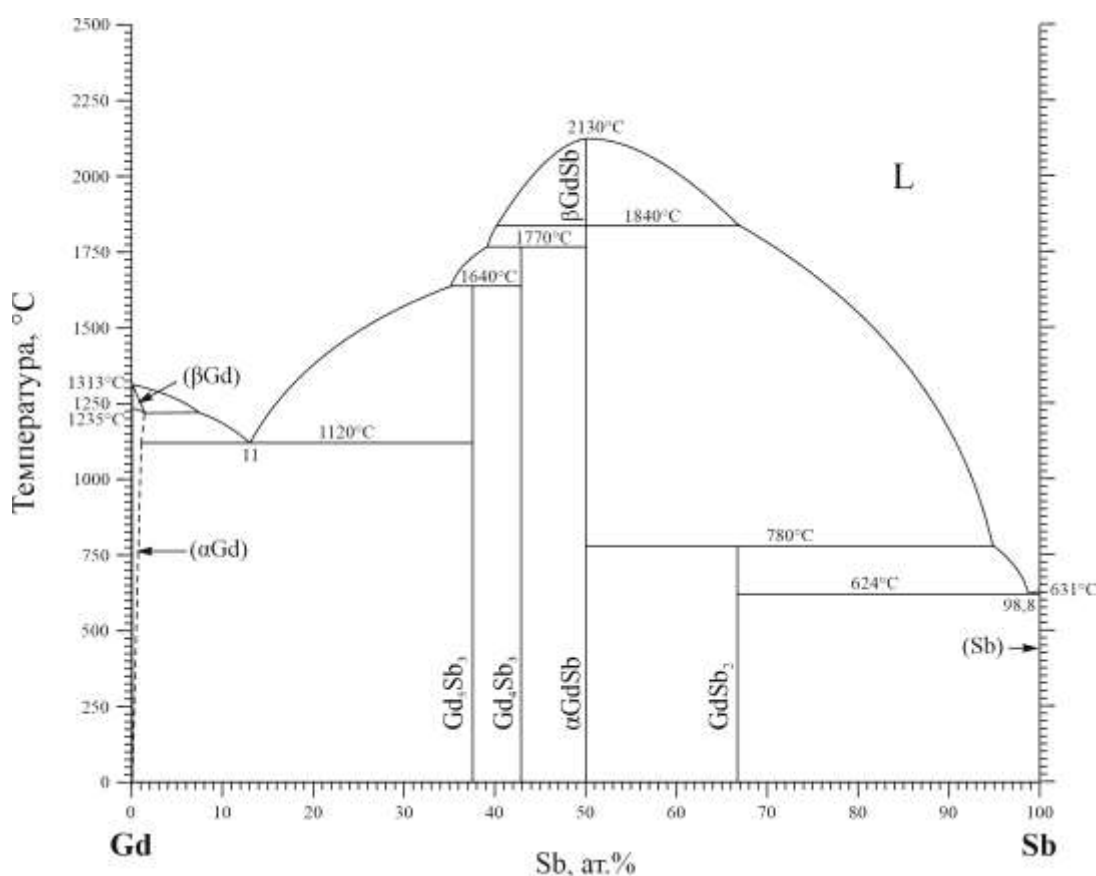
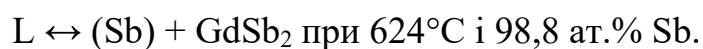


Рис. 1.4. Діаграма стану системи Gd–Sb.

У системі Gd–Sb відбуваються два евтектичні перетворення:



Компоненти необмежено розчинні один в одному в рідкому стані, а при температурі 600°C у αGd розчиняється 0,6 ат.% Sb, тоді як Gd практично не розчиняється в Sb.

Крім зображених на діаграмі стану, є інформація про існування ще двох сполук, $\text{Gd}_{16}\text{Sb}_{39}$ [35] та Gd_2Sb_5 [36], а також два типи структури для сполуки GdSb_2 [37]. Кристалографічні характеристики сполук системи Gd–Sb приведено у табл. 1.5.

Таблиця 1.5

Кристалографічні характеристики сполук системи Gd–Sb

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Gd_5Sb_3	Mn_5Si_3	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,975	–	6,343	[38]
Gd_4Sb_3	Th_3P_4	<i>cI28</i>	<i>I-43d</i>	9,224	–	9,224	[39]
αGdSb	NaCl	<i>cF8</i>	<i>Fm-3m</i>	6,210	–	–	[40]
GdSb_2	SmSb_2	<i>oS24</i>	<i>Cmce</i>	6,157	5,986	17,83	[37]
	HoSb_2	<i>oS6</i>	<i>C222</i>	5,930	3,296	8,030	[37]
$\text{Gd}_{16}\text{Sb}_{39}$	$\text{Gd}_{16}\text{Sb}_{39}$	<i>mS124</i>	<i>C2/m</i>	5,7395	4,151	13,209	[35]
				$\beta = 99,21^\circ$			
Gd_2Sb_5	Dy_2Sb_5	<i>mP28</i>	<i>P2₁/m</i>	13,1747	4,1864	14,7521	[36]
				$\beta = 102,485^\circ$			

1.2.5. Системи {Si,Ge}–{Sn,Sb}

Системи {Si,Ge}–{Sn,Sb} (рис. 1.5-1.8) характеризуються відсутністю бінарних сполук.

У кожній з систем відбувається по одному евтектичному перетворенню:

$L \leftrightarrow (Si) + (\beta Sn)$ при $231,9^{\circ}C$ і $99,97$ ат.% Sn,

$L \leftrightarrow (Si) + (Sb)$ при $629,661^{\circ}C$ і $99,7$ ат.% Sb,

$L \leftrightarrow (Ge) + (\beta Sn)$ при $231,1^{\circ}C$ і $99,97$ ат.% Sn,

$L \leftrightarrow (Ge) + (Sb)$ при $592^{\circ}C$ і $85,5$ ат.% Sb.

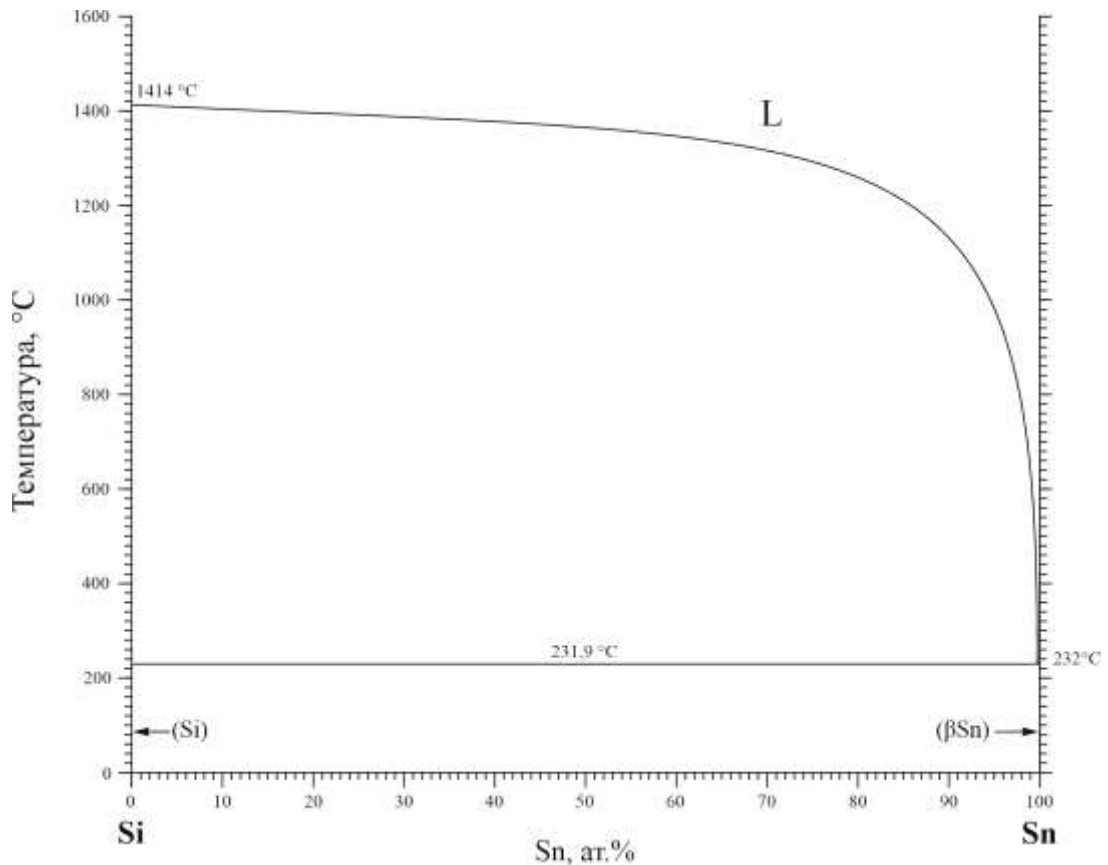


Рис. 1.5. Діаграма стану системи Si–Sn.

Компоненти необмежено розчинні один в одному в рідкому стані. При температурі $600^{\circ}C$ лише Sn розчиняється у Ge (1 ат.%) у твердому стані. Олово при $600^{\circ}C$ перебуває у рідкому стані, а області рідини у системах Si–Sn і Ge–Sn простягаються до 1 ат.% Si і 20 ат.% Ge, відповідно. У системі Ge–Sb при $600^{\circ}C$ спостерігається область рідкої фази в межах 84–88 ат.% Sb.

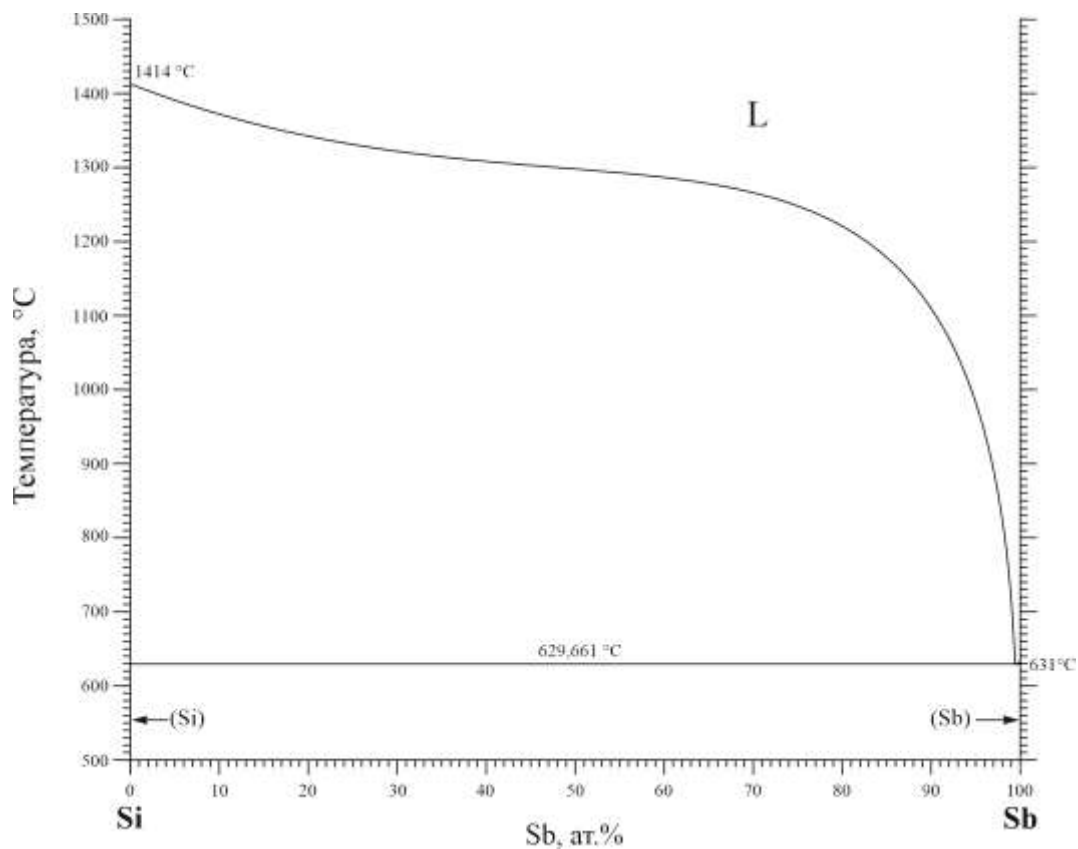


Рис. 1.6. Діаграма стану системи Si–Sb.

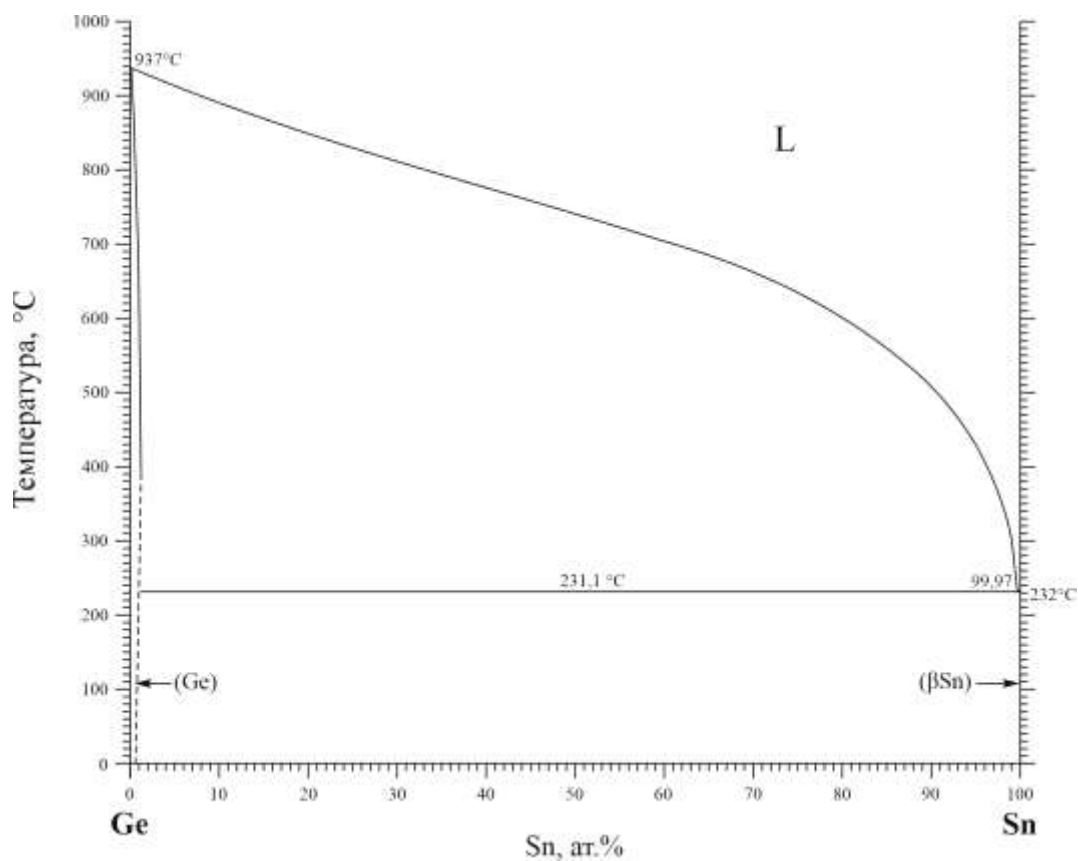


Рис. 1.7. Діаграма стану системи Ge–Sn.

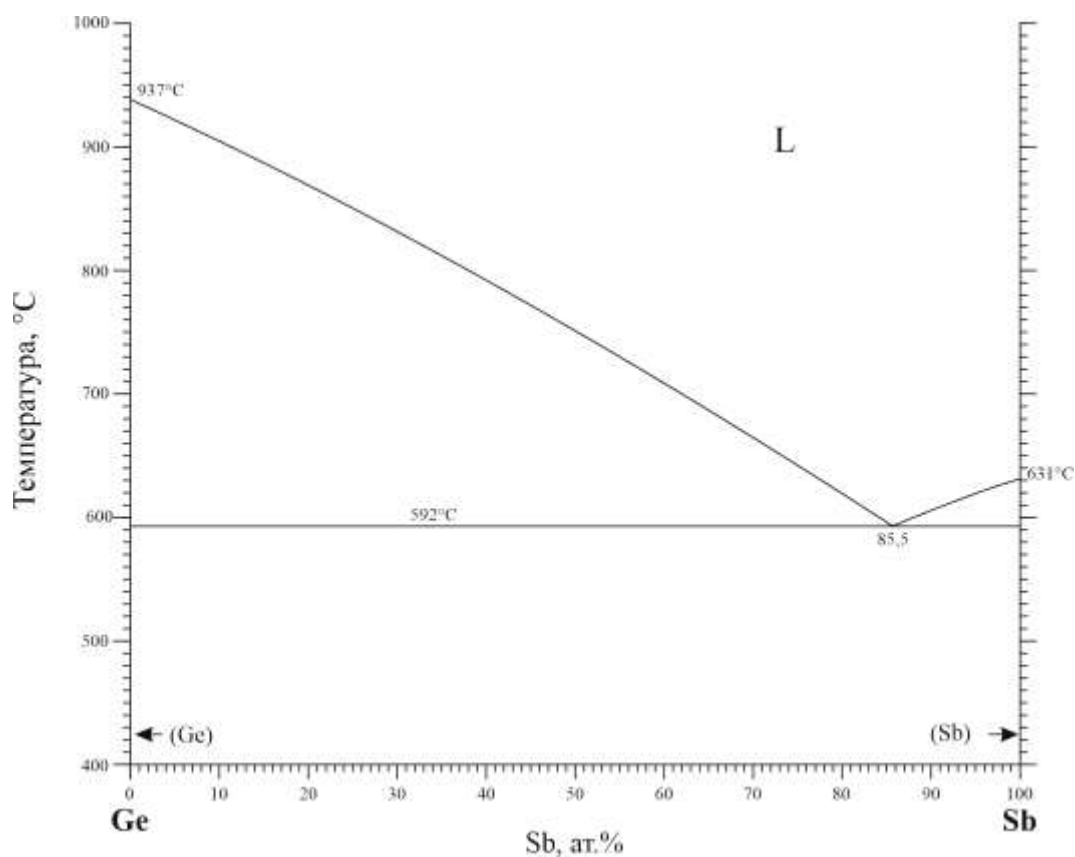


Рис. 1.8. Діаграма стану системи Ge–Sb.

1.3. Потрійні системи

1.3.1. Системи РЗМ–Si–Ge

Системи РЗМ–Si–Ge досліджували здебільшого на предмет утворення тернарних сполук окремих складів чи твердих розчинів на основі бінарних сполук.

Ізотермічні перерізи діаграм стану побудовано лише для систем Gd–Si–Ge при 900°C (в області 40-100 ат.% Gd) [41] та Ho–Si–Ge при 500°C (в області 0-40 ат.% Ho) [42].

У системі Gd–Si–Ge при 900°C встановлено існування двох неперервних рядів твердих розчинів між ізоструктурними бінарними сполуками $GdSi_{1,5}$ і $GdGe_{1,5}$ (СТ AlB_2) та Gd_5Si_3 і Gd_5Ge_3 (СТ Mn_5Si_3), а також обмежених твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук Gd_5Si_4 (20,5 ат.% Ge), $GdSi$

(35 ат.% Ge), Gd_5Ge_4 (10,3 ат.% Si) і $GdGe$ (35 ат.% Si). Встановлено існування однієї тернарної сполуки змінного складу $Gd_5Si_{1,2-2,0}Ge_{2,8-2,0}$.

У системі Ho–Si–Ge при 500°C встановлено існування твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук $HoSi_2$ (35 ат.% Ge), $HoSi_{2-x}$ (2 ат.% Ge), $HoGe_{1,8}$ (9 ат.% Si), $HoGe_{1,56}$ (16 ат.% Si) і $HoGe_{1,5}$ (20 ат.% Si).

Загалом, у літературі повідомлено утворення тернарних сполук у системах РЗМ–Si–Ge зі всіма РЗМ, окрім Pm та Eu. Їхні кристалічні структури належать до 16 структурних типів. Найчастіше реалізується структурний тип $Gd_5(Ge_{0,5}Si_{0,5})_4$ (у системах з Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb Ho та Er).

Кристаліграфічні характеристики тернарних фаз систем РЗМ–Si–Ge приведено у табл. 1.6.

Таблиця 1.6

Кристаліграфічні характеристики тернарних фаз систем РЗМ–Si–Ge
(виділено тверді розчини на основі бінарних сполук)

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
$Y_5Si_2Ge_2$	Sm_5Ge_4	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,5798	14,659	7,6525	[43]
$Y_5Si_{3,7}Ge_{0,3}$	$Gd_5(Ge_{0,5}Si_{0,5})_4$	<i>mP36</i>	<i>P2_1/c</i>	14,617	7,6662	7,4790	[43]
				$\beta = 93,441^\circ$			
$Y_5Si_{1,51}Ge_{1,49}$	Mn_5Si_3	<i>hP16</i>	<i>P6_3/mcm</i>	8,468	–	6,372	[44]
$LaSiGe$	$CeGe_{0,66}Si_{0,92}$	<i>tI12</i>	<i>I-4m2</i>	4,2600	–	7,7706	[45]
La_5SiGe_3	Zr_5Si_4	<i>tP3</i>	<i>P4_12_12</i>	8,148	–	15,294	[46]
La_5SiGe_3	Sm_5Ge_4	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	8,059	15,454	8,165	[47]
$La_5Si_{0,75}Ge_3$	Hf_5CuSn_3	<i>hP18</i>	<i>P6_3/mcm</i>	8,937	–	6,944	[46]
$CeSiGe$	$ThSi_2$	<i>tI12</i>	<i>I4_1/amd</i>	4,243	–	13,897	[48]
$CeSiGe$	$LaPtSi$	<i>tI12</i>	<i>I4_1md</i>	4,185	–	14,082	[49]
$CeSi_{1,44}Ge_{0,56}$	$GdSi_{1,4}$	<i>oI12</i>	<i>Imma</i>	4,240	4,203	13,895	[49]
$CeSi_{0,92}Ge_{0,66}$	$CeGe_{0,66}Si_{0,92}$	<i>tI12</i>	<i>I-4m2</i>	4,198	–	14,004	[50]
$CeSi_{0,5}Ge_{0,5}$	FeB	<i>oP8</i>	<i>Pnma</i>	8,318	4,010	6,015	[49]
$Ce_5Si_{0,5}Ge_{3,5}$	Sm_5Ge_4	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,9634	15,2564	8,0627	[51]

1	2	3	4	5	6	7	8
Ce ₅ SiGe ₃	Gd ₅ (Ge _{0,5} Si _{0,5}) ₄	<i>mP36</i>	<i>P2₁/c</i>	15,2713	8,0609	7,9305	[51]
					$\beta = 93,452^\circ$		
Ce ₅ Si ₂ Ge ₂	Zr ₅ Si ₄	<i>tP36</i>	<i>P4₁2₁2</i>	8,0164	–	15,0357	[52]
Ce ₅ Si _{0,84} Ge _{2,16}	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,852	–	6,560	[49]
Ce ₅ Si _{1,5} Ge _{1,5}	Cr ₅ B ₃	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	7,934	–	13,821	[49]
Pr ₅ Si ₃ Ge	Zr ₅ Si ₄	<i>tP36</i>	<i>P4₁2₁2</i>	7,9459	–	14,9068	[53]
Pr ₅ Si ₂ Ge ₂	Gd ₅ (Ge _{0,5} Si _{0,5}) ₄	<i>mP36</i>	<i>P2₁/c</i>	7,8282	15,2072	7,9902	[54]
					$\beta = 93,853^\circ$		
Nd ₅ Si _{0,5} Ge _{3,5}	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,8512	15,0983	7,9457	[55]
Nd ₅ Si _{1,45} Ge _{2,55}	Gd ₅ (Ge _{0,5} Si _{0,5}) ₄	<i>mP36</i>	<i>P2₁/c</i>	15,102	7,9421	7,7762	[56]
					$\beta = 93,853^\circ$		
Nd ₅ Si ₂ Ge ₂	Zr ₅ Si ₄	<i>tP36</i>	<i>P4₁2₁2</i>	7,9304	–	14,7661	[57]
Nd ₅ Si _{2,8} Ge _{1,2}	Zr ₅ Si ₄	<i>tP36</i>	<i>P4₁2₁2</i>	7,9068	–	14,7907	[55]
Nd ₅ Si _{2,8} Ge _{1,2}	Gd ₅ Si ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,6939	15,1054	7,9439	[57]
Nd ₅ Si _{2,8} Ge _{1,2}	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,6939	15,1054	7,9439	[58]
Sm ₅ SiGe ₃	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,7492	14,927	7,8414	[59]
Sm ₅ Si ₂ Ge ₂	Gd ₅ (Ge _{0,5} Si _{0,5}) ₄	<i>mP36</i>	<i>P2₁/c</i>	14,945	7,8543	7,6716	[59]
					$\beta = 93,344^\circ$		
Sm ₅ Si ₃ Ge	Gd ₅ Si ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,5858	14,911	7,8440	[59]
GdSi _{0,15} Ge _{1,85}	ThSi ₂	<i>tI12</i>	<i>I4₁/amd</i>	4,117	–	13,724	[60]
GdSi _{0,75} Ge _{0,75}	AlB ₂	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	3,925	–	4,171	[61]
GdSi _{1,22} Ge _{0,56}	GdSi _{1,4}	<i>oI12</i>	<i>Imma</i>	4,0583	4,0922	13,6539	[62]
GdSi _{0,3} Ge _{0,7}	TlI	<i>oS8</i>	<i>Cmcm</i>	4,31	10,70	3,95	[63]
GdSi _{0,8} Ge _{0,2}	FeB	<i>oP8</i>	<i>Pnma</i>	8,02	3,87	5,75	[63]
Gd ₅ Si _{0,33} Ge _{3,67}	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,6896	14,825	7,7817	[27]
Gd ₅ Si ₂ Ge ₂	Gd ₅ (Ge _{0,5} Si _{0,5}) ₄	<i>mP36</i>	<i>P2₁/c</i>	14,802	7,7799	7,5808	[27]
					$\beta = 93,19^\circ$		
Gd ₅ Si _{3,59} Ge _{0,41}	Gd ₅ Si ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,494	14,774	7,756	[64]
Gd ₅ Si _{1,6} Ge _{1,4}	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,56	–	6,40	[63]

1	2	3	4	5	6	7	8
TbSi _{0,8} Ge _{0,2}	TII	<i>oS8</i>	<i>Cmcm</i>	4,3129	10,6384	3,8698	[65]
Tb ₅ Si ₂ Ge ₂	Gd ₅ Si ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,4313	14,6278	7,7151	[66]
Tb ₅ Si _{2,5} Ge _{1,5}	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,4337	7,7093	14,6377	[67]
Tb ₅ Si _{2,5} Ge _{1,5}	Gd ₅ (Ge _{0,5} Si _{0,5}) ₄	<i>mP36</i>	<i>P2₁/c</i>	14,6715	7,7110	7,5142	[67]
					$\beta = 93,094^\circ$		
DySi _{0,75} Ge _{0,75}	AlB ₂	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	3,897	–	4,113	[61]
DySi _{0,8} Ge _{0,2}	TII	<i>oS8</i>	<i>Cmcm</i>	4,248	10,502	3,829	[68]
Dy ₅ Si ₂ Ge ₂	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,527	14,574	7,628	[69]
HoSi _{0,8} Ge _{0,2}	TII	<i>oS8</i>	<i>Cmcm</i>	4,2306	10,472	3,825	[70]
Ho ₁₁ Si _{1,3} Ge _{8,8}	Ho ₁₁ Ge ₁₀	<i>tI84</i>	<i>I4/mmm</i>	10,779	–	16,187	[71]
Ho ₅ Si ₂ Ge ₂	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,501	14,510	7,599	[72]
Ho ₅ Si ₃ Ge	Gd ₅ (Ge _{0,5} Si _{0,5}) ₄	<i>mP36</i>	<i>P2₁/c</i>	14,5016	7,6243	7,4258	[73]
					$\beta = 93,002^\circ$		
ErSi _{0,70} Ge _{0,82}	ThSi ₂	<i>tI12</i>	<i>I4₁/amd</i>	3,9710	–	13,451	[74]
ErSi _{0,83} Ge _{0,77}	GdSi _{1,4}	<i>oI12</i>	<i>Imma</i>	3,9791	3,9764	13,4709	[74]
ErSi _{0,73} Ge _{0,27}	TII	<i>oS8</i>	<i>Cmcm</i>	4,193	10,379	3,789	[75]
Er ₅ Si ₃ Ge	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,4528	14,443	7,5456	[76]
Er ₅ Si _{3,5} Ge _{0,5}	Gd ₅ (Ge _{0,5} Si _{0,5}) ₄	<i>mP36</i>	<i>P2₁/c</i>	14,404	7,5712	7,3690	[77]
					$\beta = 92,944^\circ$		
TmSi _{0,75} Ge _{0,75}	AlB ₂	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	3,8608	–	4,0653	[61]
Tm ₅ Si ₂ Ge ₂	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,455	14,402	7,525	[78]
Yb _{2,5} Si _{2,5} Ge _{2,5}	Th ₃ Pd ₅	<i>hP8</i>	<i>P-62m</i>	6,705	–	4,100	[79]
Yb ₁₁ Si _{1,2} Ge _{8,8}	Ho ₁₁ Ge ₁₀	<i>tI84</i>	<i>I4/mmm</i>	10,6798	–	16,4262	[80]
Yb ₅ Si ₃ Ge	Gd ₅ Si ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,2813	14,8183	7,7303	[80]
Lu ₅ Si ₂ Ge ₂	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,386	14,262	7,456	[72]

1.3.2. Системи PЗМ–{Si,Ge}–Sn

Взаємодія компонентів у потрійних системах PЗМ–{Si,Ge}–Sn малодосліджена. З літератури відомо лише про ізотермічні перерізи при 400°C діаграм стану двох систем: Ce–Si–Sn і Ce–Ge–Sn. Серед систем з Si ще для однієї системи (Gd–Si–Sn) повідомлено утворення та кристалічну структуру тернарних сполук. Для всіх систем з Ge, окрім {Pm,Eu}–Ge–Sn, повідомлено утворення та кристалічну структуру тернарних сполук.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce–Si–Sn при 400°C побудовано в повному концентраційному інтервалі (рис. 1.9) [81]. На основі бінарних сполук CeSn_3 , Ce_3Sn_5 , CeSi_{2-x} і Ce_5Si_3 утворюються обмежені тверді розчини заміщення протяжністю до 5 ат.% третього компонента. У системі Ce–Si–Sn при 400°C встановлено існування п'яти тернарних сполук, дві з яких мають змінний склад: $\text{CeSi}_{0,8-0,6}\text{Sn}_{2,2-2,4}$, $\text{CeSi}_{1,1-0,9}\text{Sn}_{1,9-2,1}$, $\text{Ce}_3\text{Si}_2\text{Sn}_3$, $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{Sn}$ і Ce_3SiSn .

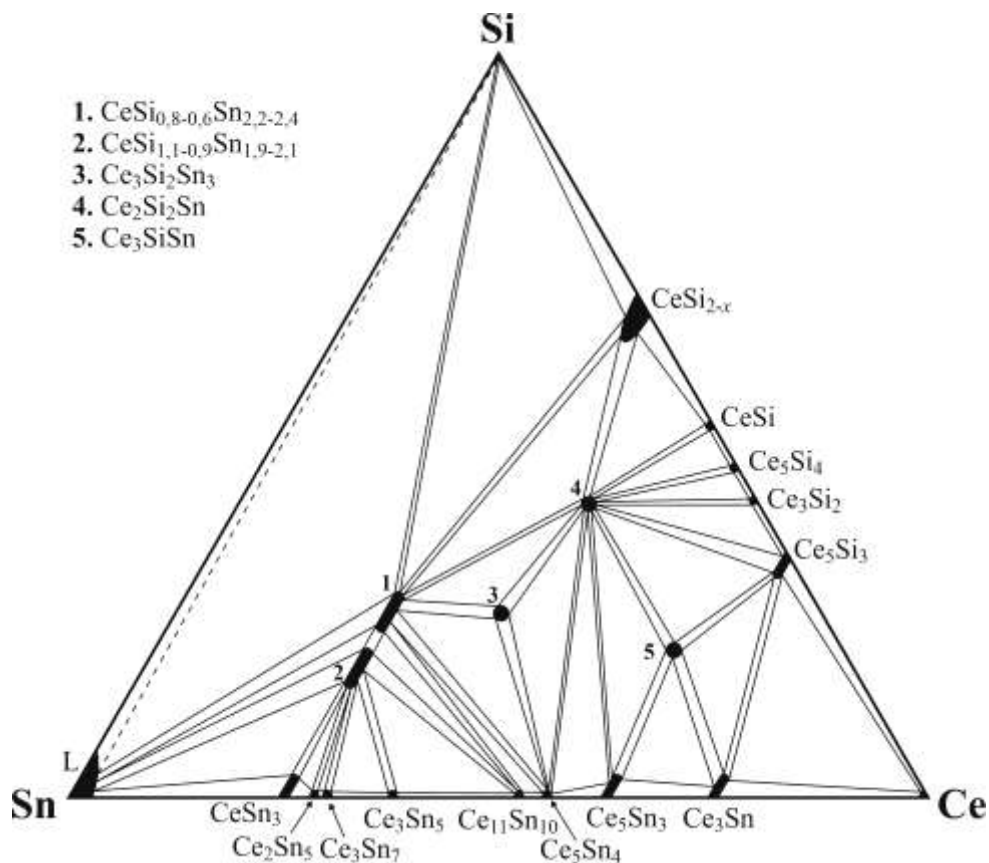


Рис. 1.9. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce–Si–Sn при 400°C.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce–Ge–Sn при 400°C побудовано в повному концентраційному інтервалі (рис. 1.10) [82]. На основі бінарних сполук CeSn_3 , Ce_3Sn_5 , Ce_5Ge_3 та CeGe утворюються обмежені тверді розчини заміщення протяжністю до 5 ат.% третього компонента. У системі Ce–Ge–Sn при 400°C встановлено існування п'яти тернарних сполук, дві з яких мають змінний склад: $\text{CeGe}_{1,5-1,0}\text{Sn}_{1,5-2,0}$, $\text{CeGe}_{0,6-0,4}\text{Sn}_{1,4-1,6}$, $\text{Ce}_3\text{Ge}_2\text{Sn}_3$, $\sim\text{Ce}_5\text{Ge}_3\text{Sn}_2$ і Ce_3GeSn .

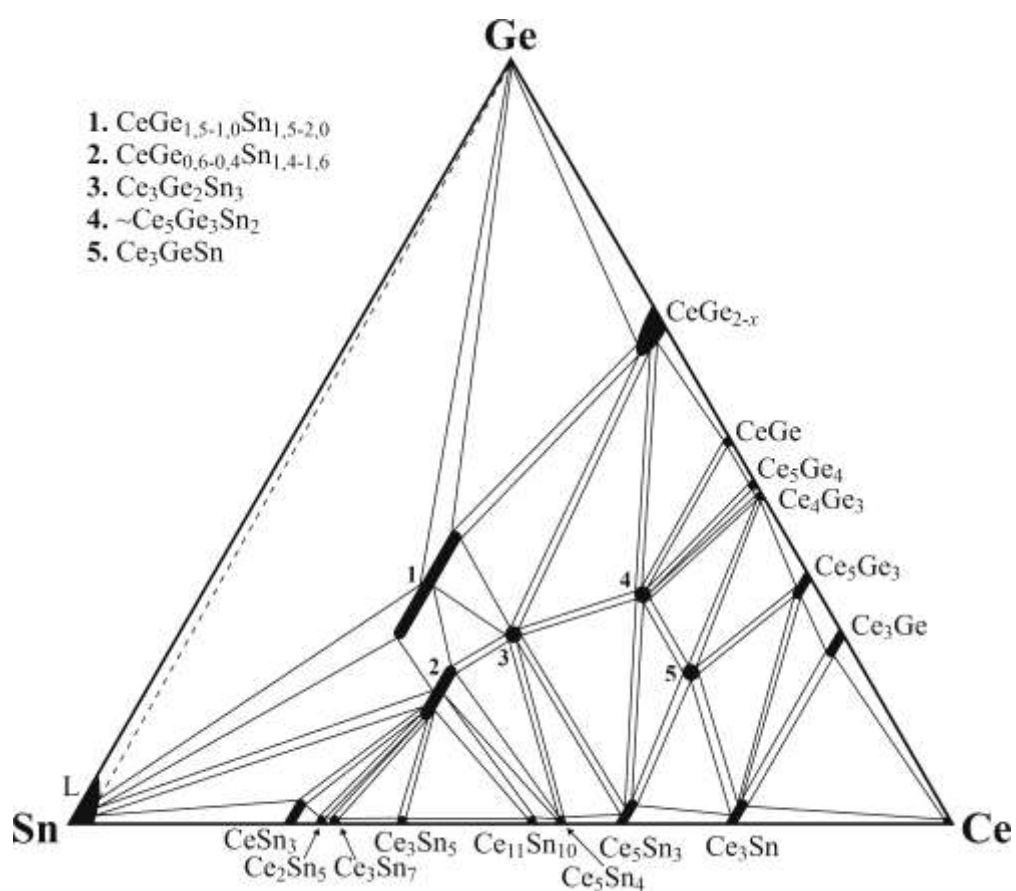


Рис. 1.10. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce–Ge–Sn при 400°C.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук та твердих розчинів, що утворюються в системах РЗМ–{Si,Ge}–Sn подано у табл. 1.7.

Кристалографічні характеристики тернарних фаз систем РЗМ–{Si,Ge}–Sn
(виділено тверді розчини на основі бінарних сполук)

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
CeSi _{0,8} Sn _{2,2}	CeNiSi ₂	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	4,696	19,141	4,550	[81]
CeSiSn ₂	TiAl ₃	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	4,705	–	9,365	[81]
Ce ₃ Si ₂ Sn ₃	Cu ₂ U ₃ Sb ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4,107	–	22,258	[81]
Ce ₂ Si ₂ Sn	Mo ₂ FeB ₂	<i>tP10</i>	<i>P4/mbm</i>	7,825	–	4,488	[81]
Ce ₃ SiSn	La ₃ InGe	<i>tI80</i>	<i>I4/mcm</i>	11,936	–	15,486	[81]
Gd ₅ Si _{0,4} Sn _{3,6}	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,962	15,486	8,197	[32]
Gd ₅ Si _{2,56} Sn _{1,44}	Gd ₅ Si ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,637	15,127	7,912	[83]
Gd ₅ Si _{0,71} Sn ₃	Hf ₅ CuSn ₃	<i>hP18</i>	<i>P6₃/mcm</i>	9,163	–	6,560	[83]
YGeSn	TmGeSn	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,2511	16,296	4,0633	[84]
LaGeSn ₂	ZrAl ₃	<i>tI16</i>	<i>I4/mmm</i>	4,698	–	18,680	[85]
LaGe _{0,5} Sn _{1,5}	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,744	15,582	4,567	[85]
La ₅₅ Ge _{24,4} Sn _{36,6}	La ₅₅ Ge _{24,4} Sn _{36,6}	<i>oS476</i>	<i>Cmcm</i>	23,7398	23,7552	23,7864	[86]
La ₃ Ge _{0,6} Sn _{4,4}	Tl ₄ PbTe ₃	<i>tI32</i>	<i>I4/mcm</i>	8,6135	–	12,1148	[87]
La ₃ Ge _{0,9} Sn _{3,1}	Er ₃ Ge ₄	<i>oS28</i>	<i>Cmcm</i>	4,4861	11,7068	15,560	[87]
La ₁₈ Ge _{6,6} Sn _{13,4}	La ₁₈ Ge _{6,6} Sn _{13,4}	<i>tP152</i>	<i>P4₂/ncm</i>	16,0204	–	17,2442	[87]
La ₅ Ge ₃ Sn	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	8,156	15,630	8,292	[46]
La ₃ GeSn	La ₃ InGe	<i>tI80</i>	<i>I4/mcm</i>	12,661	–	15,858	[85]
CeGeSn ₂	ZrAl ₃	<i>tI16</i>	<i>I4/mmm</i>	4,616	–	18,535	[82]
CeGe _{0,5} Sn _{1,5}	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,6012	15,492	4,6012	[82]
Ce ₃ Ge ₂ Sn ₃	Cu ₂ U ₃ Sb ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mmc</i>	4,144	–	22,315	[82]
Ce ₃ GeSn	La ₃ InGe	<i>tI80</i>	<i>I4/mcm</i>	11,954	–	15,495	[82]
PrGeSn ₂	ZrAl ₃	<i>tI16</i>	<i>I4/mmm</i>	4,542	–	18,401	[85]
PrGe _{0,5} Sn _{1,5}	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,582	15,410	4,481	[85]
Pr ₃ GeSn	La ₃ InGe	<i>tI80</i>	<i>I4/mcm</i>	12,214	–	15,551	[85]
Nd ₂ Ge _{3,55} Sn _{1,24}	Nd ₂ Sn _{1,24} Ge _{3,55}	<i>oS40</i>	<i>Cmcm</i>	4,1057	35,992	4,2534	[88]

1	2	3	4	5	6	7	8
SmGeSn ₂	ZrAl ₃	<i>tI16</i>	<i>I4/mmm</i>	4,418	–	18,248	[85]
Sm ₂ Ge _{3,55} Sn _{1,24}	Nd ₂ Sn _{1,24} Ge _{3,55}	<i>oS40</i>	<i>Cmcm</i>	4,0707	35,550	4,2095	[88]
SmGe _{0,5} Sn _{1,5}	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,502	15,367	4,406	[85]
Sm ₃ GeSn	La ₃ InGe	<i>tI80</i>	<i>I4/mcm</i>	11,854	–	15,287	[85]
GdGeSn	TmGeSn	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,3005	16,441	4,0944	[84]
Gd ₂ Ge _{2,94} Sn _{0,82}	Gd ₂ Ge _{2,94} Sn _{0,82}	<i>oS32</i>	<i>Cmcm</i>	4,2248	30,451	4,0013	[88]
TbGe _{0,88} Sn _{1,12}	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,2541	16,3117	4,0355	[89]
TbGeSn	TmGeSn	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,266	16,293	4,062	[84]
Tb ₂ Ge _{2,94} Sn _{0,80}	Gd ₂ Ge _{2,94} Sn _{0,82}	<i>oS32</i>	<i>Cmcm</i>	4,1936	30,230	3,9793	[88]
DyGe _{0,91} Sn _{1,09}	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,2249	16,2816	4,0111	[89]
DyGeSn	TmGeSn	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,251	16,197	4,058	[84]
HoGe _{0,9} Sn _{1,1}	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,2203	16,0901	4,0216	[89]
HoGeSn	TmGeSn	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,247	16,127	4,069	[84]
ErGe _{0,9} Sn _{1,1}	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,224	16,061	4,039	[90]
ErGeSn	TmGeSn	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,209	16,006	4,029	[84]
TmGeSn	TmGeSn	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,2022	15,935	4,0247	[84]
Yb ₂ Ge ₂ Sn	Mo ₂ FeB ₂	<i>tP10</i>	<i>P4/mbm</i>	7,4027	–	4,3526	[91]
LuGe _{0,5} Sn _{1,5}	ZrSi ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,2718	15,931	4,1536	[92]
LuGeSn	TmGeSn	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,1791	15,858	4,013	[93]
LuGe _{1,48} Sn _{0,52}	ScCo _{0,25} Si _{1,75}	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,1088	15,797	3,9375	[92]

1.3.3. Системи PЗМ–{Si,Ge}–{Sb,Bi}

Серед систем PЗМ–{Si,Ge}–{Sb,Bi} лише для систем Y–{Si,Ge}–Sb, Ce–{Si,Ge}–{Sb,Bi} та Gd–Ge–Sb побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану в повних концентраційних інтервалах, для системи Dy–Si–Sb побудовано ізотермічний переріз діаграми стану (при 830°C) в області 0-50 ат.% Sb. Деякі інші системи досліджували на предмет утворення тернарних сполук окремих складів.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Y–Si–Sb при 400°C побудовано в повному концентраційному інтервалі (рис. 1.11) [94]. На основі моноантимоніду ітрію утворюється обмежений твердий розчин заміщення, протяжністю 10 ат.% Si, а між ізоструктурними сполуками Y_5Si_3 та Y_5Sb_3 (СТ Mn_5Si_3) – неперервний ряд твердих розчинів. Встановлено існування однієї тернарної сполуки постійного складу $Y_5Si_2Sb_2$.

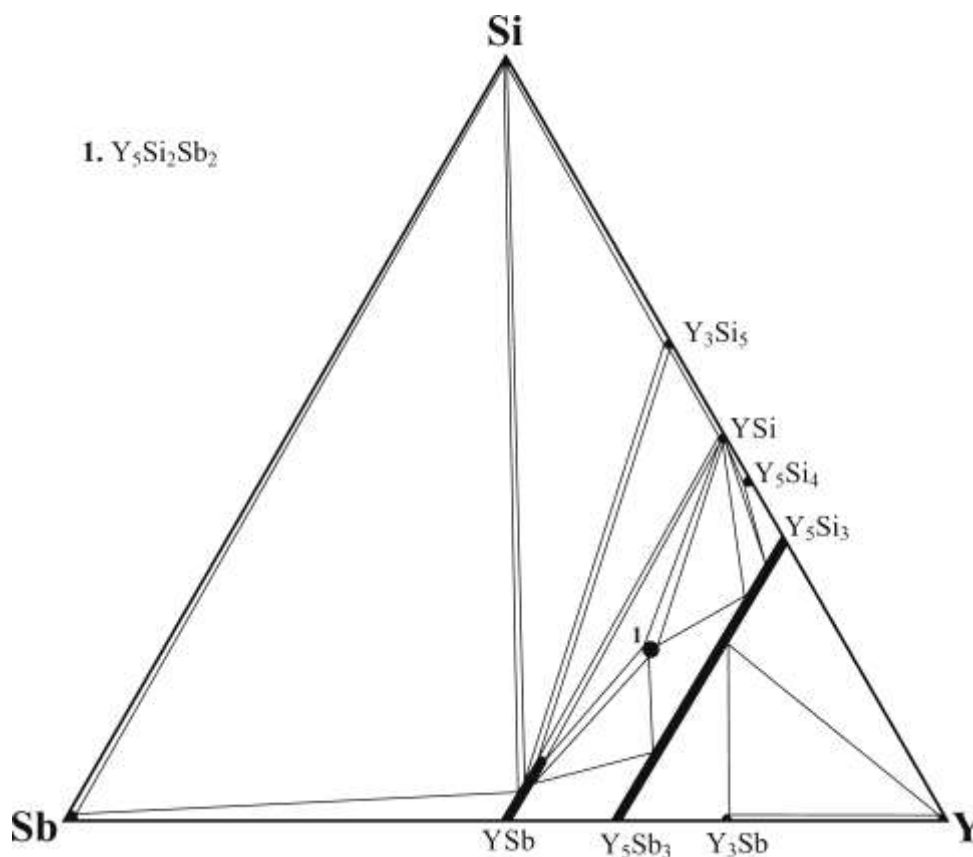


Рис. 1.11. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Y–Si–Sb при 400°C.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce–Si–Sb при 400°C побудовано в повному концентраційному інтервалі (рис. 1.12) [95]. На основі бінарних сполук $CeSb_2$, $CeSb$, Ce_2Sb і $CeSi_{2-x}$ утворюються обмежені тверді розчини заміщення протяжністю до 5 ат.% третього компонента. Встановлено існування двох тернарних сполук постійного складу: $\sim Ce_2Si_3Sb_5$ і Ce_3SiSb .

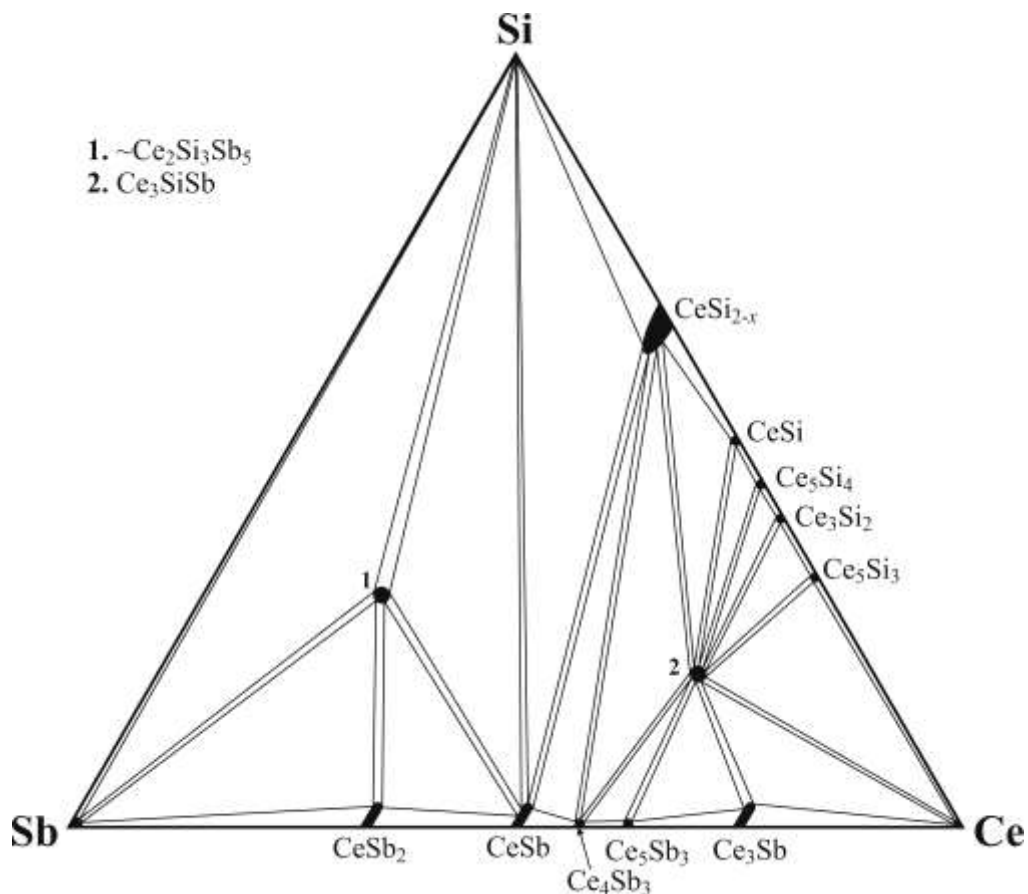


Рис. 1.12. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce–Si–Sb при 400°C.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Dy–Si–Sb при 830°C побудовано в області 0-50 ат.% Sb (рис. 1.13) [96]. Між ізоструктурними бінарними сполуками Dy_5Si_3 і Dy_5Sb_3 (СТ Mn_5Si_3) існує неперервний ряд твердих розчинів. Встановлено існування двох тернарних сполук постійного складу: $Dy_5Si_{2,56}Sb_{1,44}$ і $Dy_5Si_{1,17}Sb_{2,83}$.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Y–Ge–Sb при 400°C побудовано в повному концентраційному інтервалі (рис. 1.14) [97]. На основі бінарного антимоніду YSb утворюється обмежений твердий розчин заміщення, протяжністю 10 ат.% Ge, а між ізоструктурними сполуками Y_5Ge_3 та Y_5Sb_3 (СТ Mn_5Si_3) – неперервний ряд твердих розчинів. Встановлено існування тернарної сполуки постійного складу $Y_5Ge_2Sb_2$.

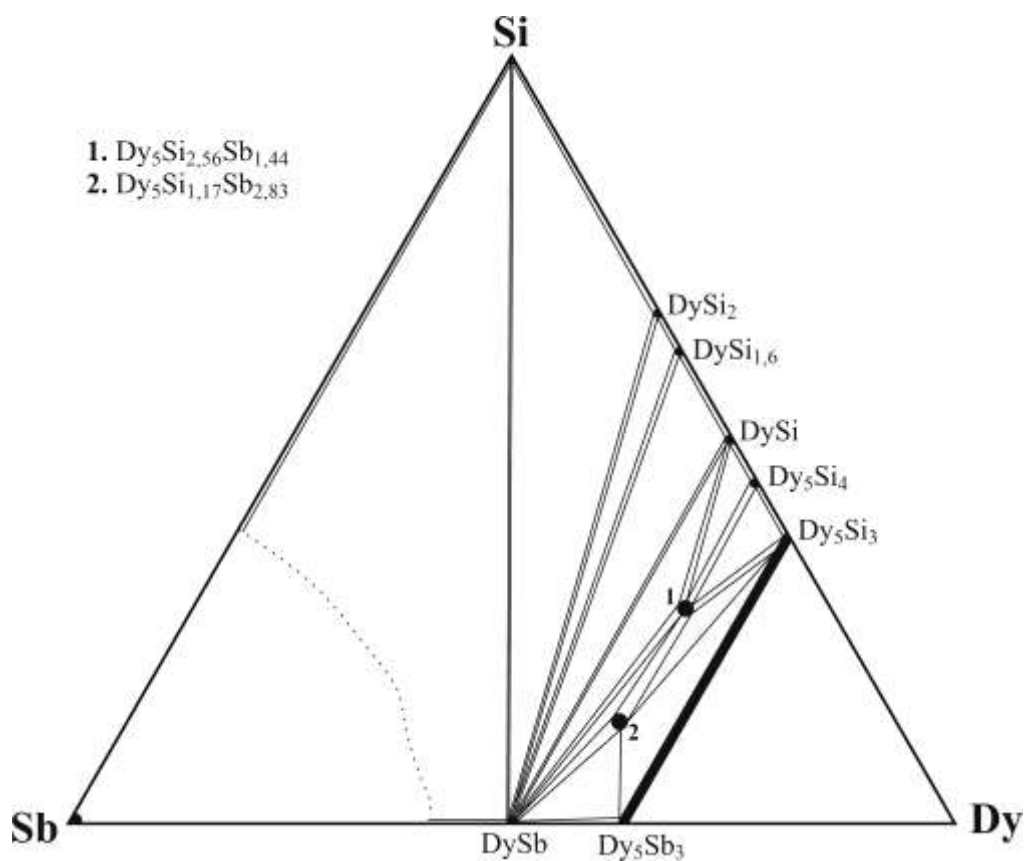


Рис. 1.13. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Dy–Si–Sb при 830°C.

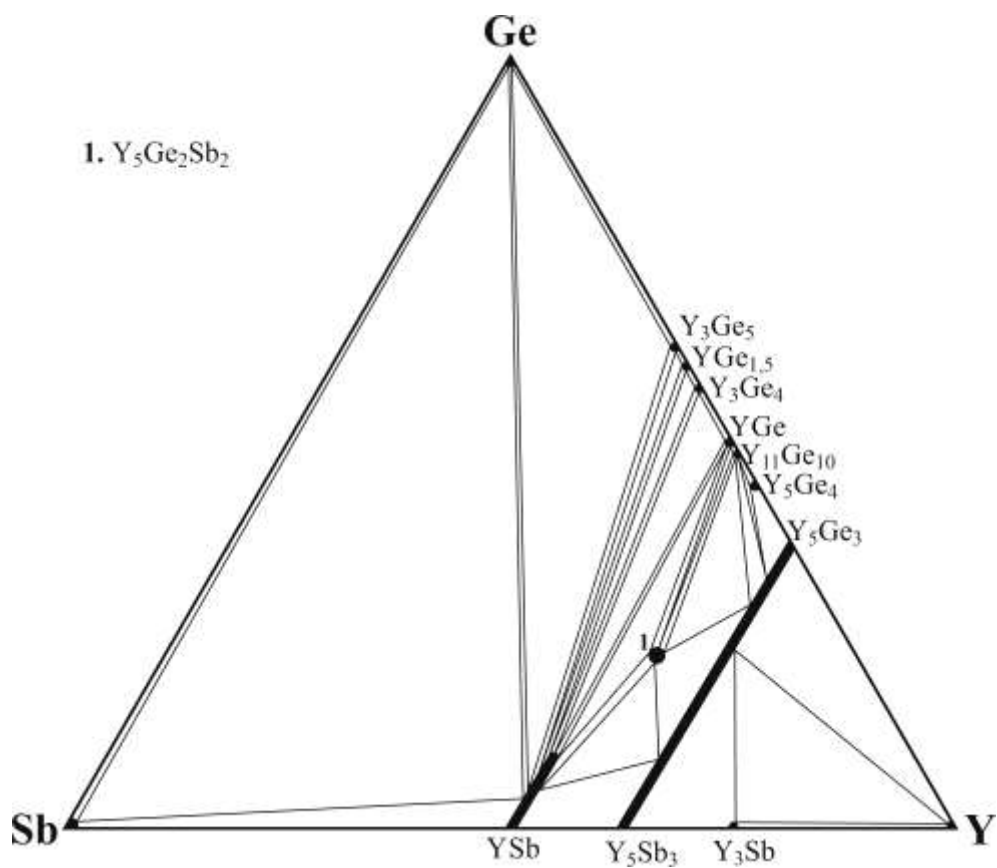


Рис. 1.14. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Y–Ge–Sb при 400°C.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce–Ge–Sb при 400°C побудовано в повному концентраційному інтервалі (рис. 1.15) [98]. На основі бінарних сполук CeSb_2 , CeSb , Ce_2Sb і CeSi_{2-x} утворюються обмежені тверді розчини заміщення протяжністю до 5 ат.% третього компонента. Встановлено існування трьох тернарних сполук постійного складу: Ce_2GeSb_3 , $\sim\text{Ce}_5\text{Ge}_3\text{Sb}_2$ і Ce_3GeSb .

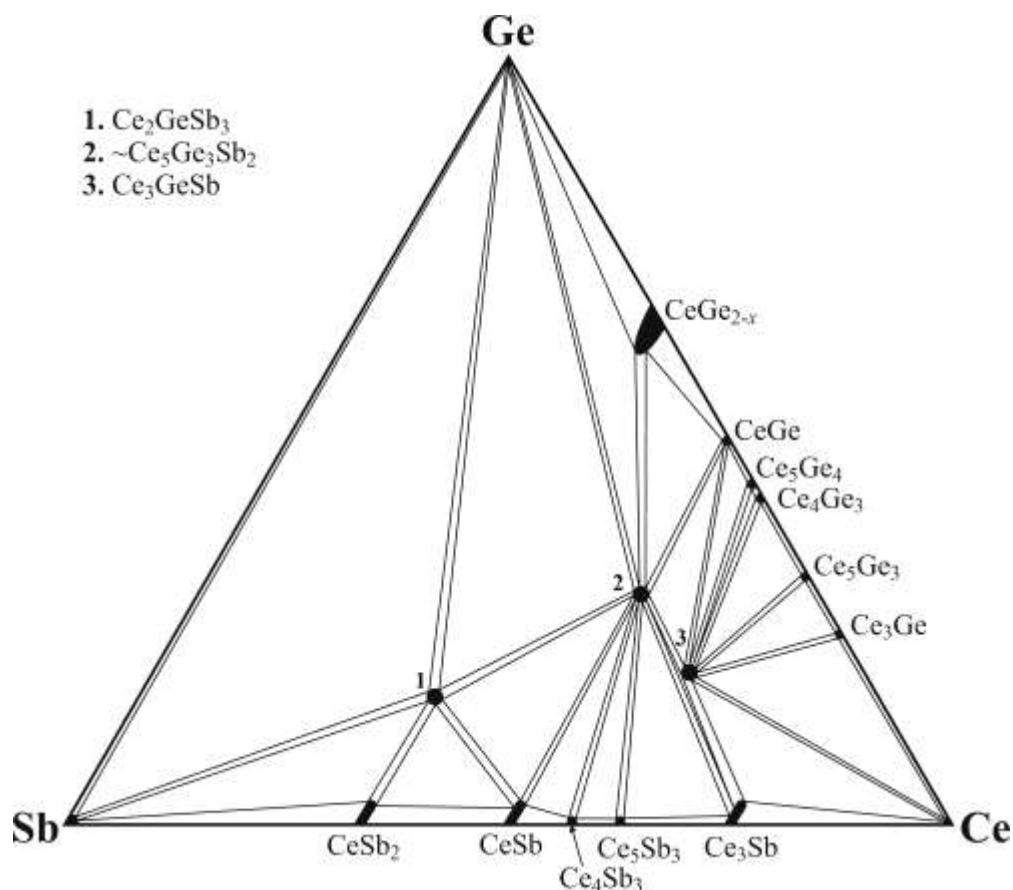


Рис. 1.15. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce–Ge–Sb при 400°C.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Ge–Sb при 500°C побудовано в повному концентраційному інтервалі (рис. 1.16) [99]. На основі бінарного антимоніду Gd_4Sb_3 утворюється твердий розчин заміщення, протяжністю 28,6 ат.% Ge, а на основі ізоструктурних бінарних сполук Gd_5Ge_3 та Gd_5Sb_3 (СТ Mn_5Si_3) – неперервний ряд твердих розчинів. Встановлено існування двох тернарних сполук постійного складу: $\text{Gd}_6\text{Ge}_{4,3}\text{Sb}_{11,7}$ і $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,32}\text{Sb}_{0,43}$.

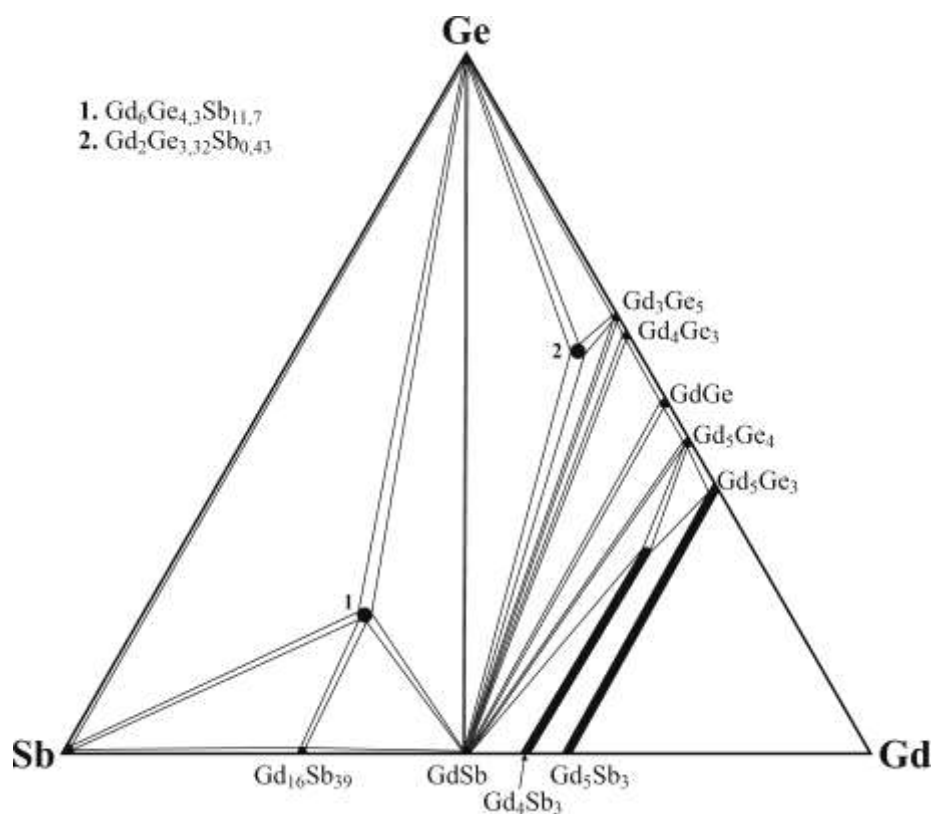


Рис. 1.16. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Ge–Sb при 500°C.

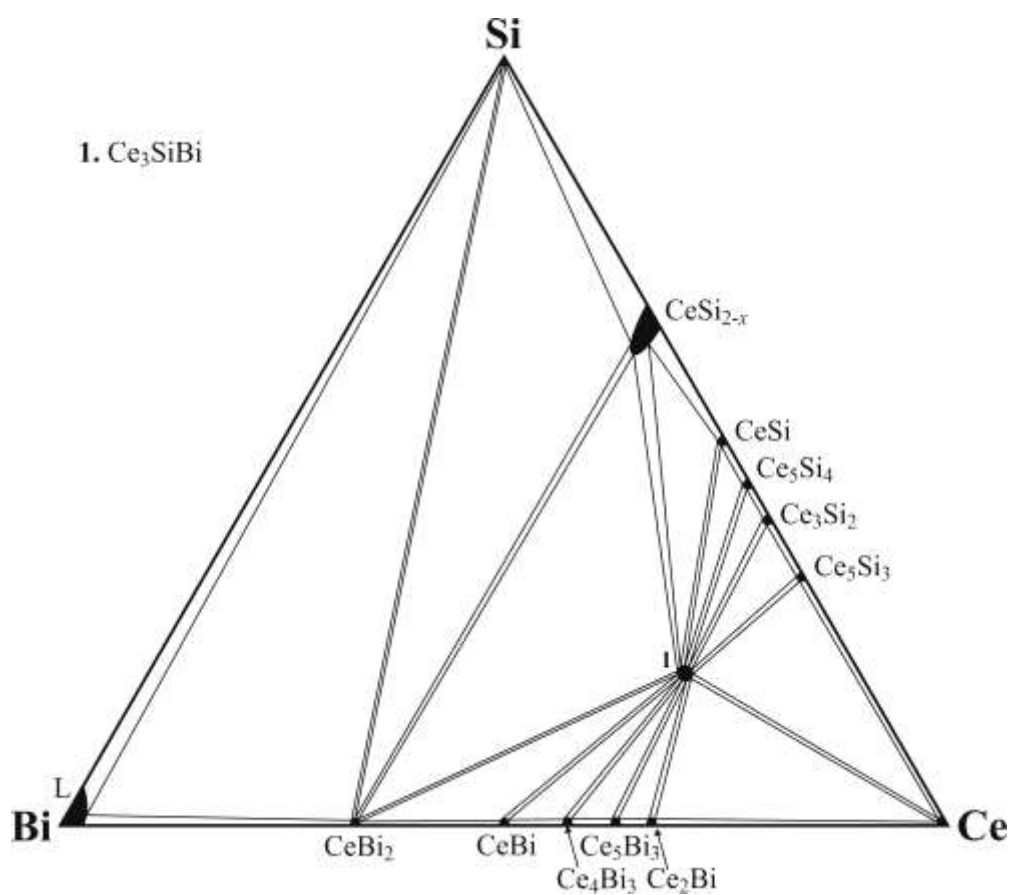


Рис. 1.17. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce–Si–Bi при 400°C.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce–Si–Bi при 400°C побудовано в повному концентраційному інтервалі (рис. 1.17) [100]. Бінарний силіцид CeSi_{2-x} розчиняє до 5 ат.% Bi з утворенням твердого розчину заміщення. Встановлено існування тернарної сполуки постійного складу Ce_3SiBi .

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce–Ge–Bi при 400°C побудовано в повному концентраційному інтервалі (рис. 1.18) [101]. На основі бінарних сполук CeBi_2 , CeBi , CeGe_{2-x} і CeGe утворюються тверді розчини заміщення, протяжністю до 5 ат.% третього компонента. Встановлено існування двох тернарних сполук – $\text{CeGe}_{1,1-0,9}\text{Bi}_{1,9-2,1}$ і Ce_3GeBi .

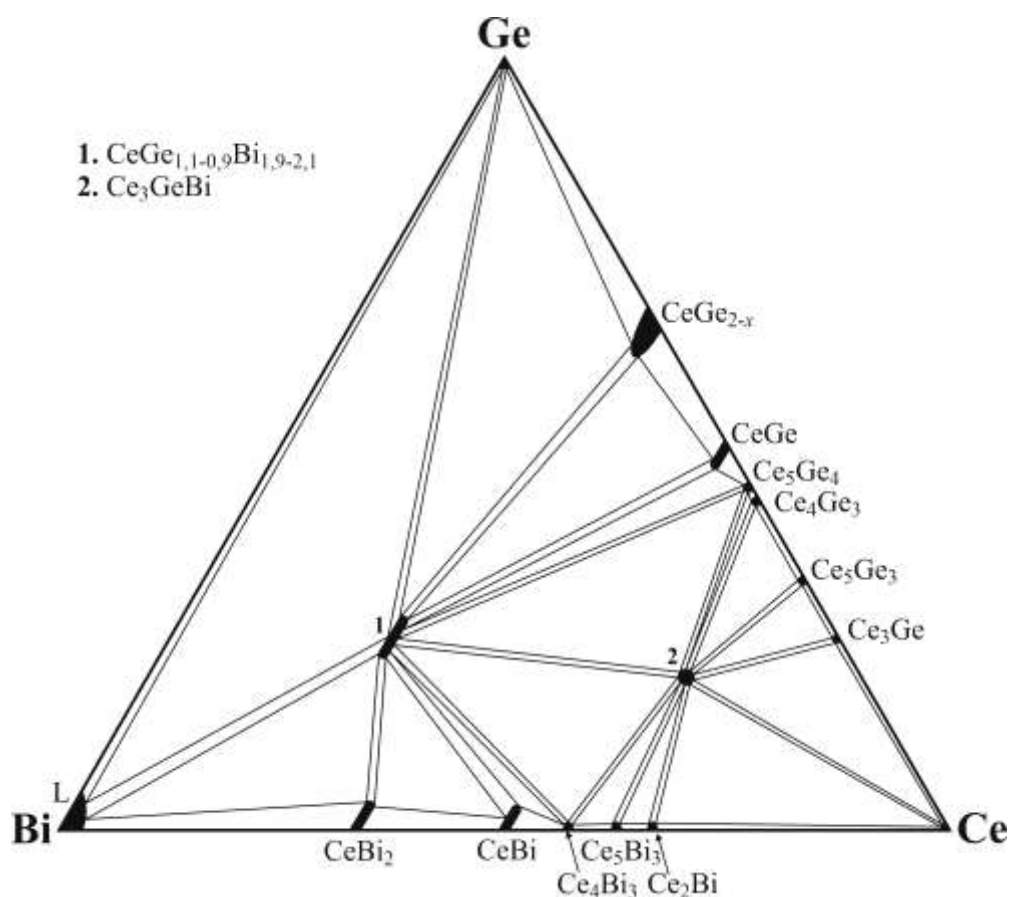


Рис. 1.18. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce–Ge–Bi при 400°C.

Кристаліграфічні характеристики тернарних фаз систем РЗМ–{Si,Ge}–{Sb,Bi} представлено у табл. 1.8.

Кристалографічні характеристики тернарних фаз систем РЗМ–{Si,Ge}–{Sb,Bi}
(виділено тверді розчини на основі бінарних сполук)

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å			Літ.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
Y ₅ Si ₂ Sb ₂	Tm ₅ Sb ₂ Si ₂	<i>oS36</i>	<i>Cmce</i>	14,971	7,855	7,820	[102]
Y ₅ Si _{1,4} Sb _{1,6}	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,612	–	6,322	[103]
La ₅ Si _{1,40} Sb _{1,60}	Yb ₅ Sb ₃	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	12,6724	9,4205	8,3191	[104]
Ce ₄ SiSb ₂	Th ₃ P ₄	<i>cI28</i>	<i>I-43d</i>	9,4326	–	–	[105]
Ce ₃ SiSb	La ₃ InGe	<i>tI80</i>	<i>I4/mcm</i>	11,948	–	15,484	[95]
Ce ₅ Si _{1,4} Sb _{1,6}	Yb ₅ Sb ₃	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	12,5029	9,3597	8,1872	[103]
Pr ₅ Si _{1,20} Sb _{1,80}	Yb ₅ Sb ₃	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	12,401	9,3328	8,174	[104]
Nd ₅ Si _{1,2} Sb _{1,8}	Yb ₅ Sb ₃	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	12,297	9,2798	8,1208	[104]
GdSi _x Sb	NaCl	<i>cF8</i>	<i>Fm-3m</i>	6,219	–	–	[106]
Gd ₅ Si _{3,5} Sb _{0,5}	Gd ₅ Si ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,4725	14,807	7,7786	[106]
Gd ₅ Si ₂ Sb ₂	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,892	15,128	7,925	[107]
Gd ₅ Si _{1,73} Sb _{2,27}	Eu ₅ As ₄	<i>oS36</i>	<i>Cmce</i>	15,211	7,9382	7,9376	[106]
Gd ₅ Si _{1,42} Sb _{1,58}	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,759	–	6,363	[96]
Tb ₄ Si _{0,7} Sb _{2,3}	Th ₃ P ₄	<i>cI28</i>	<i>I-43d</i>	9,043	–	–	[108]
Tb ₅ Si ₂ Sb ₂	Tm ₅ Sb ₂ Si ₂	<i>oS36</i>	<i>Cmce</i>	15,049	7,866	7,906	[102]
Tb ₅ Si _{1,5} Sb _{1,5}	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,686	–	6,312	[109]
Dy ₅ Si _{2,55} Sb _{1,45}	Gd ₅ Si ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,746	14,853	7,761	[96]
Dy ₅ Si ₂ Sb ₂	Tm ₅ Sb ₂ Si ₂	<i>oS36</i>	<i>Cmce</i>	14,967	7,830	7,867	[102]
Dy ₅ Si _{1,2} Sb _{2,8}	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,802	14,972	7,817	[96]
Ho ₅ Si ₂ Sb ₂	Tm ₅ Sb ₂ Si ₂	<i>oS36</i>	<i>Cmce</i>	14,859	7,761	7,877	[102]
Er ₅ Si ₂ Sb ₂	Tm ₅ Sb ₂ Si ₂	<i>oS36</i>	<i>Cmce</i>	14,856	7,799	7,828	[102]
Tm ₅ Si ₂ Sb ₂	Tm ₅ Sb ₂ Si ₂	<i>oS36</i>	<i>Cmce</i>	14,768	7,723	7,741	[102]
Y ₅ Ge ₂ Sb ₂	Tm ₅ Sb ₂ Si ₂	<i>oS36</i>	<i>Cmce</i>	14,98	7,824	7,900	[102]
Y ₅ Ge _{1,4} Sb _{1,6}	Mn ₅ Si ₃	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	8,626	–	6,326	[103]

1	2	3	4	5	6	7	8
La ₆ Ge _{2,8} Sb _{13,2}	La ₆ Ge _{2,8} Sb _{13,2}	<i>oI48</i>	<i>Immm</i>	4,3034	10,851	27,073	[110]
La ₁₂ Ge _{6,66} Sb ₂₁	La ₁₂ Ge _{6,66} Sb ₂₁	<i>oI86</i>	<i>Immm</i>	4,3165	15,205	34,443	[111]
La ₅ Ge ₃ Sb _{0,95}	Hf ₅ CuSn ₃	<i>hP18</i>	<i>P6₃/mcm</i>	9,156	–	7,231	[112]
La ₅ Ge _{1,32} Sb _{1,68}	Yb ₅ Sb ₃	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	12,669	9,457	8,339	[104]
Ce ₁₂ Ge _{5,2} Sb _{26,8}	Ce ₁₂ Ge _{5,2} Sb _{26,8}	<i>oS184</i>	<i>C222</i>	8,6075	21,5154	26,8227	[113]
Ce ₆ Ge _{3,6} Sb _{12,4}	Ce ₆ Ge _{3,6} Sb _{12,4}	<i>oI46</i>	<i>Immm</i>	4,2972	10,740	26,791	[110]
Ce ₁₂ Ge _{6,53} Sb ₂₁	La ₁₂ Ge _{6,66} Sb ₂₁	<i>oI86</i>	<i>Immm</i>	4,2825	15,0687	34,146	[111]
Ce ₂ GeSb ₃	Ag ₃ TlTe ₂	<i>oS12</i>	<i>Cmmm</i>	18,894	4,650	4,299	[98]
Ce ₄ Ge _{1,5} Sb _{1,5}	Th ₃ P ₄	<i>cI28</i>	<i>I-43d</i>	9,3807	–	–	[105]
Ce ₃ GeSb	La ₃ InGe	<i>tI80</i>	<i>I4/mcm</i>	12,012	–	15,485	[98]
Ce ₅ Ge _{0,9} Sb _{2,1}	Yb ₅ Sb ₃	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	12,5020	9,4361	8,2378	[104]
Pr ₆ Ge _{3,8} Sb _{12,2}	Ce ₆ Ge _{3,6} Sb _{12,4}	<i>oI46</i>	<i>Immm</i>	4,2674	10,677	26,626	[110]
Pr ₁₂ Ge _{6,48} Sb ₂₁	Pr ₁₂ Ge _{6,48} Sb ₂₁	<i>oI80</i>	<i>Imm2</i>	4,2578	33,938	14,9777	[111]
Pr ₁₂ Ge _{6,46} Sb ₂₁	La ₁₂ Ge _{6,66} Sb ₂₁	<i>oI86</i>	<i>Immm</i>	4,2578	14,9777	33,938	[111]
Pr ₅ Ge _{1,68} Sb _{1,32}	Yb ₅ Sb ₃	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	12,337	9,283	8,144	[104]
Nd ₆ Ge _{3,6} Sb _{12,4}	La ₆ Ge _{2,8} Sb _{13,2}	<i>oI48</i>	<i>Immm</i>	4,23310	10,6362	26,526	[110]
Nd ₅ Ge _{1,14} Sb _{1,86}	Yb ₅ Sb ₃	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	12,2982	9,3222	8,1599	[103]
Sm ₆ Ge _{3,9} Sb _{12,1}	Gd ₆ Ge _{4,3} Sb _{11,7}	<i>oI46</i>	<i>Immm</i>	4,1942	10,537	26,35	[111]
Gd ₆ Ge _{4,3} Sb _{11,7}	Gd ₆ Ge _{4,3} Sb _{11,7}	<i>oI46</i>	<i>Immm</i>	4,1509	10,4438	26,2400	[110]
Gd ₂ Ge _{3,32} Sb _{0,43}	Gd ₂ Ge _{3,38} Bi _{0,42}	<i>oS32</i>	<i>Cmcm</i>	4,02832	30,4101	4,14426	[99]
Gd ₄ Ge ₂ Sb	Th ₃ P ₄	<i>cI28</i>	<i>I-43d</i>	9,0111	–	–	[114]
Gd ₅ Ge _{3,5} Sb _{0,5}	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,7664	14,8552	7,8255	[115]
Gd ₅ Ge ₂ Sb ₂	Eu ₅ As ₄	<i>oS36</i>	<i>Cmce</i>	15,172	7,982	7,980	[116]
Tb ₆ Ge _{4,9} Sb _{11,1}	Gd ₆ Ge _{4,3} Sb _{11,7}	<i>oI46</i>	<i>Immm</i>	4,1305	10,393	26,139	[111]
Tb ₄ Ge _{0,25} Sb _{2,75}	Th ₃ P ₄	<i>cI28</i>	<i>I-43d</i>	9,1272	–	–	[108]
Dy ₆ Ge _{3,8} Sb _{12,2}	Gd ₆ Ge _{4,3} Sb _{11,7}	<i>oI46</i>	<i>Immm</i>	4,1032	10,345	26,014	[110]
Dy ₅ Ge ₂ Sb ₂	Tm ₅ Sb ₂ Si ₂	<i>oS36</i>	<i>Cmce</i>	14,937	7,879	7,862	[102]
Ho ₅ Ge ₂ Sb ₂	Tm ₅ Sb ₂ Si ₂	<i>oS36</i>	<i>Cmce</i>	14,884	7,857	7,887	[102]
Er ₅ Ge ₂ Sb ₂	Tm ₅ Sb ₂ Si ₂	<i>oS36</i>	<i>Cmce</i>	14,809	7,822	7,859	[102]

1	2	3	4	5	6	7	8
Tm ₅ Ge ₂ Sb ₂	Tm ₅ Sb ₂ Si ₂	<i>oS36</i>	<i>Cmce</i>	14,73	7,788	7,834	[96]
Yb ₈ Ge ₃ Sb ₅	Yb ₈ Ge ₃ Sb ₅	<i>tI64</i>	<i>I4/mmm</i>	16,338	–	6,83	[117]
Yb ₁₁ Ge _{0,5} Sb _{9,3}	Ho ₁₁ Ge ₁₀	<i>tI84</i>	<i>I4/mmm</i>	18,8813	–	17,1276	[118]
La ₅ SiBi ₂	Y ₂ HfS ₅	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	12,798	9,567	8,418	[119]
Ce ₃ SiBi	La ₃ InGe	<i>tI80</i>	<i>I4/mcm</i>	12,596	–	15,888	[120]
Ce ₅ Si _{0,9} Bi _{2,1}	Y ₂ HfS ₅	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	12,6368	9,5556	8,3736	[119]
Pr ₅ Si _{1,3} Bi _{1,7}	Y ₂ HfS ₅	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	12,528	9,449	8,248	[119]
Nd ₅ Si _{1,2} Bi _{1,8}	Y ₂ HfS ₅	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	12,397	9,344	8,211	[119]
Gd ₅ Si _{3,9} Bi _{0,1}	Sm ₅ Ge ₄	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	7,4850	14,776	7,7700	[121]
Gd ₅ Si _{2,42} Bi _{1,58}	Gd ₅ Si _{2,42} Bi _{1,58}	<i>oS52</i>	<i>Cmce</i>	15,246	7,901	7,898	[121]
Gd ₅ Si _{1,93} Bi _{2,07}	Gd ₅ Bi ₂ Si ₂	<i>tI104</i>	<i>I4₁/acd</i>	7,9858	–	30,700	[121]
Gd ₅ Si _{1,58} Bi _{2,42}	Gd ₅ Si _{1,58} Bi _{2,42}	<i>tP120</i>	<i>P4₂bc</i>	8,0296	–	30,883	[121]
Gd ₅ Si _{1,2} Bi _{1,8}	Y ₂ HfS ₅	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	12,076	9,198	8,049	[119]
Tb ₅ Si _{1,2} Bi _{1,8}	Y ₂ HfS ₅	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	11,981	9,126	7,998	[119]
Dy ₅ Si _{1,2} Bi _{1,8}	Y ₂ HfS ₅	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	11,898	9,140	7,984	[119]
Ho ₅ Si _{1,2} Bi _{1,8}	Y ₂ HfS ₅	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	11,844	9,023	7,922	[119]
Er ₅ Si _{1,1} Bi _{1,9}	Y ₂ HfS ₅	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	11,799	9,035	7,910	[119]
Y ₂ Ge _{3,50} Bi _{0,22}	Gd ₂ Ge _{2,94} Sn _{0,82}	<i>oS32</i>	<i>Cmcm</i>	4,128	30,08	3,934	[122]
La ₅ Ge _{1,2} Bi _{1,8}	Y ₂ HfS ₅	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	12,814	9,604	8,437	[119]
CeGeBi ₂	SrZnBi ₂	<i>tI16</i>	<i>I4/mmm</i>	4,738	–	15,484	[101]
Ce ₃ GeBi	La ₃ InGe	<i>tI80</i>	<i>I4/mcm</i>	12,257	–	16,200	[101]
Ce ₅ GeBi ₂	Y ₂ HfS ₅	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	12,6354	9,5752	8,3316	[119]
Pr ₂ Ge _{3,26} Bi _{0,62}	Pr ₂ Ge _{3,26} Bi _{0,62}	<i>oS36</i>	<i>Cmcm</i>	4,147	31,279	4,303	[122]
Pr ₅ Ge _{1,2} Bi _{1,8}	Y ₂ HfS ₅	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	12,445	9,439	8,236	[119]
Nd ₂ Ge _{3,24} Bi _{0,56}	Pr ₂ Ge _{3,26} Bi _{0,62}	<i>oS36</i>	<i>Cmcm</i>	4,1204	31,070	4,2592	[122]
Nd ₅ Ge _{1,2} Bi _{1,8}	Y ₂ HfS ₅	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	12,401	9,413	8,228	[119]
Sm ₂ Ge _{3,28} Bi _{0,52}	Pr ₂ Ge _{3,26} Bi _{0,62}	<i>oS36</i>	<i>Cmcm</i>	4,0733	30,715	4,2047	[122]

1	2	3	4	5	6	7	8
Gd ₂ Ge _{3,38} Bi _{0,42}	Gd ₂ Ge _{3,38} Bi _{0,42}	<i>oS32</i>	<i>Cmcm</i>	4,0404	30,444	4,1629	[122]
Gd ₄ GeBi ₂	Th ₃ P ₄	<i>cI28</i>	<i>I-43d</i>	9,2200	–	–	[114]
Gd ₅ Ge _{1,2} Bi _{1,8}	Y ₂ HfS ₅	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	12,051	9,247	8,065	[119]
Tb ₂ Ge _{3,48} Bi _{0,28}	Gd ₂ Ge _{3,38} Bi _{0,42}	<i>oS32</i>	<i>Cmcm</i>	4,0052	30,213	4,1210	[122]
Tb ₅ Ge _{1,2} Bi _{1,8}	Y ₂ HfS ₅	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	11,974	9,199	8,029	[119]
Dy ₂ Ge _{3,52} Bi _{0,18}	Gd ₂ Ge _{2,94} Sn _{0,82}	<i>oS32</i>	<i>Cmcm</i>	4,1120	29,917	3,9234	[122]
Dy ₅ Ge _{1,1} Bi _{1,9}	Y ₂ HfS ₅	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	11,902	9,131	7,978	[119]
Ho ₂ Ge _{3,54} Bi _{0,16}	Gd ₂ Ge _{2,94} Sn _{0,82}	<i>oS32</i>	<i>Cmcm</i>	4,0951	29,799	3,9159	[122]
Ho ₅ Ge _{1,2} Bi _{1,8}	Y ₂ HfS ₅	<i>oP32</i>	<i>Pnma</i>	11,862	9,062	7,959	[119]
ErGe _{1,84} Bi _{0,16}	ScCo _{0,25} Si _{1,75}	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,0475	15,969	3,8983	[122]
TmGe _{1,89} Bi _{0,11}	ScCo _{0,25} Si _{1,75}	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,0230	15,814	3,8785	[122]
LuGe _{1,94} Bi _{0,06}	ScCo _{0,25} Si _{1,75}	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	3,9935	15,616	3,8570	[122]

1.4. Висновки з огляду літератури. Обґрунтування вибору об'єктів дослідження

З огляду на індивідуальні характеристики елементів, що формують досліджувані потрійні системи Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}, простежується схожість властивостей *p*-елементів Si та Ge між собою, а також відмінність властивостей для Sn та Sb. Si, Ge і Sn є елементами однієї групи (14) і мають однакову будову зовнішнього електронного рівня – $3s^23p^2$, $4s^24p^2$ і $5s^25p^2$, відповідно. Це може мати вплив на взаємодію компонентів у досліджуваних потрійних системах з *f*-металом Gd, зокрема, на утворення твердих розчинів на основі бінарних сполук. Однак, Si, Ge і Sn відрізняються між собою за іншими фізико-хімічними характеристиками, як наприклад електронегативність, розміри атомів, густина, температури топлення і кипіння. Такі відмінності зазвичай сприяють утворенню тернарних сполук у багатокомпонентних системах. Заміна олова на стибій у системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} дозволить проаналізувати зміну характеру взаємодії компонентів у потрійних системах при зміні конфігурації зовнішнього

електронного рівня від $5s^25p^2$ (для Sn) до $5s^25p^3$ (для Sb) при переході від елемента 14 групи до елемента 15 групи (Sb) періодичної системи.

Подвійні системи Gd–{Si,Ge,Sn,Sb} та {Sn,Sb}–{Si,Ge}, що обмежують потрійні системи Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}, досліджені достатньо повно і описані в літературі. Для всіх систем побудовані діаграми стану, а кристалічні структури більшості бінарних сполук визначені. Спостерігається певна подібність між системами з Gd та відмінність між системами без його участі.

Усі системи з Gd характеризуються існуванням значної кількості бінарних сполук: сім – у системі Gd–Si, шість – у системі Gd–Ge, десять – у системі Gd–Sn і чотири – у системі Gd–Sb. Бінарні сполуки утворюються, переважно, за перитектичними реакціями чи безпосередньо з розплаву. Для дефектних бінарних дисиліцидів і дигерманідів $GdSi_{2-x}$, Gd_2Ge_3 та Gd_3Ge_5 характерними є області гомогенності та температурний поліформізм. Також температурний поліморфізм властивий сполуці GdSb. У системах Gd–{Si,Ge,Sb} температури утворення бінарних сполук є вищими за температури кристалізації чистих компонентів, що вказує на високу термодинамічну стабільність відповідних бінарних фаз. У кожній системі Gd–{Si,Ge,Sn,Sb} існує бінарний інтерметалід складу Gd_5M_3 зі структурою типу Mn_5Si_3 , а у системах Gd–Ge та Gd–Sn існує ще дві пари ізоструктурних сполук: $Gd_{11}M_{10}$ (СТ $Ho_{11}Ge_{10}$) і Gd_5M_4 (Sm_5Ge_4). Це дає змогу припустити, що у досліджуваних потрійних системах на основі цих фаз можуть утворюватись неперервні ряди твердих розчинів.

У системах {Si,Ge}–{Sn,Sb} бінарні сполуки не утворюються, і у кожній з них відбувається евтектичне перетворення, температура якого є близькою до температури топлення Sn чи Sb. У системах Si–{Sn,Sb} та Ge–Sn евтектична точка сильно зміщена до високих концентрацій Sn та Sb (> 99 ат.%). Олово при 600°C перебуває у розплаві (температура цього дослідження, див. п. 2.12), тому у системах за його участю, {Gd,Si,Ge}–Sn, існують області рідкого стану: в області 92-100 ат.% Sn у системі Gd–Sn, 99-100 ат.% Sn – у системі Si–Sn і 80-100 ат.% Sn у системі Ge–Sn. З огляду на існування евтектичного перетворення $L \leftrightarrow Ge + Sb$

при 592°C, у системі Ge–Sb при 600°C також існує область рідини в області 84-88 ат.% Sb.

Кристалічні структури бінарних сполук систем Gd–{Si,Ge,Sn,Sb} належать до ромбічної (21 сполука), гексагональної (7 сполук), тетрагональної (4 сполуки), кубічної (3 станіди та антимоніди) та моноклінної (2 антимоніди) сингоній.

Системи РЗМ–Si–Ge на сьогодні є недостатньо вивченими. Для жодної з систем не побудовані діграми стану у повному концентраційному інтервалі. Більшість систем досліджували лише на предмет утворення тернарних сполук окремих складів та твердих розчинів на основі деяких бінарних сполук. У результаті систематизації та аналізу літературних відомостей, можна зробити такі висновки: на основі бінарних сполук утворюються тверді розчини заміщення різної протяжності, а у випадку ізоструктурності сполук – неперервні ряди твердих розчинів; кристалічні структури тернарних фаз належать до ромбічної (28 фаз), тетрагональної (14 фаз), гексагональної (8 фаз) та моноклінної (9 фаз) сингоній; кристалічні структури тернарних сполук належать до 4 структурних типів: $Gd_5(Ge_{0,5}Si_{0,5})_4$ (9 сполук), $CeGe_{0,66}Si_{0,92}$ (2 сполуки), Gd_5Si_4 (1 сполука) та Hf_5CuSn_3 (1 сполука). Узагальнені відомості щодо реалізації структурних типів, кількості тернарних сполук та твердих розчинів, що утворюються у системах РЗМ–Si–Ge подано у табл. 1.9.

Відомостей про систематичні дослідження потрібних систем РЗМ–{Si,Ge}–Sn в літературі є не багато, лише для систем Ce–{Si,Ge}–Sn побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану в повних концентраційних інтервалах. Системами з іншими РЗМ досліджували на предмет утворення тернарних сполук окремих складів та твердих розчинів на основі деяких бінарних сполук. Загалом, системи з Si є вивчені значно менше, ніж системи з Ge. Про утворення сполук повідомлено лише для двох систем, {Ce,Gd}–Si–Sn. Тому, зробити висновки щодо загальної картини взаємодії компонентів системах РЗМ–Si–Sn важко. Системи з Ge досліджені значно більше. Для кожної системи, окрім {Pm,Eu}–Ge–Sn повідомлено про існування тернарних сполук, для яких найчастіше реалізуються структурні типи $TmGeSn$ та $ZrSi_2$ (по 8 представників) і

La_3InGe та ZrAl_3 (по 4 представники). Систематизувавши літературні відомості, можна підсумувати, що кристалічні структури тернарних фаз систем $\text{PЗМ}-\{\text{Si,Ge}\}-\text{Sn}$ належать до ромбічної (28 представників), тетрагональної (14 представників) та гексагональної (3 представники) сингоній. Узагальнені відомості щодо реалізації структурних типів, кількості тернарних сполук та твердих розчинів, що утворюються у системах $\text{PЗМ}-\{\text{Si,Ge}\}-\text{Sn}$, подано у табл. 1.10 та 1.11.

Таблиця 1.9

Структурні типи тернарних сполук (ТС) та твердих розчинів (ТР) у системах $\text{PЗМ}-\text{Si}-\text{Ge}$ (виділено системи, для яких побудовано діаграми стану)

СТ	PЗМ																Кількість ТС / ТР
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Sm_5Ge_4	-/+	-/+	-/+		+/+		-/+		-/+	-/+	-/+	-/+	-/+	-/+		-/+	1/12
$\text{Gd}_5(\text{Ge}_{0,5}\text{Si}_{0,5})_4$	+/-		+/-	+/-	+/-		+/-		+/-	+/-		+/-	+/-				9/0
Gd_5Si_4					+/-		-/+		-/+	-/+					-/+		1/4
TII									-/+	-/+	-/+	-/+	-/+				0/5
Zr_5Si_4		-/+	-/+	-/+	-/+												0/4
AlB_2									-/+		-/+			-/+			0/3
$\text{GdSi}_{1,4}$			-/+						-/+				-/+				0/3
Mn_5Si_3	-/+		-/+						-/+								0/3
ThSi_2			-/+						-/+				-/+				0/3
$\text{CeGe}_{0,66}\text{Si}_{0,92}$		+/-	+/-														2/0
FeB-b			-/+						-/+								0/2
$\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$												-/+			-/+		0/2
Hf_5CuSn_3		+/-															1/0
Cr_5B_3			-/+														0/1
LaPtSi			-/+														0/1
Th_3Pd_5															-/+		0/1
Кількість ТС / ТР	1/2	2/2	2/8	1/1	3/2	-	1/2	-	1/8	1/3	0/3	1/3	1/4	0/2	0/3	0/1	14/44

Таблиця 1.10

Структурні типи тернарних сполук (ТС) та твердих розчинів (ТР) у системах
РЗМ–Si–Sn (виділено системи, для яких побудовано діаграми стану)

СТ	РЗМ																Кількість ТС / ТР
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
CeNiSi ₂			+/-														1/0
Cu ₂ U ₃ Sb ₃			+/-														1/0
Hf ₅ CuSn ₃									+/-								1/0
La ₃ InGe			+/-														1/0
Mo ₂ FeB ₂			+/-														1/0
TiAl ₃			+/-														1/0
Gd ₅ Si ₄									-/+								0/1
Sm ₅ Ge ₄									-/+								0/1
Кількість ТС / ТР	-	-	5/0	-	-	-	-	-	1/2	-	-	-	-	-	-	-	6/2

Таблиця 1.11

Структурні типи тернарних сполук (ТС) та твердих розчинів (ТР) у системах
РЗМ–Ge–Sn (виділено системи, для яких побудовано діаграми стану)

СТ	РЗМ																Кількість ТС / ТР
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
ZrSi ₂			+/-	+/-			+/-			+/-	+/-	+/-	+/-			-/+	8/1
TmSnGe	+/-								+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-		+/-	8/0
La ₃ InGe		+/-	+/-	+/-			+/-										4/0
ZrAl ₃		+/-	+/-	+/-			+/-										4/0
Gd ₂ Ge _{2,94} Sn _{0,82}									+/-	+/-							2/0
Nd ₂ Ge _{3,55} Sn _{1,24}					+/-		+/-										2/0
Cu ₂ U ₃ Sb ₃			+/-														1/0
La ₁₈ Ge _{6,6} Sn _{13,4}		+/-															1/0
La ₅₅ Ge _{24,4} Sn _{36,6}		+/-															1/0
Mo ₂ FeB ₂															+/-		1/0
Tl ₄ PbTe ₃		+/-															1/0
ScCo _{0,25} Si _{0,75} Si																+/-	1/0
Er ₃ Ge ₄		-/+															0/1
Sm ₅ Ge ₄		-/+															0/1
Кількість ТС / ТР	1/0	6/2	4/0	3/0	1/0	-	4/0	-	2/0	3/0	2/0	2/0	2/0	1/0	1/0	2/1	34/3

Структурні типи тернарних сполук (ТС) та твердих розчинів (ТР) у системах
PЗМ–Si–Sb (виділено системи, для яких побудовано діаграми стану)

СТ	PЗМ																Кількість ТС / ТР
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Tm ₅ Sb ₂ Si ₂	+/-									+/-	+/-	+/-	+/-	+/-			6/0
Yb ₅ Sb ₃		+/-	+/-	+/-	+/-												4/0
Mn ₅ Si ₃	-/+								+/-	-/+							1/2
Th ₃ P ₄			-/+							+/-							1/1
Gd ₅ Si ₄									-/+		+/-						1/1
Sm ₅ Ge ₄									-/+		+/-						1/1
La ₃ InGe			+/-														1/0
NaCl									+/-								1/0
Eu ₅ As ₄									+/-								1/0
Кількість ТС / ТР	1/1	1/0	2/1	1/0	1/0	-	-	-	3/2	2/1	3/0	1/0	1/0	1/0	-	-	17/5

Системи PЗМ–{Si,Ge}–{Sb,Bi} досліджені найбільш повно у порівнянні з двома попередніми рядами систем. Для семи систем (Y–{Si,Ge}–Sb, Ce–{Si,Ge}–{Sb,Bi} та Gd–Ge–Sb) побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану в повних концентраційних інтервалах. У кожній системі утворюються тернарні сполуки та тверді розчини різної протяжності на основі бінарних сполук. Системи зі Sb та Bi попарно схожі між собою. Для тернарних антимонідів характерною є реалізація структурного типу Tm₅Sb₂Si₂ (11 тернарних антимонідів), що є впорядкованою надструктурою бінарного структурного типу Eu₅As₄. Для тернарних бісмутидів цей структурний тип не реалізується, натомість домінує є структурний тип Y₂HfS₅, який налічує 17 представників. Загалом, кристалічні структури тернарних антимонідів належать до 20 структурних типів, а тернарних бісмутидів – до 12 структурних типів. Структури тернарних антимонідів систем PЗМ–{Si,Ge}–Sb належать до ромбічної (41 фаза), гексагональної (5 фаз), кубічної (6 фаз) і тетрагональної (4 фази) сингоній, а структури тернарних бісмутидів систем PЗМ–{Si,Ge}–Bi – до ромбічної (30 фаз) та тетрагональної (5 фаз) сингоній. Узагальнені відомості щодо реалізації структурних типів, кількості

тернарних сполук та твердих розчинів, що утворюються у системах PЗМ–{Si,Ge}–{Sb,Bi} подано у табл. 1.12-15.

Таблиця 1.13

Структурні типи тернарних сполук (ТС) та твердих розчинів (ТР) у системах PЗМ–Ge–Sb (виділено системи, для яких побудовано діаграми стану)

СТ	PЗМ																Кількість ТС / ТР
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Tm ₅ Sb ₂ Si ₂	+/-										+/-	+/-	+/-	+/-			5/0
Yb ₅ Sb ₃		+/-	+/-	+/-	+/-												4/0
Gd ₆ Ge _{4,3} Sb _{11,7}							+/-		+/-	+/-	+/-						4/0
Th ₃ P ₄			-/+						-/+	-/+							0/3
La ₆ Ge _{2,8} Sb _{13,2}		+/-			+/-												2/0
La ₁₂ Ge _{6,66} Sb ₂₁		+/-	+/-														2/0
Ce ₆ Ge _{3,6} Sb _{12,4}			+/-	+/-													2/0
La ₁₂ Ge _{6,66} Sb ₂₁			+/-	+/-													2/0
La ₃ InGe			+/-														1/0
Eu ₅ As ₄									+/-								1/0
Hf ₃ CuSn ₃		+/-															1/0
Ag ₃ TiTe ₂			+/-														1/0
Pr ₁₂ Ge _{6,48} Sb ₂₁				+/-													1/0
Yb ₈ Ge ₃ Sb ₅															+/-		1/0
Gd ₂ Ge _{3,38} Bi _{0,42}									+/-								1/0
Sm ₅ Ge ₄									-/+								0/1
Mn ₅ Si ₃	-/+																0/1
Ho ₁₁ Ge ₁₀															-/+		0/1
Кількість ТС / ТР	1/1	4/0	6/1	4/0	2/0	–	1/0	–	3/2	1/1	2/0	1/0	1/0	1/0	1/1	–	28/6

Систематизація та аналіз літературних відомостей про споріднені до досліджуваних потрійні системи PЗМ–Si–Ge, PЗМ–{Si,Ge}–Sn та PЗМ–{Si,Ge}–{Sb,Bi} вказує на доволі складний характер взаємодії компонентів у них, що проявляється як в утворенні твердих розчинів на основі бінарних сполук, так і в існуванні тернарних сполук з різними структурами. Слід зазначити, що у цих системах реалізується відносно багато оригінальних (власних) структурних типів (18), деякі з яких є характерними лише для сполук зазначених систем.

Таблиця 1.14

Структурні типи тернарних сполук (ТС) та твердих розчинів (ТР) у системах
РЗМ–Si–Bi (виділено системи, для яких побудовано діаграми стану)

СТ	РЗМ																Кількість ТС / ТР
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Y ₂ HfS ₅		+/-	+/-	+/-	+/-				+/-	+/-	+/-	+/-	+/-				9/0
La ₃ InGe			+/-														1/0
Gd ₅ Si _{1,58} Bi _{2,42}									+/-								1/0
Gd ₅ Bi ₂ Si ₂									+/-								1/0
Gd ₅ Si _{2,42} Bi _{1,58}									+/-								1/0
Sm ₅ Ge ₄									+/-								1/0
Кількість ТС / ТР	–	1/0	2/0	1/0	1/0	–	–	–	5/0	1/0	1/0	1/0	1/0	–	–	–	14/0

Таблиця 1.15

Структурні типи тернарних сполук (ТС) та твердих розчинів (ТР) у системах
РЗМ–Ge–Bi (виділено системи, для яких побудовано діаграми стану)

СТ	РЗМ																Кількість ТС / ТР
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Y ₂ HfS ₅		+/-	+/-	+/-	+/-				+/-	+/-	+/-	+/-					8/0
Gd ₂ Ge _{3,38} Bi _{0,42}									+/-	+/-	+/-	+/-					4/0
Pr ₂ Ge _{3,26} Bi _{0,62}				+/-	+/-		+/-										3/0
ScCo _{0,25} Si _{0,75} Si													+/-	+/-		+/-	3/0
La ₃ InGe			+/-														1/0
Th ₃ P ₄									+/-								1/0
Gd ₂ Ge _{2,94} Sn _{0,82}	+/-																1/0
SrZnBi ₂			+/-														1/0
Кількість ТС / ТР	1/0	1/0	3/0	2/0	2/0	–	1/0	–	3/0	2/0	2/0	2/0	1/0	1/0	–	1/0	22/0

Рівень дослідженості розглянутих потрійних систем, особливості фазових рівноваг і будови діаграм стану, а також параметри структур тернарних сполук, дозволяють стверджувати, що систематичне дослідження взаємодії компонентів, встановлення фазових рівноваг і визначення кристалічної структури тернарних сполук у потрійних системах $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$ за однакових умов з метою пошуку закономірностей є своєчасним і актуальним.

У результаті узагальнення літературних відомостей, можна спрогнозувати, що у системах $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$:

- утворюватимуться тверді розчини заміщення на основі бінарних сполук систем $Gd-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ і тернарні сполуки як постійних, так і змінних складів вздовж ізоконцентрат Gd ;
- між ізоструктурними бінарними сполуками будуть утворюватись неперервні ряди твердих розчинів;
- кристалічні структури тернарних сполук характеризуватимуться впорядкуванням атомів, однак можуть утворюватись і статистичні суміші атомів p -елементів;
- домінуватиме ромбічна симетрія структур;
- можлива стехіометрія тернарних сполук – $Gd_2Ge_{4-x-y}M'_x$ ($M' = Sn,Sb$) зі структурою типу $Gd_2Ge_{2,94}Sn_{0,82}$, чи спорідненими до неї, та $Gd_5(M_{1-x}M'_x)_4$ ($M = Si,Ge$, $M' = Sn,Sb$) зі структурами типів Hf_5CuSn_3 , Gd_5Si_4 , Sm_5Ge_4 , Eu_5As_4 , чи їхніх похідних.

Порівняння систем $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$ з іншими системами рідкісноземельних металів та двох p -елементів дозволить виявити закономірності взаємодії компонентів і спрогнозувати практичне застосування нових фаз.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дослідження взаємодії компонентів у системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} здійснювали з застосуванням методології, методів, методик та інструментарію, які використовують науковці кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка. Сплави для проведення досліджень було отримано шляхом електродугового сплавлення компонентів і піддано гомогенізаційному відпалу при 600°C. Фазові рівноваги та кристалічну структуру сполук у системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} досліджували за допомогою рентгенівського дифракційного методу полікристалу (рентгенівський фазовий та структурний аналізи). Для визначення якісного і кількісного складу окремих фаз використовували метод локального рентгеноспектрального аналізу.

2.1. Синтез зразків

2.1.1. Вихідні компоненти

Використано компактні прості речовини: гадоліній, кремній, германій, олово та стибій з вмістом основного компонента 99,8, 99,999, 99,99, 99,9 та 99,97 мас.%, відповідно.

2.1.2. Синтез, контроль складу та гомогенізація сплавів

Розрахунок пропорцій металів-компонентів здійснювали на 1 г зразка. Зважування здійснювали на електронних вагах з точністю $\pm 0,0002$ г. Зразки масою 0,7-1,0 г синтезували в електродуговій печі у лунках мідного поду з водяною системою охолодження в інертній атмосфері очищеного аргону під тиском 1,0 атм. Пористий титан використовували як речовину-гетер, що поглинає домішки сторонніх газів після вакуумування камери печі і введенням інтернальної

атмосфери. Кожен зразок було переплавлено двічі, перевертаючи його, для отримання гомогенного сплаву.

Після сплавлення зразки зважували, і якщо маса отриманого сплаву не відрізнялась від маси наважок металів-компонентів більш ніж на 1 % – склад сплаву вважався ідентичним теоретично розрахованому. З огляду на втрати стибію під час електродугового синтезу, його масу брали в надлишку 3 % до розрахованої. В окремих випадках, склади синтезованих сплавів визначали методом рентгенівської флуоресцентної спектроскопії, використовуючи аналізатор ElvaX Pro [123].

Для уникнення тривалого контакту отриманих сплавів з повітрям їх відразу після синтезу запаювали у кварцові ампули під вакуумом.

Гомогенізацію сплавів проводили шляхом термічного відпалу у вакуумованих кварцових ампулах при температурі 600°C впродовж 1-2 місяців у муфельній електричній печі VULCAN A-550, що забезпечує точність автоматичної підтримки температури в діапазоні 5°C. Гартування зразків відбувалось шляхом швидкого занурювання кварцових ампул зі сплавами у холодну воду. Гомогенність зразків встановлювали рентгенографічно.

З метою запобігання взаємодії зразків з компонентами повітря (окиснення, гідроліз тощо), після розбивання ампул, сплави зберігали в окремих пробірках Еппендорфа під шаром вазелінової олії.

Вибір температури відпалу було здійснено з урахуванням температури топлення металів-компонентів та меж ліквідусів на діаграмах стану подвійних систем. Крім того, при 600°C у подвійних системах, що обмежують досліджувані потрійні системи Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}, існують майже всі відомі бінарні сполуки, що збільшує ймовірність існування й тернарних сполук.

2.2. Рентгенівські методи дослідження

2.2.1. Рентгенофазовий аналіз

Для виконання завдань дисертаційної роботи ми послуговувались методами порошкової рентгенівської дифракції, зокрема рентгенофазовим аналізом, який був основним для ідентифікації фаз і встановлення фазових рівноваг [124]. Підготовка зразків відбувалась шляхом їхнього розтирання до порошкоподібного стану в агатовій ступці з додаванням вазелінової олії. Операції з підготовки зразків здійснювали безпосередньо перед їхнім аналізом на приладах.

Дифрактограми отримували при кімнатній температурі на дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміння Fe $K\alpha$, β -фільтр з Mn_2O_3 , геометрія Бреґґа-Брентано, крок сканування $0,05^\circ 2\theta$, інтервал сканування $20^\circ \leq 2\theta \leq 120-140^\circ$) та STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$, вигнутий монохроматор Ge[111] типу Йогана, модифікована геометрія Гінґе, крок сканування $0,015^\circ 2\theta$, інтервал сканування $6^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$).

Порівнюючи теоретично розраховані дифрактограми простих речовин, бінарних і тернарних сполук з експериментальними дифрактограмами сплавів було здійснено фазовий аналіз синтезованих зразків досліджуваних потрійних систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}. Для створення теоретичних дифрактограм та здійснення їхнього зіставлення і порівняння з експериментальними масивами дифракційних даних використано програму Powder Cell [125] та пакет програм STOE WinXPow [126].

2.2.2. Локальний енергодисперсійний рентгеноспектральний аналіз

Цей метод передбачає бомбардування поверхні зразка напрямленим потоком електронів, що призводить до виникнення характеристичного рентгенівського випромінювання. Енергія, що вивільняється під час переходів електронів з внутрішніх рівнів атомів, є індивідуальною властивістю кожного окремого хімічного елемента. В результаті отримують спектр енергодисперсійного рентгенівського розсіювання, на якому розташування піків вказує на присутність хімічних елементів (якісний аналіз), а їхня інтенсивність –

на кількість кожного елемента у зразку (кількісний аналіз). Висока чутливість і точність методу дозволяють виявляти навіть невеликі зміни у складі матеріалу, що було цінним для доповнення результатів рентгенівського дифракційного фазового аналізу.

Підготовка зразків відбувалась шляхом їхнього заплавлення у металічні кільця за допомогою сплаву Вуда, шліфування на наждачному папері з різною зернистістю і полірування за допомогою фетрових кругів та паст з низькою абразивністю для отримання досконалої гладкості поверхні.

Аналіз поверхонь шліфів здійснювали на растровому електронному мікроскопі REMMA-102-02 з енергодисперсійним рентгенівським спектрометром ЕДАР і на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU з детекторами вторинних електронів і зворотно розсіяних електронів та енергодисперсійним рентгенівським аналізатором Oxford Instruments Aztec ONE, оснащеним детектором X-Max^N20. Загальний хімічний склад сплавів визначали на плоскій ділянці розміром 1×1 мм². Для визначення локального хімічного складу фаз здійснювали усереднення складів 5-10 зерен, що забезпечувало достовірність отриманих результатів.

2.2.3. Рентгеноструктурний аналіз (метод полікристалу)

Параметри кристалічних структур тернарних сполук визначали рентгенівським дифракційним методом порошку (полікристалу) за масивами експериментальних даних, отриманих на дифрактометрах ДРОН-2.0М та STOE Stadi P. На дифрактометрі ДРОН-2.0М використовується геометрія Брегга-Брентано і характеристичне рентгенівське проміння Fe K α . Дифракційні дані отримували в інтервалі кутів $20-140^\circ 2\theta$ з кроком сканування $0,05^\circ 2\theta$. Отримання дифракційних даних на дифрактометрі STOE Stadi P відбувається за модифікованою геометрією Гіньє. Прилад оснащений рентгенівською трубкою з проміння Cu K α_1 та увігнутиим Ge-монохроматором [111]. Отримання масивів даних здійснювали в інтервалі кутів $6-110^\circ 2\theta$ і кроком сканування $0,015^\circ 2\theta$.

Положення атомів у структурі тернарної сполуки $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$ визначали *ab initio* за допомогою програми FOX [127], використовуючи алгоритм “зворотнього наближення Монте Карло” (“reverse Monte Carlo approach”), або, іншими словами, алгоритм глобальної оптимізації параметрів в прямому просторі. Вихідними даними для роботи був масив рентгенівських дифракційних даних зразка $Gd_{34,5}Ge_{51,5}Sn_{14}$, отриманий на дифрактометрі STOE Stadi P, просторова група симетрії (*Cmcm*) та параметри дифрактограми (параметри елементарної комірки та ширини піків), визначені за алгоритмом опису профілю Le Bail за допомогою пакету програм FullProf Suite [128].

Використовуючи алгоритм розрахунку Рітвельда [129], що базується на математичному методі найменших квадратів, визначали параметри профілю дифрактограм та параметри структури сполук. Ця методика полягає в уточненні параметрів, виходячи з вихідної моделі – координат атомів у структурі прототипу. Розрахунки здійснювали за допомогою пакету програм FullProf Suite.

До параметрів профілю належать: відносний зсув зразка у геометрії Бреґга-Брентано; товщина зразка у випадку масивів знятих на проходження; параметри елементарної комірки; параметри форми піків, описані функцією псевдо-Войта; параметр змішування; параметри асиметрії піків. До параметрів структури належать: координати атомів; ступінь заповнення кристалографічних позицій; ізотропні параметри зміщення атомів; параметр орієнтації кристалічних зерен, що переважає у полікристалічному зразку. За допомогою поліномних функцій, а також алгоритму фільтрування Фур’є визначали лінію фону дифрактограми.

Якість опису експериментальної дифрактограми і ступінь достовірності визначеної кристалічної структури оцінювали за значеннями факторів розбіжності:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{c,i}|}{\sum_i |y_i|} \quad \text{– профільний фактор;}$$

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{c,i})^2}{\sum_i w_i (y_i)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{– зважений профільний фактор;}$$

$$R_{\text{exp}} = \left(\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i (y_i)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{– очікуваний фактор;}$$

$$R_B = \frac{\sum_k |I_k - I_{k,c}|}{\sum_k |I_k|} \quad \text{– бреггівський (структурний) фактор;}$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right)^2 \quad \text{– фактор добротності опису профілю,}$$

де y_i та $y_{c,i}$ – експериментальна та розрахована інтенсивність дифракційних відбиттів на i -му кроці;

$$w_i = \frac{1}{y_i};$$

I_k та $I_{k,c}$ – спостережувані та розраховані інтенсивності відбиттів;

N – кількість точок;

P – кількість уточнюваних параметрів;

C – кількість зв'язаних параметрів.

Достовірно визначена структура вважається та, для якої значення бреггівського фактора розбіжності R_B не перевищує 0,1.

2.3. Кристалохімічний аналіз

Окрім факторів розбіжності не менш важливими в аналізі кристалічних структур є оцінка значень міжатомних віддалей і координаційних чисел атомів, а також форм многогранників, виокремлення та укладка шарів атомів, структурних блоків, фрагментів простіших структурних типів, побудова гомологічних серій структур тощо. Для опису та порівняння кристалічних структур тернарних сполук систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} використовували систематику структурних типів, створеної П.І. Крип'якевичем [130], що ґрунтується на аналізі координаційної сфери атомів малого розміру. Для встановлення взаємозв'язків між кристалічними структурами сполук аналізували їхню побудову, як укладання сіток атомів, шарів поліедрів чи фрагментів інших структурних типів інтерметалічних сполук [131].

Перед аналізом структур всі кристалографічні параметри були стандартизовані з використанням Міжнародних кристалографічних таблиць [132] і програми STRUCTURE TIDY [133]. Вона включає в себе вибір стандартної установки просторової групи, елементарної комірки, а також координатних триплетів положень атомів.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

3.1. Бінарні сполуки систем Gd–{Si,Ge,Sn,Sb}

Подвійні системи, що обмежують потрійні системи Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}, вивчені у достатньому обсязі, склади і кристалічні структури більшості бінарних сполук встановлені. Тому, під час виконання роботи ми синтезували двокомпонентні сплави, склади яких відповідають складам відомих бінарних сполук систем Gd–{Si,Ge,Sn,Sb}, переважно з метою підтвердження їхнього існування та кристалічних структур при 600°C. Синтезовано 32 подвійні сплави, рентгенофазовим і рентгеноспектральним методами визначено їхній фазовий склад, а рентгеноструктурним методом порошку – кристалічну структуру відповідних бінарних сполук.

У літературі повідомлено про різні склади для дефектних бінарних дисиліцидів гадолінію зі структурами типів GdSi_{1,4} і AlB₂ [4]. Ми встановили, що при 600°C ці сполуки існують при складах GdSi_{1,88(1)} (СТ GdSi_{1,4}, СП *oI12*, ПГ *Imma*, $a = 4,0095(2)$, $b = 4,0895(2)$, $c = 13,4601(9)$ Å) і GdSi_{1,66(1)} (СТ AlB₂, СП *hP3*, ПГ *R6/mmm*, $a = 3,8789(2)$, $c = 4,1852(3)$ Å), відповідно. Результати енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізу приведено на рис. 3.1 і у табл. 3.1. Склад темної фази на фото поверхні шліфа сплаву вихідного складу Gd₃₅Si₆₅ відповідає складу евтектичного перетворення $L \leftrightarrow GdSi_{2-x} (GdSi_{1,88}) + (Si)$ у системі Gd–Si при 1200°C (див. рис. 1.1).

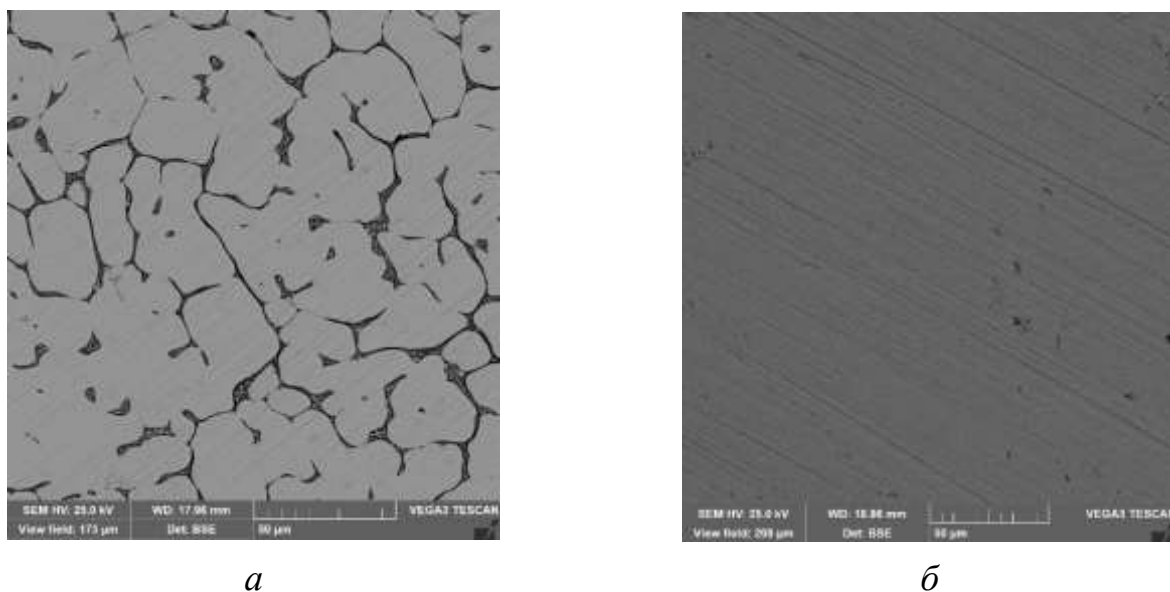


Рис. 3.1. Зображення у вторинних електронах (електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU) поверхонь шліфів зразків: *a* – $Gd_{35}Si_{65}$, *б* – $Gd_{37,5}Si_{62,5}$.

Таблиця 3.1

Результати енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу сплавів $Gd_{35}Si_{65}$ і $Gd_{37,5}Si_{62,5}$ (див. рис. 3.1)

Вихідний склад сплаву – $Gd_{35}Si_{65}$ (рис. 3.1 <i>a</i>), визначений склад сплаву – $Gd_{34,1}Si_{65,9}$	
Сіра фаза (основна)	$Gd_{34,7(2)}Si_{65,3(2)}$ ($GdSi_{1,88(1)}$)
Темна фаза	$Gd_{13,2(3)}Si_{86,8(2)}$ (див. текст)
Вихідний склад сплаву – $Gd_{37,5}Si_{62,5}$ (рис. 3.1 <i>б</i>), визначений склад сплаву – $Gd_{35,8}Si_{64,2}$	
Сіра фаза	$Gd_{37,6(2)}Si_{62,4(2)}$ ($GdSi_{1,66(1)}$)

- Таким чином, при 600°C підтверджено існування та кристалічні структури:
- п'яти бінарних силіцидів гадолінію: $GdSi_{1,88}$ (СТ $GdSi_{1,4}$), $GdSi_{1,66}$ (СТ AlB_2), $GdSi$ (СТ FeB), Gd_5Si_4 (СТ Gd_5Si_4), Gd_5Si_3 (СТ Mn_5Si_3);
 - семи бінарних германідів гадолінію: Gd_3Ge_5 (СТ Y_3Ge_5), $GdGe_{1,5}$ (СТ AlB_2), Gd_3Ge_4 (СТ Gd_3Ge_4), $GdGe$ (СТ TiH), $Gd_{11}Ge_{10}$ (СТ $Ho_{11}Ge_{10}$), Gd_5Ge_4 (СТ Sm_5Ge_4), Gd_5Ge_3 (СТ Mn_5Si_3);

- шести бінарних станідів гадолінію: $GdSn_3$ (СТ Cu_3Au), Gd_3Sn_7 (СТ Gd_3Sn_7), $GdSn_2$ (СТ $ZrSi_2$), $Gd_{11}Sn_{10}$ (СТ $Ho_{11}Ge_{10}$), Gd_5Sn_4 (СТ Sm_5Ge_4), Gd_5Sn_3 (СТ Mn_5Si_3);
- чотирьох бінарних антимонідів гадолінію: Gd_2Sb_5 (СТ Dy_2Sb_5), $GdSb$ (СТ $NaCl$), Gd_4Sb_3 (СТ Th_3P_4), Gd_5Sb_3 (СТ Mn_5Si_3).

3.2. Діаграми стану потрійних систем

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та локального рентгеноспектрального аналізів побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$ при $600^\circ C$ в повних концентраційних інтервалах.

3.2.1. Система $Gd-Si-Sn$

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи $Gd-Si-Sn$ при $600^\circ C$ побудовано в результаті аналізу 17 дво- та 35 трикомпонентних сплавів, хімічний склад яких представлено на рис. 3.2.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Gd-Si-Sn$ при $600^\circ C$ (рис. 3.3) побудований з 14 однофазних, 25 двофазних і 12 трифазних областей [134]. Найбільшою кількістю подвійних рівноваг (по 5) характеризуються бінарний силіцид $GdSi_{1,88}$ і твердий розчин заміщення на основі бінарної сполуки Gd_5Si_4 . Обидві бінарні сполуки утворюються безпосередньо з розплаву (див. рис. 1.1).

Між ізоструктурними бінарними сполуками Gd_5Si_3 і Gd_5Sn_3 (СТ Mn_5Si_3 , СП $hP16$, ПГ $P6_3/mcm$) утворюється неперервний ряд твердих розчинів. В його межах, при заміщенні атомів Si на атоми Sn параметри a і c , а також об'єм гексагональної елементарної комірки збільшуються ($a = 8,5113(5)-9,0306(13)$, $c = 6,4206(3)-6,5941(10)$ Å, $V = 402,79(4)-465,70(11)$ Å³). На графіках залежності параметрів елементарної комірки від вмісту Sn (рис. 3.4) спостерігається незначне від'ємне відхилення від лінійності (правила Vegard) для параметра c та додатне відхилення для параметрів a і V .

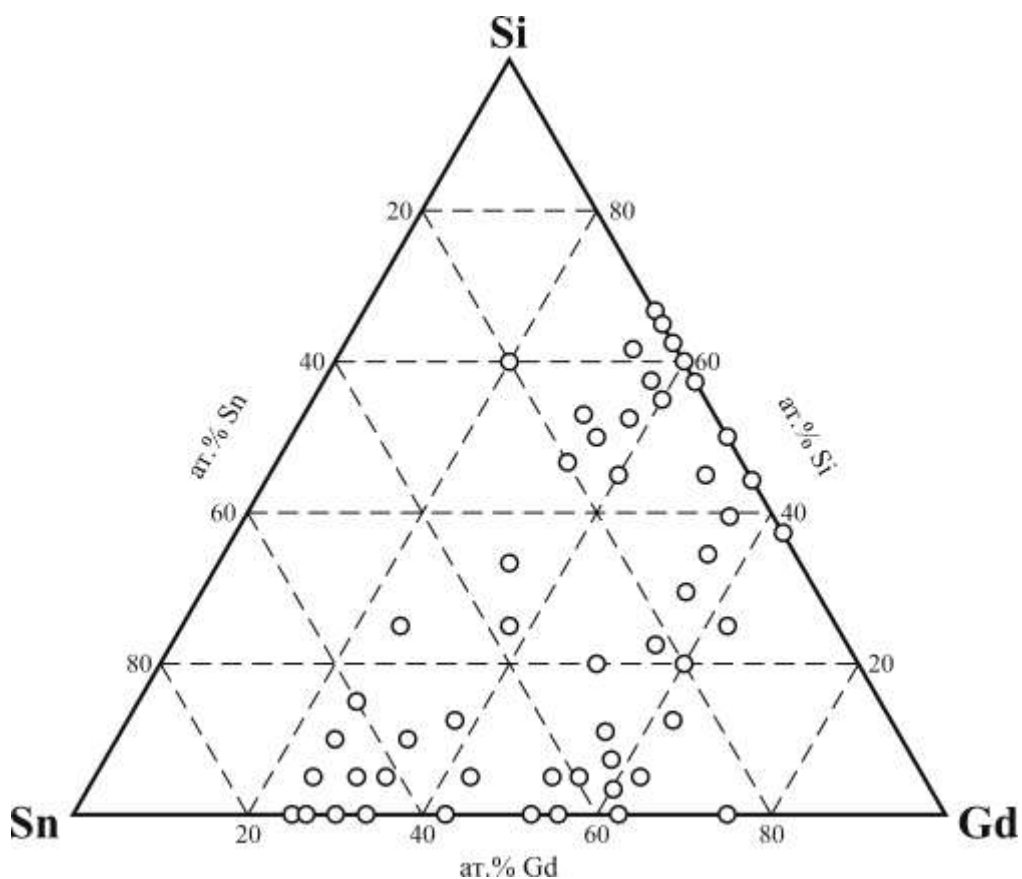


Рис. 3.2. Склад сплавів системи Gd–Si–Sn.

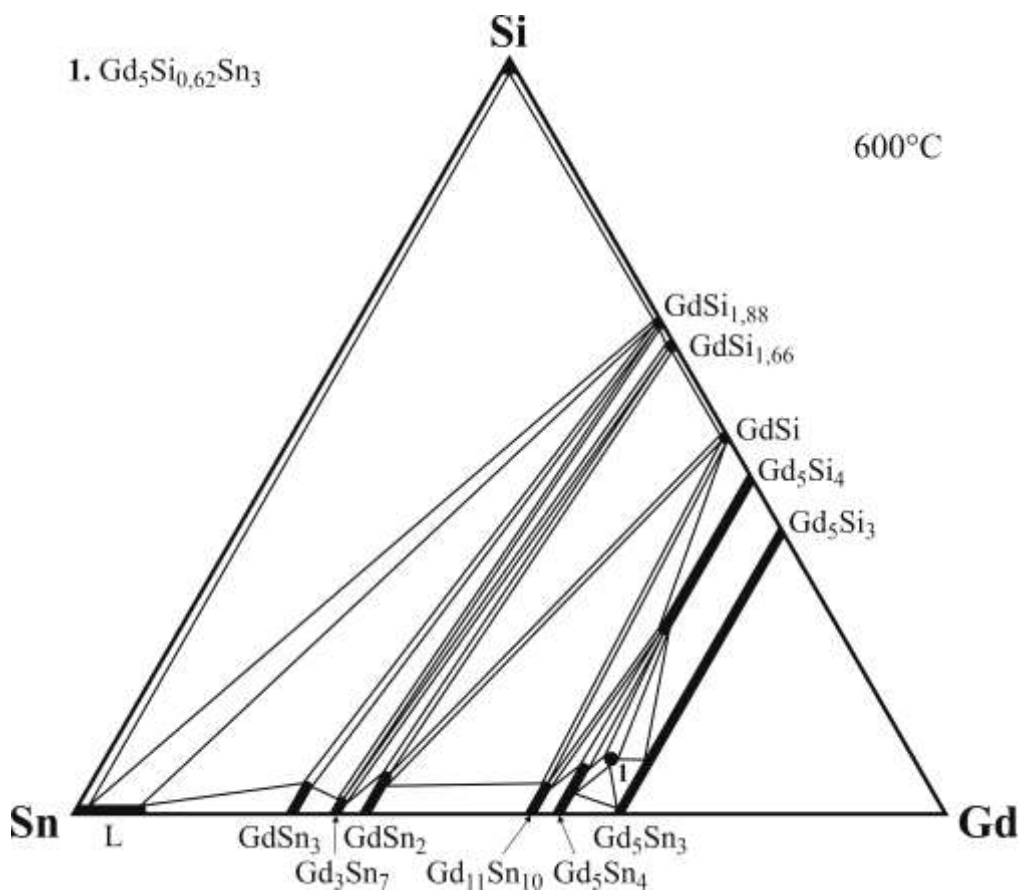


Рис. 3.3. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Si–Sn при 600°C.

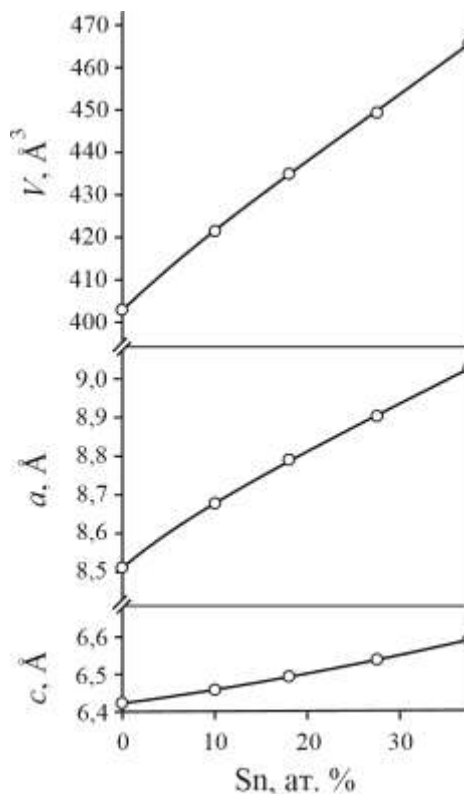


Рис. 3.4. Залежність параметрів елементарної комірки від вмісту Sn в області гомогенності НРTP $Gd_5Si_{3-0}Sn_{0-3}$.

Бінарний силіцид Gd_5Si_4 розчиняє 21,3 ат.% Sn, бінарні станіди $GdSn_3$, Gd_3Sn_7 , $GdSn_2$, $Gd_{11}Sn_{10}$, та Gd_5Sn_4 розчиняють 4, 2, 5,5, 4, та 6,5 ат.% Si, відповідно, з утворенням твердих розчинів заміщення вздовж ізоконцентрат Gd.

У системі Gd–Si–Sn при 600°C встановлено існування однієї тернарної сполуки постійного складу: $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ зі структурою типу Hf_5CuSn_3 (СП *hP18*, ПГ *P63/mcm*, $a = 9,0672(8)$, $c = 6,5773(5)$ Å).

Межі розчинності третього компонента у бінарних сполуках, а також окремі фазові рівноваги додатково визначено локальним рентгеноспектральним аналізом трикомпонентних сплавів. На рис. 3.5 і у табл. 3.2 приведено результати дослідження сплавів вихідних складів $Gd_{25}Si_{10}Sn_{65}$, $Gd_{35}Si_{15}Sn_{60}$, $Gd_{37,5}Si_{50}Sn_{12,5}$, $Gd_{50}Si_{20}Sn_{30}$, $Gd_{55,5}Si_{11}Sn_{33,5}$ та $Gd_{55,5}Si_{22,5}Sn_{22}$.

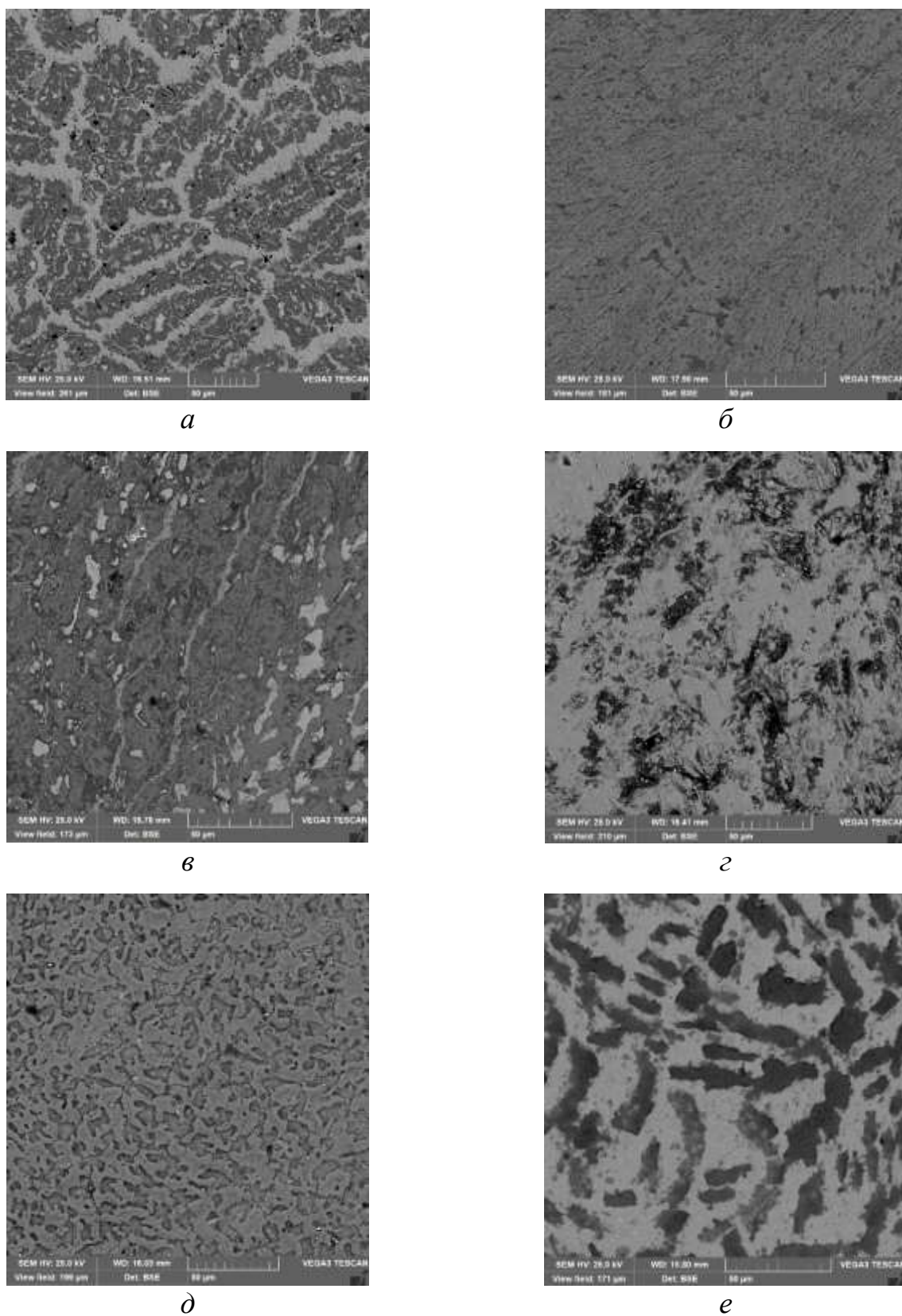


Рис. 3.5. Зображення у вторинних електронах (електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU) поверхонь шліфів зразків: *a* – $\text{Gd}_{25}\text{Si}_{10}\text{Sn}_{65}$, *б* – $\text{Gd}_{35}\text{Si}_{15}\text{Sn}_{60}$, *в* – $\text{Gd}_{37,5}\text{Si}_{50}\text{Sn}_{12,5}$, *г* – $\text{Gd}_{50}\text{Si}_{20}\text{Sn}_{30}$, *д* – $\text{Gd}_{55,5}\text{Si}_{11}\text{Sn}_{33,5}$, *е* – $\text{Gd}_{55,5}\text{Si}_{22,5}\text{Sn}_{22}$.

Таблиця 3.2

Результати енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу сплавів $Gd_{25}Si_5Sn_{70}$, $Gd_{33,3}Si_{10}Sn_{56,7}$, $Gd_{35}Si_{50}Sn_{15}$, $Gd_{40}Si_{55}Sn_5$, $Gd_{55,5}Si_{22,5}Sn_{22}$ і $Gd_{55,5}Si_{11}Sn_{33,5}$ (див. рис. 3.5)

Вихідний склад сплаву – $Gd_{25}Si_{10}Sn_{65}$ (рис. 3.5а), визначений склад сплаву – $Gd_{25,1}Si_{9,8}Sn_{65,1}$	
Сіра фаза (основна)	$Gd_{25,1(2)}Si_{4,1(5)}Sn_{70,8(4)}$ ($Gd_{1,00(1)}Si_{0,16(1)}Sn_{2,84(1)}$)
Темно-сіра фаза	$Gd_{34,6(2)}Si_{65,4(5)}$ ($GdSi_{1,88(1)}$)
Вихідний склад сплаву – $Gd_{35}Si_{15}Sn_{60}$ (рис. 3.5б), визначений склад сплаву – $Gd_{35,2}Si_{14,8}Sn_{60,0}$	
Темно-сіра фаза	$Gd_{34,7(2)}Si_{65,3(4)}$ ($GdSi_{1,88(1)}$)
Сіра фаза (основна)	$Gd_{37,8(2)}Si_{62,2(3)}$ ($GdSi_{1,66(1)}$)
Світло-сіра фаза (вкраплення)	$Gd_{25,2(3)}Si_{4,0(6)}Sn_{70,8(5)}$ ($Gd_{1,00(1)}Si_{0,16(1)}Sn_{2,84(1)}$)
Вихідний склад сплаву – $Gd_{37,5}Si_{50}Sn_{12,5}$ (рис. 3.5в), визначений склад сплаву – $Gd_{37,6}Si_{50,2}Sn_{12,2}$	
Сіра фаза (основна)	$Gd_{33,5(3)}Si_{5,4(5)}Sn_{61,1(5)}$ ($Gd_{1,00(1)}Si_{0,17(1)}Sn_{1,83(1)}$)
Світло-сіра фаза	$Gd_{52,2(3)}Si_{4,1(5)}Sn_{43,7(5)}$ ($Gd_{11,00(1)}Si_{0,86(1)}Sn_{9,14(1)}$)
Темно-сіра фаза	$Gd_{50,3(4)}Si_{49,7(5)}$ ($Gd_{1,00(1)}Si_{1,00(1)}$)
Вихідний склад сплаву – $Gd_{50}Si_{20}Sn_{30}$ (рис. 3.5г), визначений склад сплаву – $Gd_{49,63}Si_{44,54}Sn_{5,83}$	
Сіра фаза (основна)	$Gd_{52,5(3)}Si_{4,2(5)}Sn_{43,3(6)}$ ($Gd_{11,00(1)}Si_{0,88(1)}Sn_{9,12(1)}$)
Темно-сіра фаза	$Gd_{50,4(5)}Si_{49,6(6)}$ ($Gd_{1,01(1)}Si_{0,99(1)}$)
Вихідний склад сплаву – $Gd_{55,5}Si_{11}Sn_{33,5}$ (рис. 3.5д), визначений склад сплаву – $Gd_{55,6}Si_{11,2}Sn_{33,2}$	
Світло-сіра фаза	$Gd_{55,8(4)}Si_{6,8(6)}Sn_{37,4(6)}$ ($Gd_{5,03(4)}Si_{0,61(5)}Sn_{3,36(5)}$)
Темно-сіра фаза	$Gd_{55,3(3)}Si_{21,7(6)}Sn_{23,0(6)}$ ($Gd_{4,98(3)}Si_{1,95(5)}Sn_{2,07(5)}$)
Вихідний склад сплаву – $Gd_{55,5}Si_{22,5}Sn_{22}$ (рис. 3.5е), визначений склад сплаву – $Gd_{55,5}Si_{21,9}Sn_{22,6}$	
Світло-сіра фаза	$Gd_{55,4(4)}Si_{6,3(5)}Sn_{38,3(5)}$ ($Gd_{4,99(4)}Si_{0,57(5)}Sn_{3,44(5)}$)
Сіра фаза	$Gd_{58,1(3)}Si_{7,2(5)}Sn_{34,7(5)}$ ($Gd_{5,01(3)}Si_{0,62(4)}Sn_{2,99(4)}$)
Темно-сіра фаза	$Gd_{55,7(3)}Si_{21,6(5)}Sn_{22,7(5)}$ ($Gd_{5,02(3)}Si_{1,94(5)}Sn_{2,04(5)}$)

3.2.2. Система Gd–Ge–Sn

Для дослідження діаграми стану системи Gd–Ge–Sn було виготовлено 18 двокомпонентних та 54 трикомпонентних сплавів. Хімічний склад синтезованих сплавів зображено на рис. 3.6.

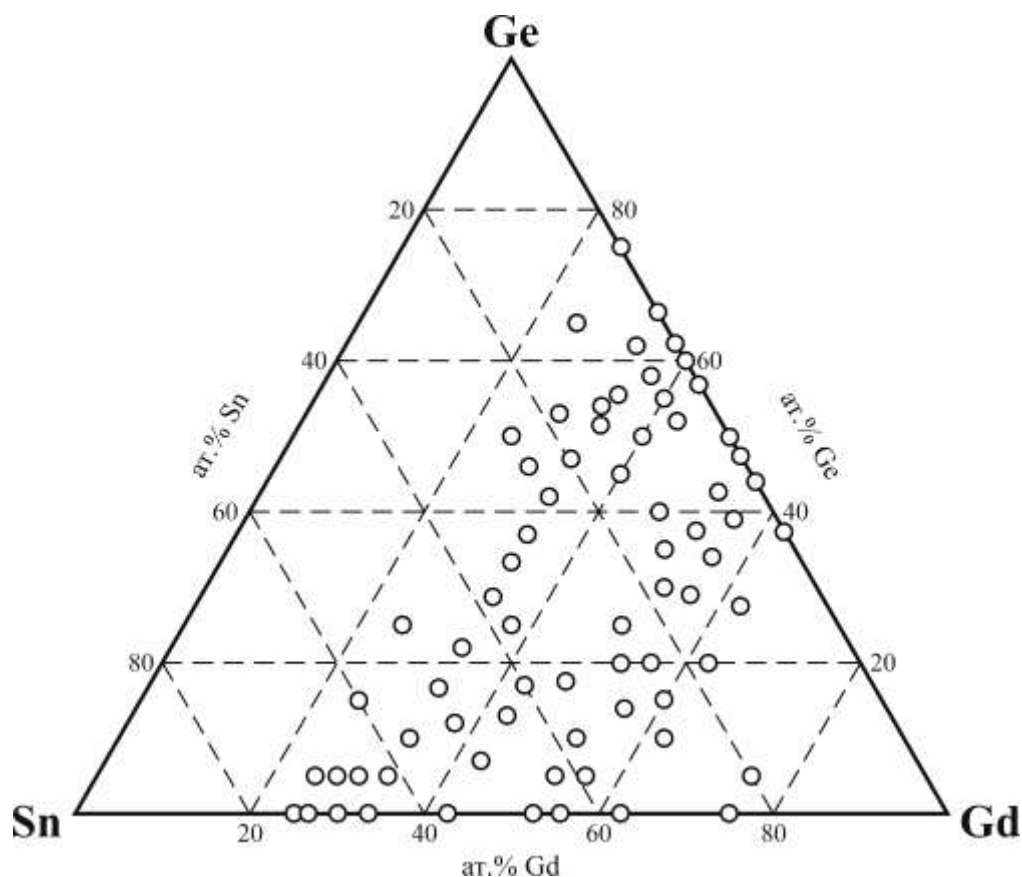


Рис. 3.6. Склад сплавів системи Gd–Ge–Sn.

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Gd–Ge–Sn при 600°C (рис. 3.7) [135, 136] побудований з 17 однофазних, 32 двофазних та 16 трифазних областей. Найбільшу кількість рівноваг (8) утворює тернарна сполука $\text{GdGe}_{0,85-0,75}\text{Sn}_{1,15-1,25}$. При 600°C олово перебуває у рідкому стані, а межі рідкої фази в потрійній системі було екстрапольовано з її границь у подвійних системах: 10 ат.% Gd у системі Gd–Sn та 20 ат.% Ge у системі Ge–Sn. Три фази – Ge, твердий розчин на основі бінарного станіду GdSn_3 та тернарна сполука $\text{GdGe}_{0,85-0,75}\text{Sn}_{1,15-1,25}$ – перебувають у рівновазі з рідиною при 600°C.

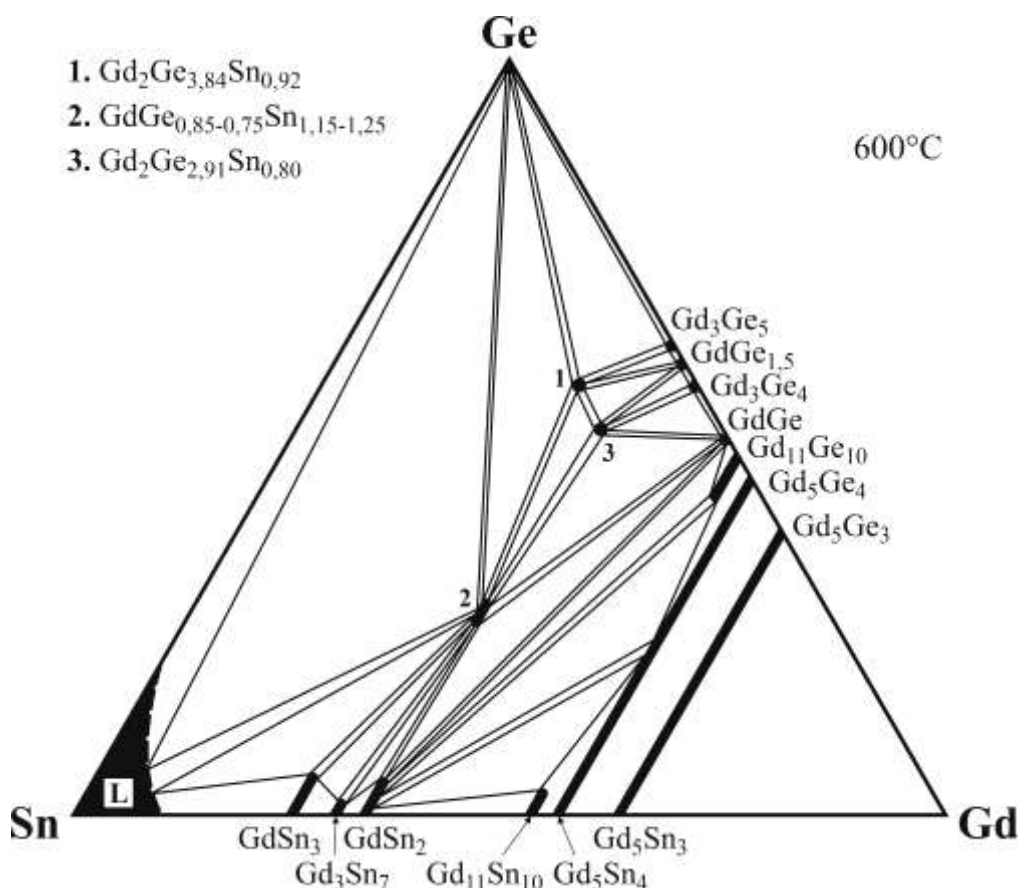


Рис. 3.7. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Ge–Sn при 600°C.

У системі Gd–Ge–Sn при 600°C існують два неперервні ряди твердих розчинів: між бінарними сполуками Gd_5Ge_4 та Gd_5Sn_4 зі структурою типу Sm_5Ge_4 (СП $oP36$, ПГ $Pnma$) та між бінарними сполуками Gd_5Ge_3 та Gd_5Sn_3 зі структурою типу Mn_5Si_3 (СП $hP16$, ПГ $P6_3/mcm$). Параметри елементарної комірки в межах областей гомогенності НРТР $Gd_5Ge_{4-x}Sn_x$ ($x = 0-4$) та $Gd_5Ge_{3-x}Sn_x$ ($x = 0-3$) визначено рентгенівським дифракційним методом порошку для восьми та п'яти зразків з вмістом 55,6 та 62,5 ат.% Gd, відповідно (рис. 3.8). Параметри елементарної комірки збільшуються зі збільшенням вмісту Sn ($a = 7,8565(12)-8,040(2)$, $b = 14,812(2)-15,552(3)$, $c = 7,7781(12)-8,201(2)$ Å, $V = 885,57(5)-1025,40(12)$ Å³ для $Gd_5Ge_{4.0}Sn_{0.4}$ і $a = 8,5702(8)-9,0306(13)$, $c = 6,4305(5)-6,5941(10)$ Å, $V = 408,97(6)-465,70(11)$ Å³ для $Gd_5Ge_{3.0}Sn_{0.3}$), що узгоджується з більшим розміром атома Sn порівняно з розміром атома Ge. На графіках залежності параметрів елементарної комірки від вмісту Sn спостерігається незначні відхилення від лінійності (правила Vegarda).

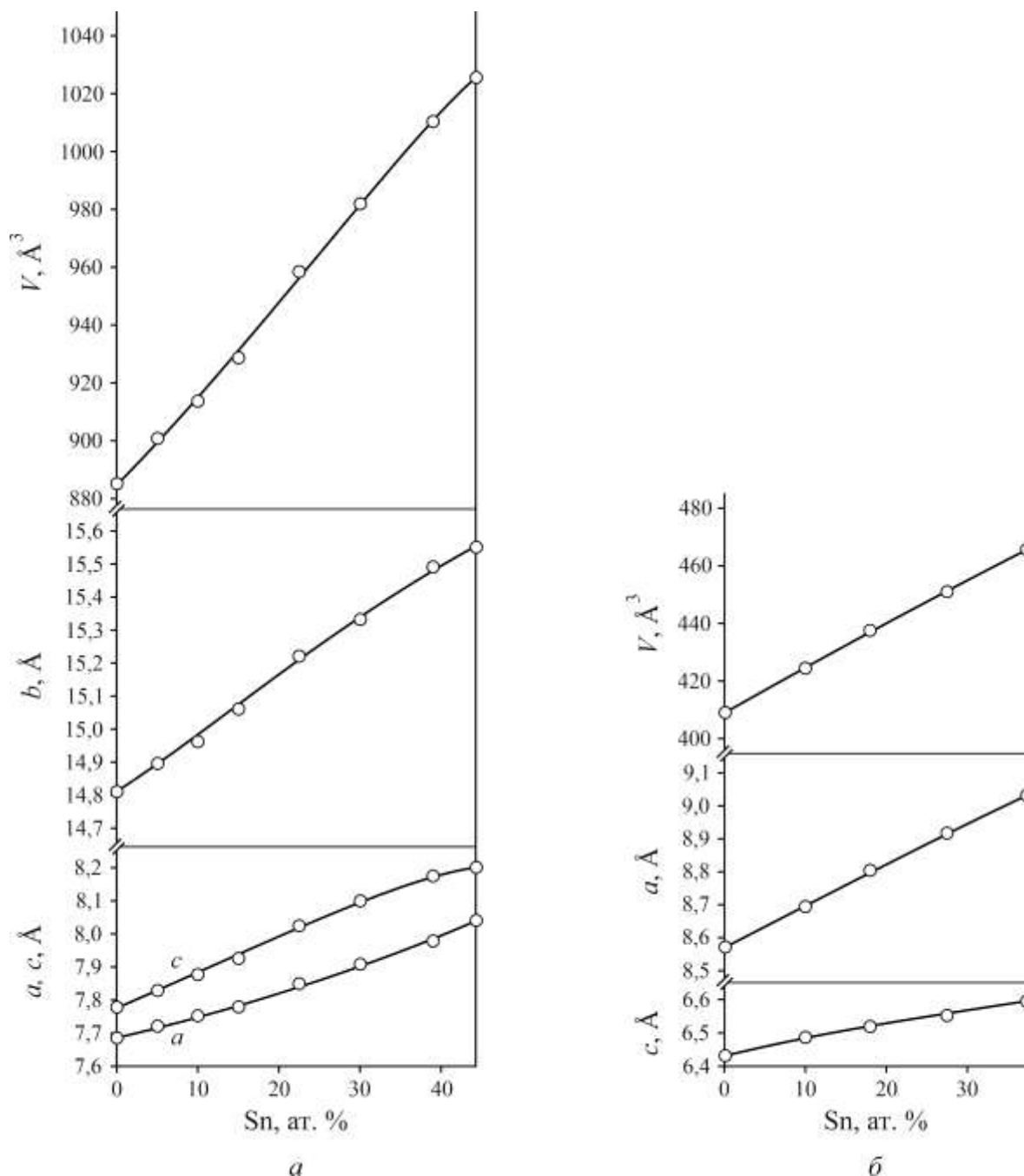


Рис. 3.8. Залежність параметрів елементарної комірки від вмісту Sn в областях гомогенності НРТП $Gd_5Ge_{4-0}Sn_{0-4}$ (а) та $Gd_5Ge_{3-0}Sn_{0-3}$ (б).

Бінарний германід $Gd_{11}Ge_{10}$ розчиняє 6 ат.% Sn, а бінарні станіди $GdSn_3$, Gd_3Sn_7 , $GdSn_2$ та $Gd_{11}Sn_{10}$ – 5,5, 2, 5 та 3,5 ат.% Ge, відповідно, утворюючи тверді розчини заміщення, що характеризуються постійним вмістом Gd.

У системі Gd–Ge–Sn при 600°C існує три тернарні сполуки: $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$, $GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25}$ та $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$. Їхні кристалографічні характеристики приведено у табл. 3.3.

Кристаллографічні характеристики тернарних сполук системи Gd–Ge–Sn

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$	$Nd_2Ge_{3,55}Sn_{1,24}$	<i>oS40</i>	<i>Cmcm</i>	4,0434(6)	35,284(6)	4,1724(6)
$GdGe_{0,85-0,75} \times Sn_{1,15-1,25}$	$ScCo_{0,25}Si_{1,75}$	<i>oS12</i>	<i>Cmcm</i>	4,3035(4)- 4,3206(4)	16,4433(14)- 16,4824(15)	4,0961(4)- 4,1270(4)
$Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$	$Gd_2Ge_{3,38}Bi_{0,42}$	<i>oS32</i>	<i>Cmcm</i>	4,0445(6)	30,473(5)	4,1694(6)

Межі розчинності третього компонента у бінарних сполуках, області гомогенності тернарних фаз, а також окремі фазові рівноваги додатково визначено локальним рентгеноспектральним аналізом трикомпонентних сплавів. На рис. 3.9 і 3.10 та у табл. 3.4 приведено результати дослідження окремих сплавів системи Gd–Ge–Sn.

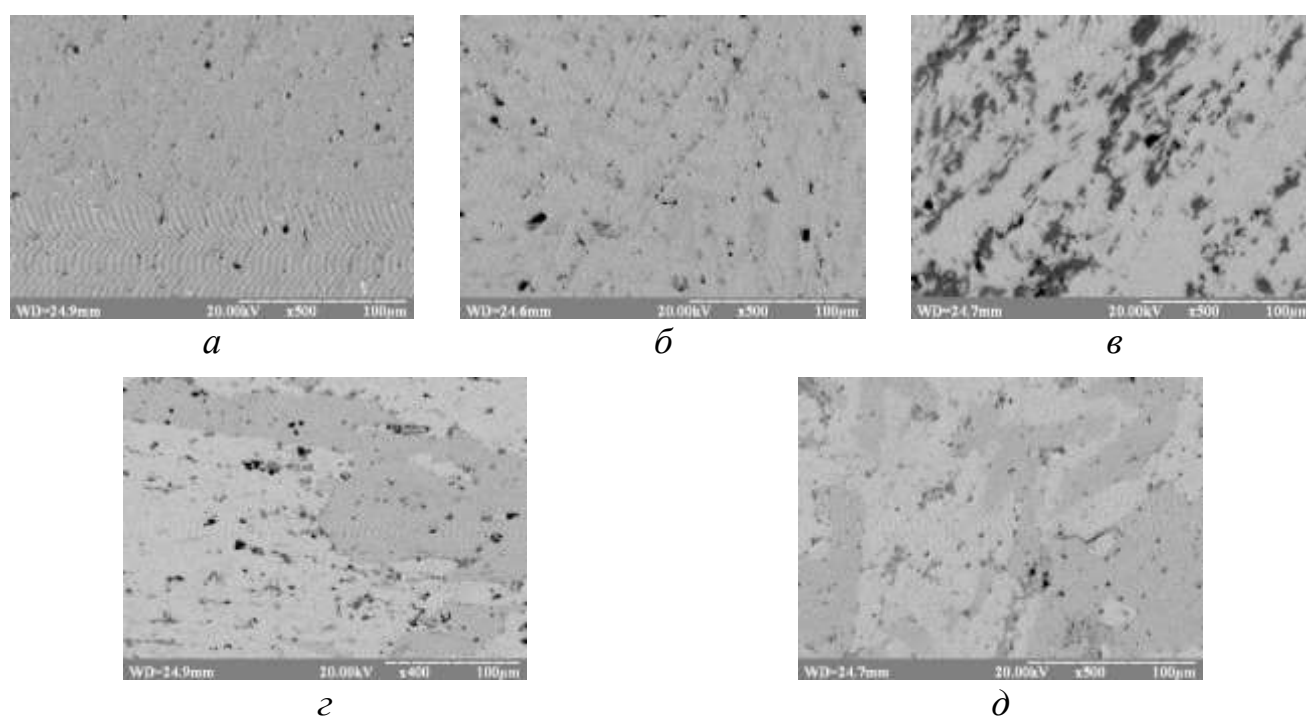


Рис. 3.9. Зображення у вторинних електронах (електронний мікроскоп РЕММА-102-02) поверхонь шліфів зразків: *а* – $Gd_{29}Ge_{53}Sn_{18}$, *б* – $Gd_{33,3}Ge_{54}Sn_{12,7}$, *в* – $Gd_{33,3}Ge_{37}Sn_{29,7}$, *г* – $Gd_{33,3}Ge_{33,3}Sn_{33,4}$, *д* – $Gd_{33,3}Ge_{10}Sn_{56,7}$. Темні ділянки – пори та тріщини у зразках.

Таблиця 3.4

Результати енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу сплавів
 $Gd_{29}Ge_{53}Sn_{18}$, $Gd_{33,3}Ge_{54}Sn_{12,7}$, $Gd_{33,3}Ge_{37}Sn_{29,7}$, $Gd_{33,3}Ge_{33,3}Sn_{33,4}$, $Gd_{33,3}Ge_{10}Sn_{56,7}$,
 $Gd_{33,3}Ge_{52,7}Sn_{14}$, $Gd_{56}Ge_5Sn_{39}$ і $Gd_{62,5}Ge_{27,5}Sn_{10}$ (див. рис. 3.9 і 3.10)

Вихідний склад сплаву – $Gd_{29}Ge_{53}Sn_{18}$ (рис. 3.9а), визначений склад сплаву – $Gd_{29,9}Ge_{52,5}Sn_{17,6}$	
Сіра фаза	$Gd_{29,1(3)}Ge_{56,5(5)}Sn_{14,4(2)}$ ($Gd_{2,01(2)}Ge_{3,90(3)}Sn_{0,99(3)}$)
Світло-сіра фаза	$Gd_{35,1(6)}Ge_{51,0(7)}Sn_{13,9(7)}$ ($Gd_{2,00(2)}Ge_{2,90(4)}Sn_{0,79(4)}$)
Світлі вкраплення	Sn
Вихідний склад сплаву – $Gd_{33,3}Ge_{54}Sn_{12,7}$ (рис. 3.9б), визначений склад сплаву – $Gd_{33,7}Ge_{53,6}Sn_{12,7}$	
Світло-сіра фаза	$Gd_{34,8(6)}Ge_{50,9(7)}Sn_{14,3(7)}$ ($Gd_{1,99(2)}Ge_{2,90(4)}Sn_{0,82(4)}$)
Сіра фаза	$Gd_{29,2(3)}Ge_{56,6(5)}Sn_{14,2(2)}$ ($Gd_{2,0(2)}Ge_{3,9(2)}Sn_{1,0(2)}$)
Вихідний склад сплаву – $Gd_{33,3}Ge_{37}Sn_{29,7}$ (рис. 3.9в), визначений склад сплаву – $Gd_{33,8}Ge_{36,2}Sn_{30,0}$	
Світло-сіра фаза (основна)	$Gd_{34,0(9)}Ge_{28,6(9)}Sn_{37,4(9)}$ ($Gd_{1,02(3)}Ge_{0,86(4)}Sn_{1,12(4)}$)
Темно-сіра фаза	$Gd_{35,1(6)}Ge_{50,7(7)}Sn_{14,2(7)}$ ($Gd_{2,00(2)}Ge_{2,90(4)}Sn_{0,82(4)}$)
Вихідний склад сплаву – $Gd_{33,3}Ge_{33,3}Sn_{33,4}$ (рис. 3.9г), визначений склад сплаву – $Gd_{33,9}Ge_{33,5}Sn_{32,6}$	
Світло-сіра фаза (основна)	$Gd_{34,1(7)}Ge_{28,3(8)}Sn_{37,6(8)}$ ($Gd_{1,02(2)}Ge_{0,85(2)}Sn_{1,13(2)}$)
Сіра фаза	$Gd_{35,4(7)}Ge_{50,2(8)}Sn_{14,4(8)}$ ($Gd_{2,02(4)}Ge_{2,87(5)}Sn_{0,82(5)}$)
Вихідний склад сплаву – $Gd_{33,3}Ge_{10}Sn_{56,7}$ (рис. 3.9д), визначений склад сплаву – $Gd_{33,9}Ge_{10,8}Sn_{55,3}$	
Світло-сіра фаза (основна)	$Gd_{33,6(7)}Ge_{5,0(9)}Sn_{61,4(8)}$ ($Gd_{1,01(2)}Ge_{0,15(3)}Sn_{1,84(3)}$)
Сіра фаза	$Gd_{34,1(7)}Ge_{25,0(8)}Sn_{40,9(8)}$ ($Gd_{1,02(2)}Ge_{0,75(2)}Sn_{1,23(2)}$)
Вихідний склад сплаву – $Gd_{33,3}Ge_{52,7}Sn_{14}$ (рис. 3.10а), визначений склад сплаву – $Gd_{33,5}Ge_{52,6}Sn_{13,7}$	
Сіра фаза (основна)	$Gd_{35,2(4)}Ge_{50,8(4)}Sn_{14,0(3)}$ ($Gd_2Ge_{2,89(2)}Sn_{0,80(2)}$)
Темно-сіра фаза	$Gd_{29,1(3)}Ge_{56,5(5)}Sn_{14,4(2)}$ ($Gd_{2,0(2)}Ge_{3,9(2)}Sn_{1,0(2)}$)
Світлі вкраплення	Sn
Вихідний склад сплаву – $Gd_{56}Ge_5Sn_{39}$ (рис. 3.10б), визначений склад сплаву – $Gd_{56,2}Ge_{4,3}Sn_{39,5}$	
Сіра фаза	$Gd_{55,3(3)}Ge_{4,6(7)}Sn_{40,1(8)}$ ($Gd_{4,98(3)}Ge_{0,41(6)}Sn_{3,61(7)}$)
Темно-сіра фаза	$Gd_{62,8(4)}Ge_{4,1(5)}Sn_{33,1(7)}$ ($Gd_{5,02(3)}Ge_{0,33(4)}Sn_{2,65(6)}$)
Вихідний склад сплаву – $Gd_{62,5}Ge_{27,5}Sn_{10}$ (рис. 3.10в), визначений склад сплаву – $Gd_{62,7}Ge_{26,9}Sn_{10,4}$	
Сіра фаза (основна)	$Gd_{62,7(3)}Ge_{26,9(5)}Sn_{10,4(6)}$ ($Gd_{5,02(2)}Ge_{2,15(4)}Sn_{0,83(5)}$)

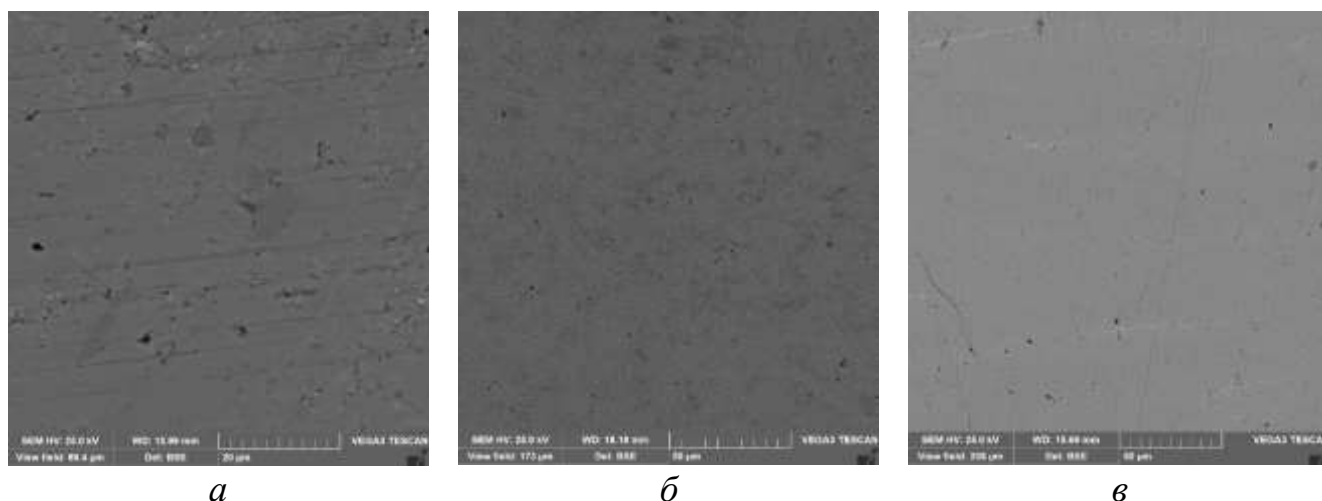


Рис. 3.10. Зображення у вторинних електронах (електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU) поверхонь шліфів зразків: *a* – $\text{Gd}_{33,3}\text{Ge}_{52,7}\text{Sn}_{14}$, *б* – $\text{Gd}_{56}\text{Ge}_5\text{Sn}_{39}$, *в* – $\text{Gd}_{62,5}\text{Ge}_{27,5}\text{Sn}_{10}$. Світлі крапління – сплав Вуда, темні ділянки – пори та тріщини у зразках.

3.2.3. Система Gd–Si–Sb

Для дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Gd–Si–Sb синтезовано 14 дво- та 30 трикомпонентних сплавів (рис. 3.11).

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Si–Sb при 600°C (рис. 3.12) [137, 138] побудований з 13 однофазних, 24 двофазних і 12 трифазних областей. Найбільшою кількістю двофазних рівноваг (7) характеризується бінарний моностабід GdSb, який утворюється безпосередньо з розплаву.

Між ізоструктурними бінарними сполуками Gd_5Si_3 і Gd_5Sb_3 (СТ Mn_5Si_3 , СП *hP16*, ПГ *P63/mcm*) утворюється неперервний ряд твердих розчинів. В його межах, при заміщенні атомів Si на атоми Sb, параметр *a* гексагональної елементарної комірки збільшується ($a = 8,5113(5)\text{--}8,9745(6) \text{ \AA}$), тоді як параметр *c* – зменшується ($c = 6,4206(3)\text{--}6,3431(4) \text{ \AA}$); об'єм елементарної комірки при цьому збільшується ($V = 402,79(4)\text{--}442,43(5) \text{ \AA}^3$). Графіки зміни параметрів елементарної комірки в межах НРТР $\text{Gd}_5\text{Si}_{3-0}\text{Sb}_{0-3}$ зображено на рис. 3.13. Спостерігаються незначні відхилення від правила Вегарда: від'ємне для параметра *a* та додатне для параметрів *c* і *V*.

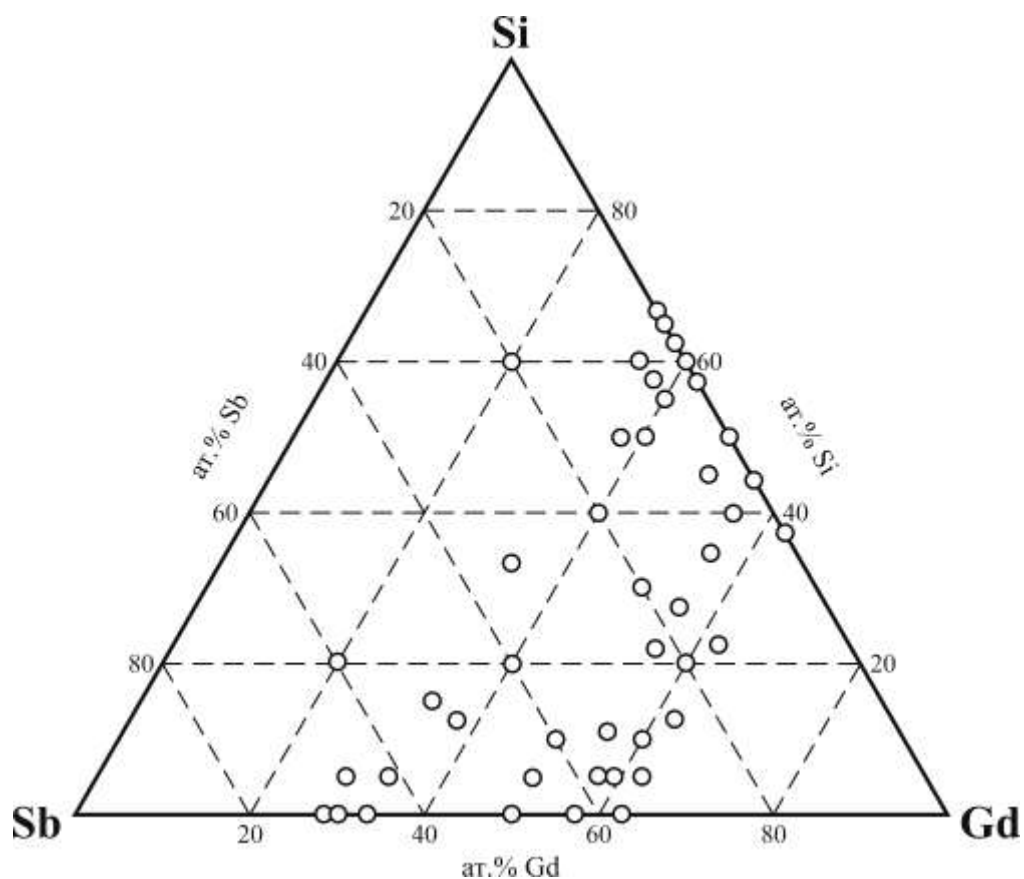


Рис. 3.11. Склад сплавів системи Gd–Si–Sb.

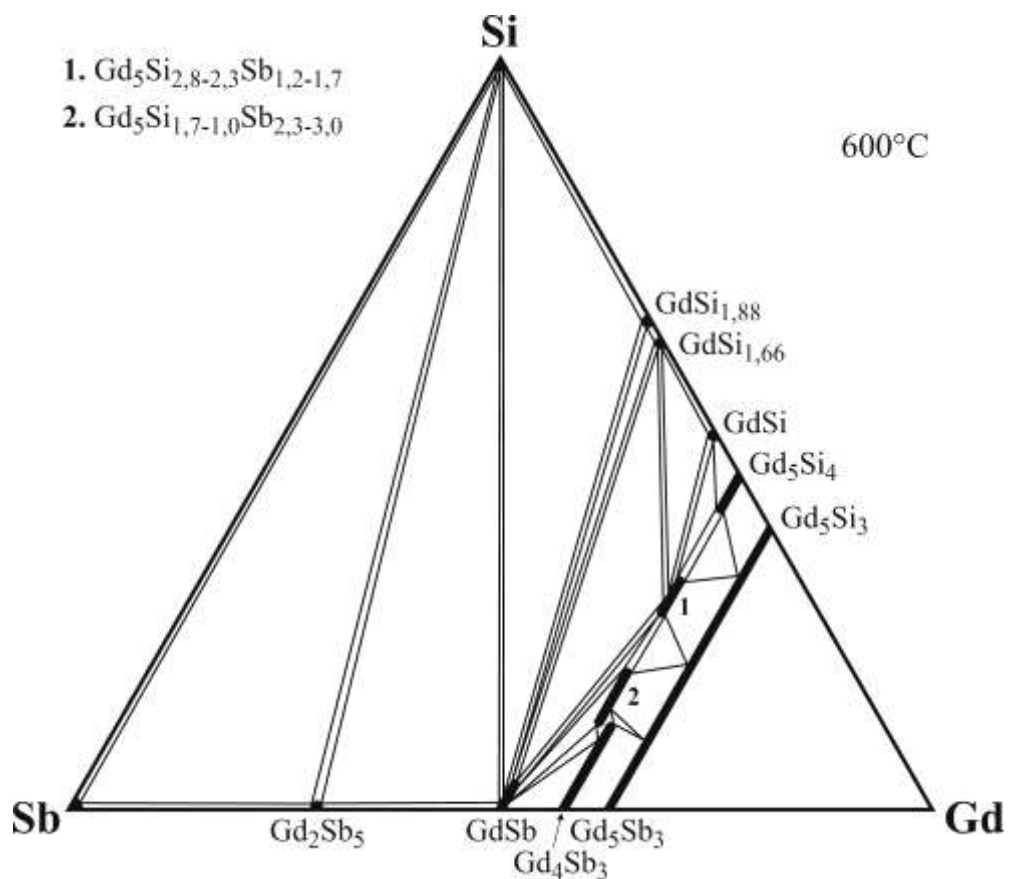


Рис. 3.12. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Si–Sb при 600°C.

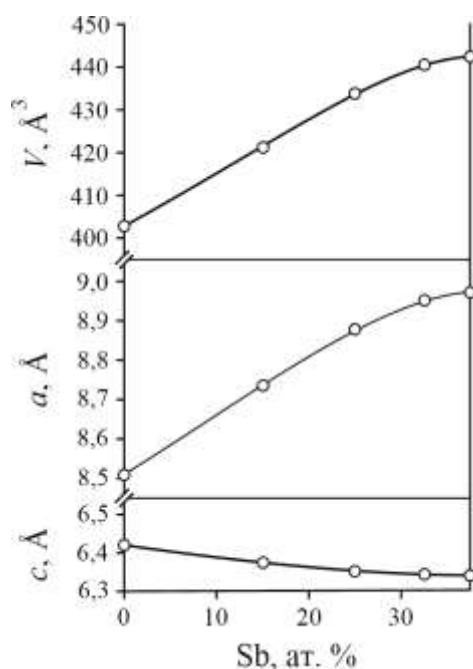


Рис. 3.13. Залежність параметрів елементарної комірки від вмісту Sb в області гомогенності HPTP $Gd_5Si_{3-0}Sb_{0-3}$.

На основі бінарного силіциду Gd_5Si_4 утворюється обмежений твердий розчин заміщення протяжністю 5 ат.% Sb, а на основі бінарних антимонідів $GdSb$ і Gd_3Sb_4 – обмежені тверді розчини заміщення протяжністю 4 і 11,5 ат.% Si, відповідно. Розчинність третього компонента у бінарних сполуках $GdSi_{1,88}$, $GdSi_{1,66}$, $GdSi$, Gd_5Si_4 , $GdSb$ і граничні склади відповідних твердих розчинів підтверджено енергодисперсійним рентгенівським спектральним аналізом трикомпонентних сплавів $Gd_{35}Si_{60}Sb_5$, $Gd_{40}Si_{50}Sb_{10}$, $Gd_{55,5}Si_{34,5}Sb_{10}$ і $Gd_{55,5}Si_{11,1}Sb_{33,4}$ (рис. 3.14, табл. 3.5).

Параметри кристалічної структури твердого розчину на основі сполуки Gd_4Sb_3 уточнено методом Рітвельда для складу $Gd_4Si_{0,60(12)}Sb_{2,40(12)}$ за дифрактограмою зразка $Gd_{60}Si_{10}Sb_{30}$, отриманою на дифрактометрі STOE Stadi P (рис. 3.15, табл. 3.6 і 3.7).

У системі Gd–Si–Sb при 600°C встановлено існування двох тернарних сполук змінного складу на ізоконцентраті 55,6 ат.% Gd: $Gd_5Si_{2,8-2,3}Sb_{1,2-1,7}$ і $Gd_5Si_{1,7-1,0}Sb_{2,3-3,0}$. Їхні кристалографічні характеристики приведені у табл. 3.8.

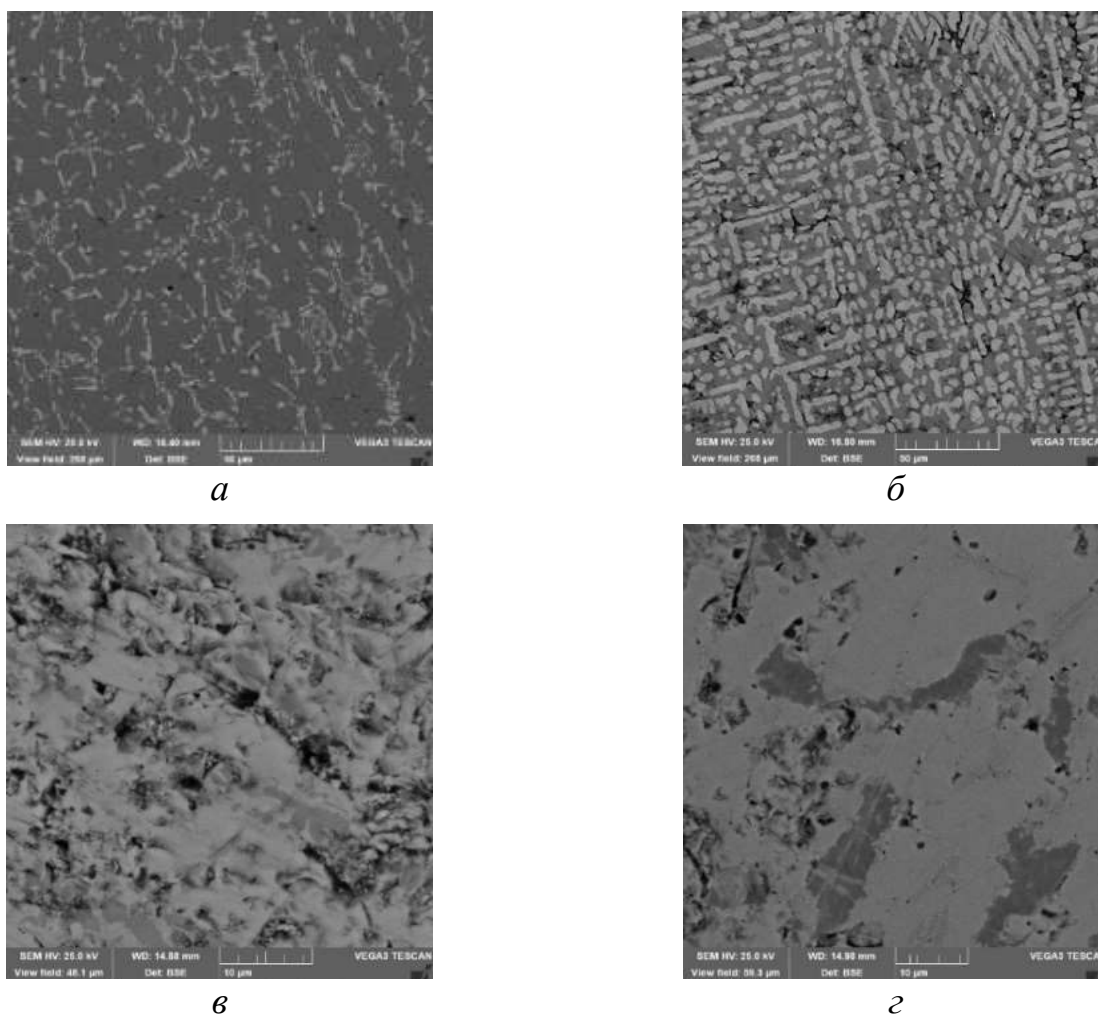


Рис. 3.14. Зображення у вторинних електронах (електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU) поверхонь шліфів зразків: *a* – $Gd_{35}Si_{60}Sb_5$, *б* – $Gd_{40}Si_{50}Sb_{10}$, *в* – $Gd_{55,5}Si_{34,5}Sb_{10}$, *г* – $Gd_{55,5}Si_{11,1}Sb_{33,4}$. Темні ділянки – пори та тріщини у зразках.

Таблиця 3.5

Результати енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу сплавів

$Gd_{35}Si_{60}Sb_5$, $Gd_{40}Si_{50}Sb_{10}$, $Gd_{55,5}Si_{34,5}Sb_{10}$ і $Gd_{55,5}Si_{11,1}Sb_{33,4}$ (див. рис. 3.14)

Вихідний склад сплаву – $Gd_{35}Si_{60}Sb_5$ (рис. 3.14 <i>a</i>), визначений склад сплаву – $Gd_{35,3}Si_{60,6}Sb_{4,1}$	
Темна фаза (основна)	$Gd_{34,8(3)}Si_{64,9(3)}Sb_{0,3(2)}$ ($GdSi_{1,88}$)
Сіра фаза	$Gd_{50,1(3)}Si_{4,0(4)}Sb_{45,9(3)}$ ($GdSi_{0,08(1)}Sb_{0,92(1)}$)
Вихідний склад сплаву – $Gd_{40}Si_{50}Sb_{10}$ (рис. 3.14 <i>б</i>), визначений склад сплаву – $Gd_{40,2}Si_{50,2}Sb_{9,6}$	
Темна фаза	$Gd_{37,4(3)}Si_{62,2(3)}Sb_{0,4(2)}$ ($GdSi_{1,66}$)
Сіра фаза	$Gd_{50,0(3)}Si_{3,9(3)}Sb_{46,1(2)}$ ($GdSi_{0,08(1)}Sb_{0,92(1)}$)

Вихідний склад сплаву – $Gd_{55,5}Si_{34,5}Sb_{10}$ (рис. 3.14а), визначений склад сплаву – $Gd_{54,3}Si_{35,6}Sb_{10,1}$	
Світла фаза (основна)	$Gd_{55,3(4)}Si_{31,5(4)}Sb_{13,0(5)}$ ($Gd_5Si_{1,2}Sb_{2,8}$)
Світла фаза (домішкова)	$Gd_{55,4(5)}Si_{39,7(5)}Sb_{4,9(6)}$ ($Gd_5Si_{3,6(1)}Sb_{0,4(1)}$)
Сіра фаза	$Gd_{49,8(3)}Si_{3,9(3)}Sb_{0,6(3)}$ ($GdSi$)
Вихідний склад сплаву – $Gd_{55,5}Si_{11,1}Sb_{33,4}$ (рис. 3.14з), визначений склад сплаву – $Gd_{54,5}Si_{9,6}Sb_{34,9}$	
Світла фаза (основна)	$Gd_{55,5(3)}Si_{33,3(4)}Sb_{11,2(4)}$ (Gd_5SiSb_3)
Сіра фаза (домішкова)	$Gd_{57,3(4)}Si_{9,8(4)}Sb_{32,9(4)}$ ($Gd_4Si_{0,5(1)}Sb_{2,5(1)}$)
Темна фаза	$Gd_{50,1(3)}Si_{3,9(4)}Sb_{46,0(4)}$ ($GdSi_{0,08(1)}Sb_{0,92(1)}$)

Таблиця 3.6

Деталі експерименту і кристалографічні характеристики індивідуальних фаз у зразку $Gd_{60}Si_{10}Sb_{30}$ (дифрактометр STOE Stadi P, проміння $Cu K\alpha_1$)

Фаза	$Gd_4Si_{0,60(12)}Sb_{2,40(12)}$	$Gd_5Si_{0,8(2)}Sb_{2,2(2)}$
Вміст фази, мас.%	62(1)	38(1)
СТ	Th_3P_4	Mn_5Si_3
СП	<i>cI28</i>	<i>hP16</i>
ПГ	<i>I-43d</i>	<i>P6₃/mcm</i>
Параметри елементарної комірки: $a, \text{Å}$ $c, \text{Å}$	9,1667(18) –	8,929(2) 6,3481(15)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	770,3(3)	438,29(17)
Кількість формульних одиниць Z	4	2
Густина $D_x, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	8,092	8,160
Параметр текстури G [напряв]	–	0,93(2) [001]
Параметри профілю: U, V, W	0,039(2), 0,021(2), 0,0093(4)	
Параметр змішування η	0,413(3)	
Параметри асиметрії: $P1, P2$	0,074(3), 0,0120(4)	
Фактори розбіжності: R_B	0,0360	0,0715
R_p		0,0441
R_{wp}		0,0564
χ^2		0,913

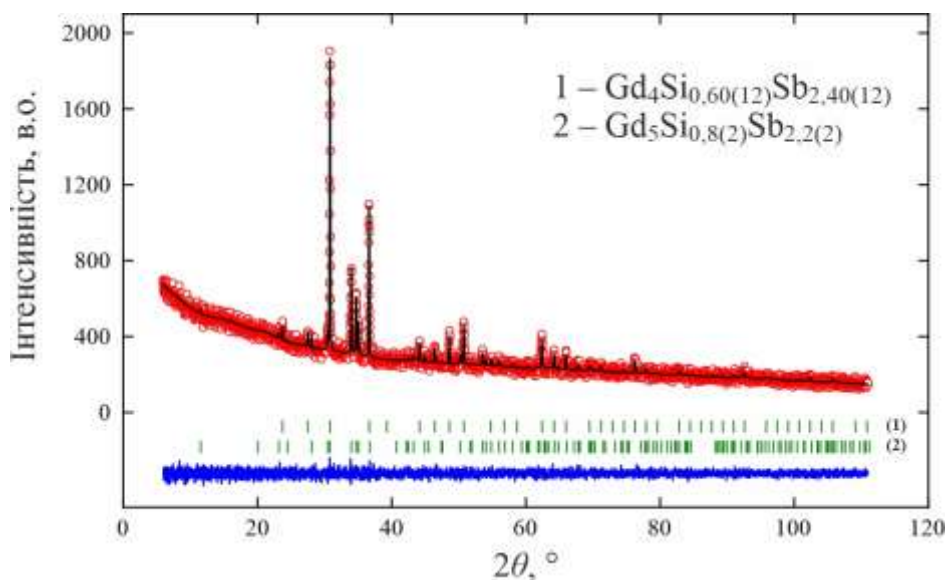


Рис. 3.15. Експериментальна (кружки), розрахована (лінія) та різниця між експериментальною та розрахованою (знизу) дифрактограми зразка $Gd_{60}Si_{10}Sb_{30}$ (проміння $Cu\ K\alpha_1$). Вертикальні риси вказують на положення відбиттів індивідуальних фаз.

Таблиця 3.7

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі фази $Gd_4Si_{0,6}Sb_{2,4}$ (СТ Th_3P_4 , СП $cI28$, ПГ $I-43d$, $a = 9,1667(18) \text{ \AA}$)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{ \AA}^2$
Gd	16c	0,0702(4)	0,0702(4)	0,0702(4)	0,58(5)
$M = 0,20(4)Si + 0,80(4)Sb$	12a	3/8	0	1/4	0,79(6)

Таблиця 3.8

Кристалграфічні характеристики тернарних сполук системи Gd–Si–Sb

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, \AA		
				a	b	c
$Gd_5Si_{2,8-2,3}Sb_{1,2-1,7}$	Sm_5Ge_4	$oP36$	$Pnma$	$7,863(4)^1$	$15,070(9)^1$	$7,894(4)^1$
$Gd_5Si_{1,7-1,0}Sb_{2,3-3,0}$	Eu_5As_4	$oS36$	$Cmce$	$15,205(8)^2$	$7,913(5)^2$	$7,959(4)^2$

Примітки: ¹ для складу $Gd_5Si_{2,30(6)}Sb_{1,70(6)}$; ² для складу $Gd_5Si_{1,74(5)}Sb_{2,26(5)}$.

3.2.4. Система Gd–Ge–Sb

Для дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Gd–Ge–Sb синтезовано 15 дво- та 48 трикомпонентних сплавів (рис. 3.16).

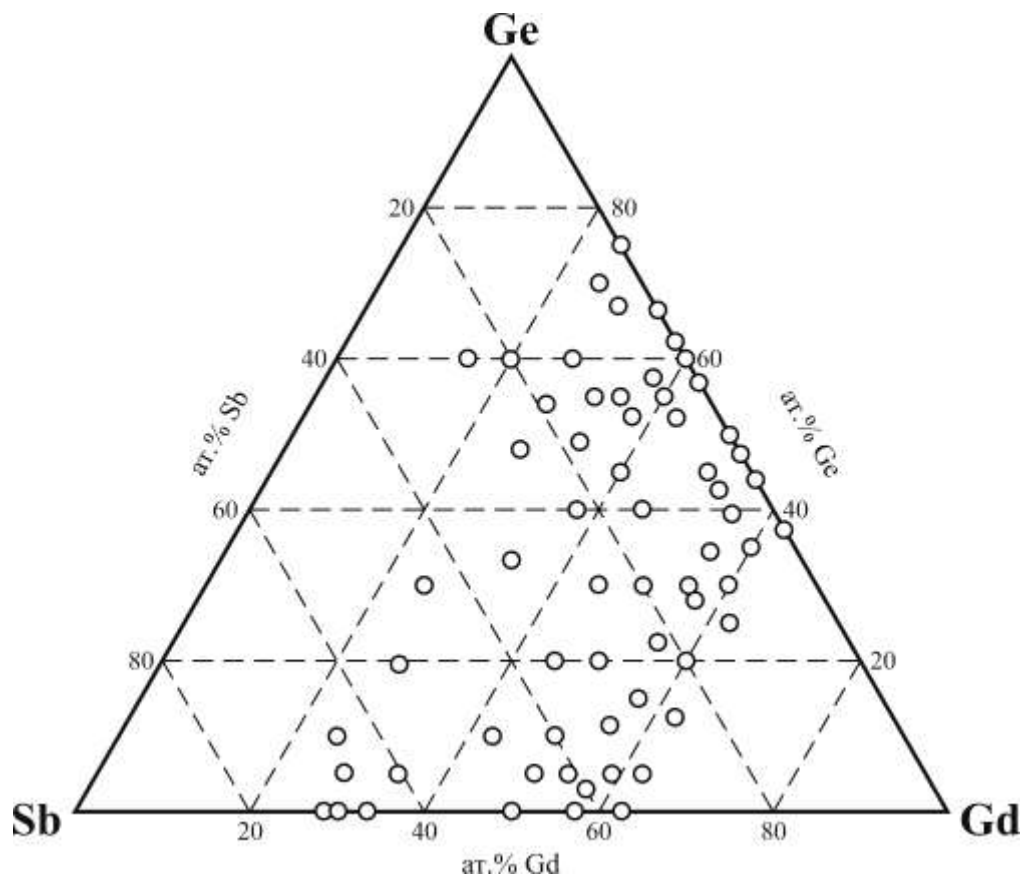


Рис. 3.16. Склад сплавів системи Gd–Ge–Sb.

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Gd–Ge–Sb при 600°C (рис. 3.17) [139, 140] побудований з 17 однофазних, 33 двофазних та 17 трифазних областей. Найбільшу кількість двофазних рівноваг (9) утворює бінарна сполука GdSb зі структурою типу NaCl.

Між ізоструктурними бінарними сполуками Gd_5Ge_3 та Gd_5Sb_3 (СТ Mn_5Si_3 , СП $hP16$, ПГ $R\bar{6}_3/mcm$) утворюється неперервний ряд твердих розчинів. В його межах, при заміщенні атомів Ge на атоми Sb, параметр a елементарної комірки збільшується ($a = 8,5702(8)$ - $8,9745(6)$), а параметр c – зменшується ($c = 6,4305(5)$ - $6,3431(4)$ Å); об'єм елементарної комірки при цьому збільшується ($V = 408,97(6)$ - $442,43(5)$ Å³). Графіки зміни параметрів елементарної комірки в межах

НРТР $Gd_5Ge_{3-0}Sb_{0-3}$ зображено на рис. 3.18. Спостерігаються незначні додатні відхилення від лінійності (правила Вегарда).

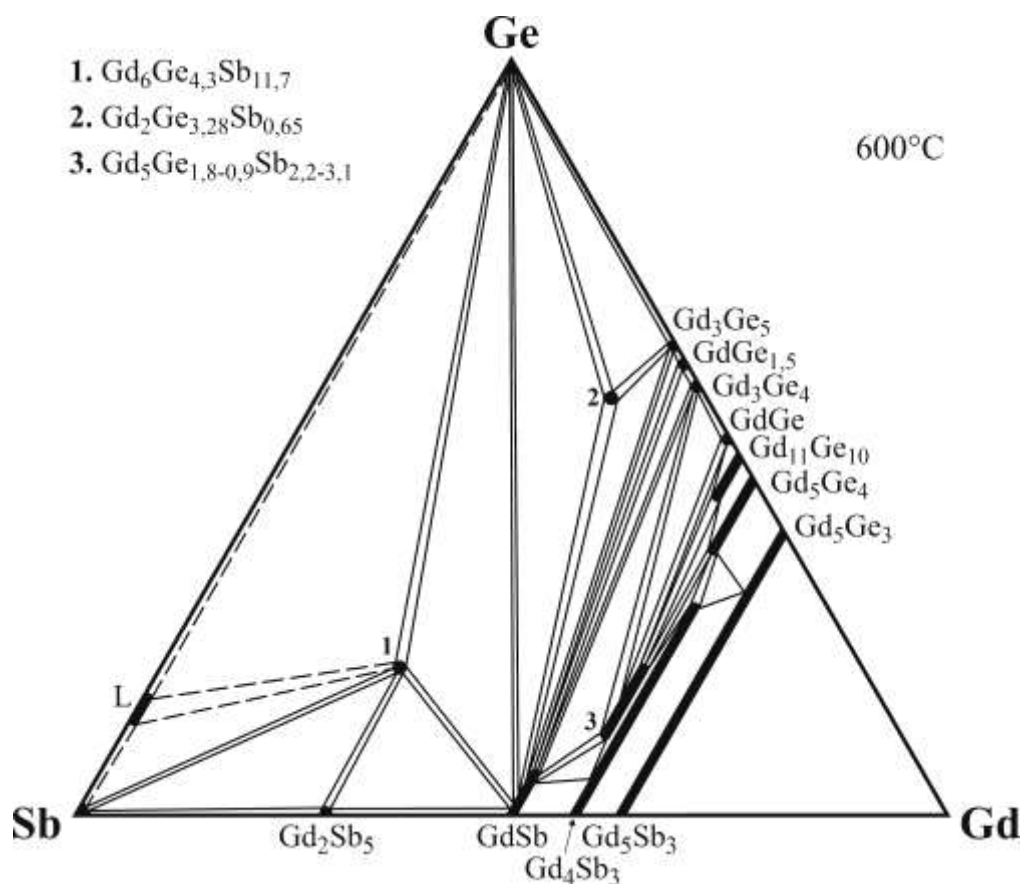


Рис. 3.17. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Ge–Sb при 600°C.

Бінарні германіди $Gd_{11}Ge_{10}$ і Gd_5Ge_4 розчиняють 6 і 10 ат.% Sb, а бінарні антимоніди $GdSb$ і Gd_4Sb_3 – 6 і 28 ат.% Ge, з утворенням твердих розчинів заміщення вздовж відповідних ізоконцентрат Gd. Межі розчинності третього компонента у бінарних сполуках, а також окремі фазові рівноваги додатково визначено локальним рентгеноспектральним аналізом трикомпонентних сплавів системи Gd–Ge–Sb (рис. 3.19, табл. 3.9).

У системі Gd–Ge–Sb при 600°C встановлено існування трьох тернарних сполук: $Gd_6Ge_{4,3}Sb_{11,7}$, $Gd_2Ge_{3,28}Sb_{0,65}$ і $Gd_5Ge_{1,8-0,9}Sb_{2,2-3,1}$. Їхні кристалографічні характеристики приведено у табл. 3.10.

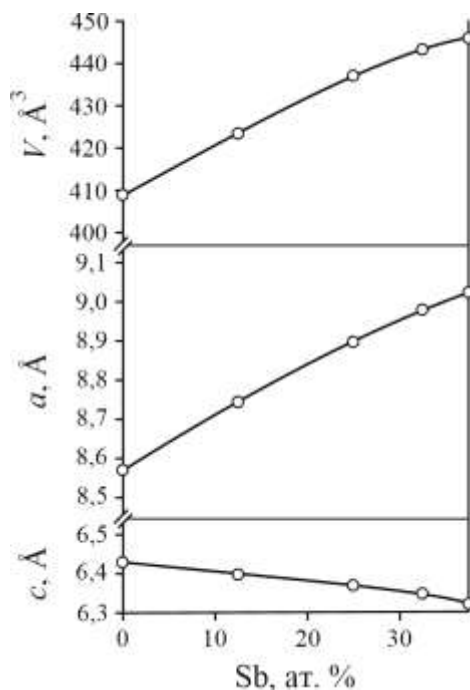


Рис. 3.18. Залежність параметрів елементарної комірки від вмісту Sb в області гомогенності НРТГ $Gd_5Ge_{3-0}Sb_{0-3}$.

Таблиця 3.9

Результати енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу сплавів $Gd_{27,3}Ge_{19,5}Sb_{53,2}$, $Gd_{37,5}Ge_{52,5}Sb_{10}$, $Gd_{40}Ge_{45}Sb_{15}$, $Gd_{55,6}Ge_{22,4}Sb_{22}$, $Gd_{55,5}Ge_{11,1}Sb_{33,4}$ і $Gd_{62,5}Ge_{25}Sb_{12,5}$ (див. рис. 3.19)

Вихідний склад сплаву – $Gd_{27,3}Ge_{19,5}Sb_{53,2}$ (рис. 3.19a), визначений склад сплаву – $Gd_{30,8}Ge_{22,0}Sb_{47,2}$	
Світло-сіра фаза	$Gd_{50,2(3)}Sb_{49,8(4)}$ (GdSb)
Сіра фаза	$Gd_{27,5(3)}Ge_{19,2(4)}Sb_{53,3(4)}$ ($Gd_{6,06(7)}Ge_{4,23(9)}Sb_{11,76(9)}$)
Темно-сіра фаза	Ge
Вихідний склад сплаву – $Gd_{37,5}Ge_{52,5}Sb_{10}$ (рис. 3.19б), визначений склад сплаву – $Gd_{38,1}Ge_{52,8}Sb_{9,1}$	
Сіра фаза (основна)	$Gd_{36,2(5)}Ge_{52,3(9)}Sb_{11,5(5)}$ ($Gd_{2,01(3)}Ge_{2,91(5)}Sb_{0,64(3)}$)
Світло-сіра фаза	$Gd_{50,0(5)}Ge_{6,0(9)}Sb_{44,0(9)}$ ($Gd_{1,00(1)}Ge_{0,12(2)}Sb_{0,88(2)}$)
Темно-сіра фаза	$Gd_{37,7(2)}Ge_{62,3(2)}$ (Gd_3Ge_5)
Вихідний склад сплаву – $Gd_{40}Ge_{45}Sb_{15}$ (рис. 3.19в), визначений склад сплаву – $Gd_{41,0}Ge_{46,1}Sb_{12,9}$	
Сіра фаза (основна)	$Gd_{42,8(2)}Ge_{57,2(3)}$ (Gd_3Ge_4)
Світло-сіра фаза	$Gd_{49,8(4)}Ge_{6,2(6)}Sb_{44,0(4)}$ ($Gd_{1,00(1)}Ge_{0,12(1)}Sb_{0,88(1)}$)
Темно-сіра фаза	$Gd_{39,8(2)}Ge_{60,2(2)}$ ($GdGe_{1,5}$)

Вихідний склад сплаву – $Gd_{55,6}Ge_{22,4}Sb_{22}$ (рис. 3.19 <i>з</i>), визначений склад сплаву – $Gd_{56,92}Ge_{19,40}Sb_{23,6}$	
Сіра фаза (основна)	$Gd_{55,7(2)}Ge_{20,1(4)}Sb_{24,2(3)}$ ($Gd_{5,01(2)}Ge_{1,81(4)}Sb_{2,18(3)}$)
Темно-сіра фаза	$Gd_{55,4(3)}Ge_{34,1(5)}Sb_{10,5(5)}$ ($Gd_{4,99(3)}Ge_{3,07(5)}Sb_{0,94(5)}$)
Вихідний склад сплаву – $Gd_{55,5}Ge_{11,1}Sb_{33,4}$ (рис. 3.19 <i>д</i>), визначений склад сплаву – $Gd_{54,4}Ge_{12,2}Sb_{33,4}$	
Світло-сіра фаза (основна)	$Gd_{55,8(3)}Ge_{10,1(4)}Sb_{34,1(4)}$ ($Gd_{5,02(3)}Ge_{0,92(4)}Sb_{3,08(4)}$)
Сіра фаза	$Gd_{49,9(4)}Ge_{6,1(6)}Sb_{44,0(4)}$ ($Gd_{1,00(1)}Ge_{0,12(1)}Sb_{0,88(1)}$)
Темна фаза	Gd_3Ge_4
Вихідний склад сплаву – $Gd_{62,5}Ge_{25}Sb_{12,5}$ (рис. 3.19 <i>е</i>), визначений склад сплаву – $Gd_{62,6}Ge_{25,2}Sb_{12,2}$	
Сіра фаза (основна)	$Gd_{62,6(2)}Ge_{25,2(2)}Sb_{12,2(2)}$ ($Gd_{5,01(2)}Ge_{2,02(2)}Sb_{0,98(2)}$)

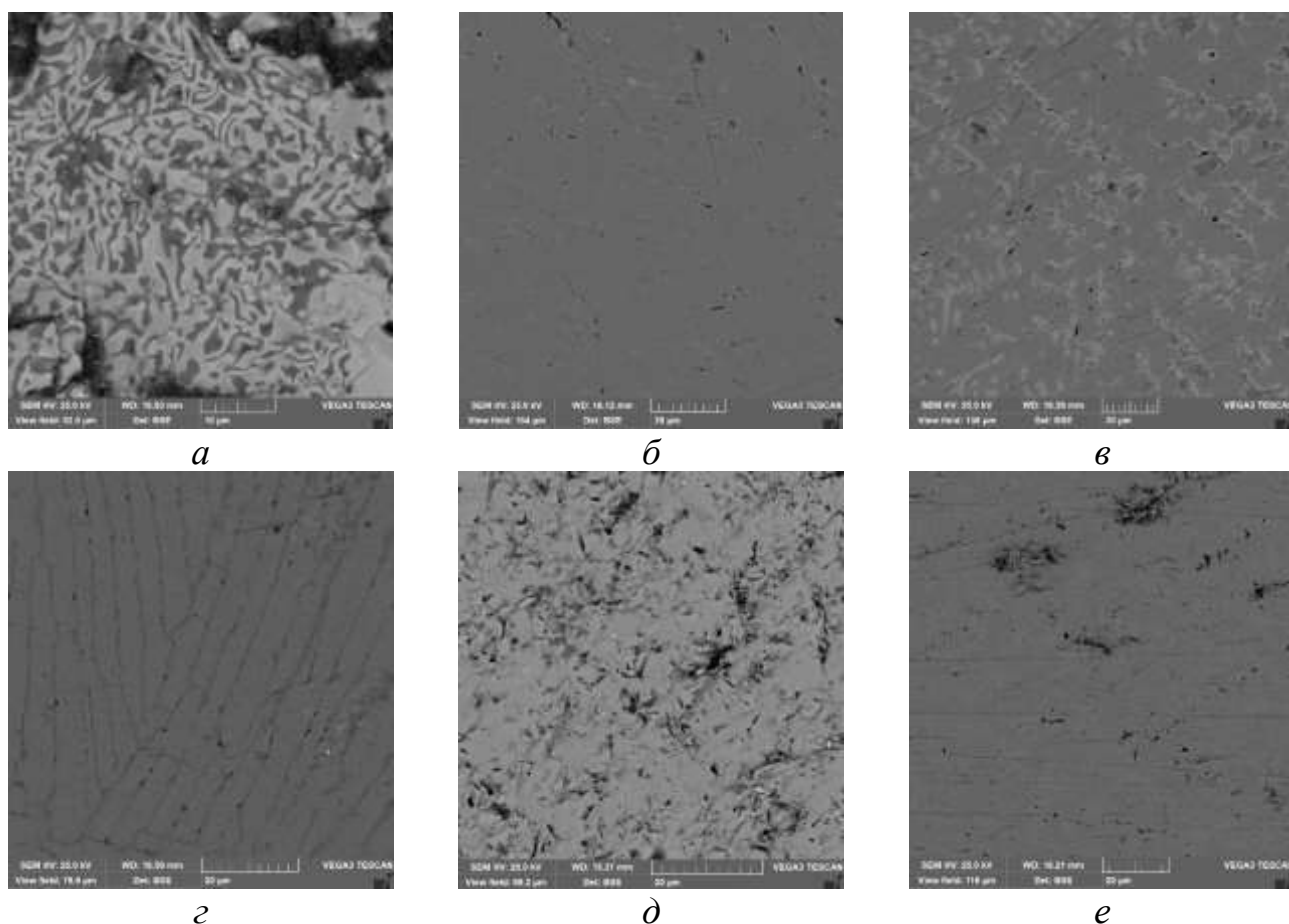


Рис. 3.19. Зображення у вторинних електронах (електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU) поверхонь шліфів зразків: *a* – $Gd_{27,3}Ge_{19,5}Sb_{53,2}$, *б* – $Gd_{37,5}Ge_{52,5}Sb_{10}$, *в* – $Gd_{40}Ge_{45}Sb_{15}$, *г* – $Gd_{55,6}Ge_{22,4}Sb_{22}$, *д* – $Gd_{55,5}Ge_{11,1}Sb_{33,4}$, *е* – $Gd_{62,5}Ge_{25}Sb_{12,5}$. Темні ділянки – пори та тріщини у зразках.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Gd–Ge–Sb

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Gd ₆ Ge _{4,3} Sb _{11,7}	Gd ₆ Ge _{4,3} Sb _{11,7}	<i>oI46</i>	<i>Immm</i>	4,1420(4)	10,4411(9)	26,228(2)
Gd ₂ Ge _{3,28} Sb _{0,65}	Gd ₂ Ge _{3,38} Bi _{0,42}	<i>oS32</i>	<i>Cmcm</i>	4,0198(2)	30,3729(18)	4,1340(2)
Gd ₅ Ge _{2,0-0,9} × ×Sb _{2,0-3,1}	Eu ₅ As ₄	<i>oS36</i>	<i>Cmce</i>	12,241(7) ¹	8,025(3) ¹	8,039(3) ¹

Примітка: ¹ для складу Gd₅Ge_{0,90(12)}Sb_{3,10(12)}.

3.3. Кристалічні структури тернарних сполук

У системах Gd–Ge–{Si,Ge,Sn,Sb} при 600°C встановлено існування дев'яти тернарних сполук. У цьому розділі представлено результати визначення параметрів кристалічних структур тернарних сполук рентгенівським дифракційним методом полікристалу.

3.3.1. Сполуки Gd₂Ge_{2,91}Sn_{0,80}, Gd₂Ge_{3,28}Sb_{0,65} і La₂Ge_{3,03}Bi_{0,81}

У потрійній системі Gd–Ge–Sn при 600°C встановлено існування тернарної сполуки постійного складу Gd₂Ge_{2,91}Sn_{0,80}. Слід зазначити, що при подібному складі у праці [88] було повідомлено про існування тернарної сполуки Gd₂Ge_{2,94}Sn_{0,82} з власним типом структури (СП *oS32*, ПГ *Cmcm*, *a* = 4,2248, *b* = 30,451, *c* = 4,0013 Å).

Параметри елементарної комірки сполуки Gd₂Ge_{2,91}Sn_{0,80} (*a* = 4,04449(2), *b* = 30,4731(2), *c* = 4,16938(2) Å) уточнено за масивом експериментальних рентгенівських дифракційних даних зразка Gd_{34,5}Ge_{51,5}Sn₁₄, отриманим на дифрактометрі STOE Stadi P у просторовій групі *Cmcm*, використовуючи алгоритм опису профілю Le Bail за допомогою пакету програм FullProf Suite. Уточнені таким чином параметри елементарної комірки сполуки Gd₂Ge_{2,91}Sn_{0,80} (*c/a* > 1) відрізняються від повідомлених для Gd₂Ge_{2,94}Sn_{0,82} (*c/a* < 1) [88], а спроби уточнити параметри структури у моделі СТ Gd₂Ge_{2,94}Sn_{0,82} були не успішні.

Кристалічну структуру тернарної сполуки $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$ розшифровано за алгоритмом глобальної оптимізації параметрів у прямому просторі за допомогою програми FOX, і уточнено методом Рітвельда з використанням пакету програм FullProf Suite. Крім тернарної сполуки, у зразку $Gd_{34,5}Ge_{51,5}Sn_{14}$ містилися сліди елементарного Sn. Для основної фази були уточнені такі параметри: фактор шкали, три параметри елементарної комірки, параметр відносного зміщення зразка, шість параметрів профілю (функція псевдо-Войт), вісім координат атомів, п'ять ізотропних параметрів зміщення атомів, три коефіцієнти заповнення позицій атомів та один параметр текстури. Домішкову фазу Sn (4,1 мас.%) було змодельовано індивідуальним фактором шкали та двома параметрами елементарної комірки, тоді як параметри профілю уточнювали однаковими для обох фаз. Таким чином, у заключних циклах одночасно уточнювали 31 параметр. Фон визначено за допомогою поліномної функції з застосуванням алгоритму фільтрування Фур'є. Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми зразка $Gd_{34,5}Ge_{51,5}Sn_{14}$ зображено на рис. 3.20, а деталі експерименту та кристалографічні характеристики індивідуальних фаз у зразку приведено у табл. 3.11.

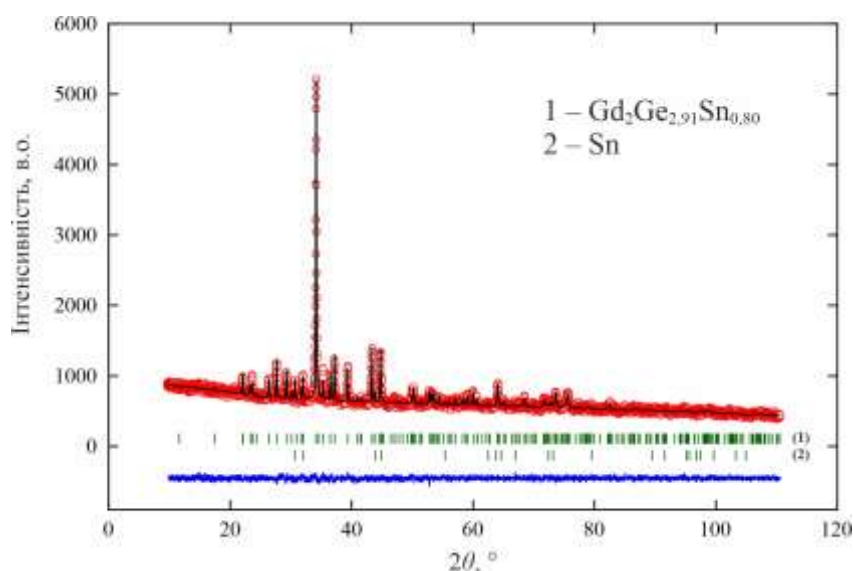


Рис. 3.20. Експериментальна (кружки), розрахована (лінія) та різницева (знизу) дифрактограми зразка $Gd_{34,5}Ge_{51,5}Sn_{14}$ (проміння $Cu K\alpha_1$). Вертикальні риски вказують на положення відбиттів індивідуальних фаз.

Деталі експерименту і кристалографічні характеристики індивідуальних фаз у зразку $\text{Gd}_{34,5}\text{Ge}_{51,5}\text{Sn}_{14}$ (дифрактометр STOE Stadi P, проміння $\text{Cu K}\alpha_1$)

Фаза	$\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,91(4)}\text{Sn}_{0,80(2)}$	Sn
Вміст фази, мас. %	95,9(5)	4,1(2)
СТ	$\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,38}\text{Bi}_{0,42}$	Sn
СП	$oS32$	$tI4$
ПГ	$Cmcm$	$I4_1/amd$
Параметри елементарної комірки:		
$a, \text{Å}$	4,0445(6)	5,8286(11)
$b, \text{Å}$	30,473(5)	–
$c, \text{Å}$	4,1694(6)	3,1816(7)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	513,87(14)	108,09(4)
Кількість формульних одиниць Z	4	4
Густина $D_X, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	8,026	7,294
Параметр текстури $G / [\text{напрям}]$	0,917(9) / [101]	–
Параметри профілю:		
U		0,321(9)
V		0,036(6)
W		0,061(4)
Параметр змішування η		0,807(15)
Параметри асиметрії:	$P1, P2$	0,094(10), 0,0105(19)
Фактори розбіжності:	R_B	0,0752
	R_p	0,0330
	R_{wp}	0,0419
	χ^2	1,11

Кристалічна структура тернарної сполуки $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,91}\text{Sn}_{0,80}$ належить до структурного типу $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,38}\text{Bi}_{0,42}$ (СП $oS32$, ПГ $Cmcm$, $a = 4,0404$, $b = 30,444$, $c = 4,1629 \text{ Å}$) [122]. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів, а також коефіцієнти заповнення позицій у структурі сполуки $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,91(4)}\text{Sn}_{0,80(2)}$ наведено у табл. 3.12. Структура характеризується двома ПСТ $4c$, зайнятими атомами Gd, чотирма ПСТ, зайнятими виключно атомами Ge, та одинією ПСТ, зайнятою статистичною сумішшю атомів Ge та Sn у співвідношенні 0,20:0,80.

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки

$\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,84(4)}\text{Sn}_{0,92(4)}$ (СТ $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,38}\text{Bi}_{0,42}$, СП $oS32$, ПГ $Cmcm$,

$a = 4,0445(6)$, $b = 30,473(5)$, $c = 4,1694(6)$ Å)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{Å}^2$
Gd1	4c	0	0,4368(2)	1/4	0,64(3)
Gd2	4c	0	0,83393(17)	1/4	0,62(3)
Ge1	4c	0	0,0887(9)	1/4	1,02(8)
Ge2	4c	0	0,6444(4)	1/4	1,11(6)
Ge3A ¹	8f	0	0,0086(12)	0,0887(18)	1,0
Ge3B ²	4c	0	0,0183(7)	1/4	1,0
M^3	4c	0	0,2483(2)	1/4	0,86(3)

Примітки: ¹ КЗП (Ge3A) = 0,15(2); ² КЗП (Ge3B) = 0,41(3);

³ $M = 0,20(2)\text{Ge} + 0,80(2)\text{Sn}$.

Особливістю уточненої структури є практично повне впорядкування атомів Ge та Sn (статистична суміш атомів лише в одній ПСТ), і позиційне невпорядкування атомів Ge. Найкращі фактори розбіжності під час уточнення параметрів структури і профілю методом Рітвельда були отримані, коли положення атома Ge3B в ПСТ 4c (КЗП = 41 %) було додатково розщеплене з утворенням ПСТ 8f (Ge3A, КЗП = 15 %). Найкоротша міжатомна віддаль між атомами положення Ge3A становить 0,908(1) Å, а найкоротша відстань між атомами положень Ge3A та Ge3B – 0,734(9) Å. При такому моделюванні структури, зайнятість положення Ge3A не може перевищувати 50 %, а загальна зайнятість положень Ge3A та Ge3B не може перевищувати суму 2КЗП (Ge3A) + 1КЗП (Ge3B) = 1, тобто сусідні положення не можуть бути одночасно зайнятими. Повна зайнятість положення Ge3B або зайнятість на 50 % положення Ge3A відповідало би формулі сполуки $\text{Gd}_2(\text{Sn},\text{Ge})\text{Ge}_3$. Встановлення 29 % вакансій, розподілених у положеннях Ge3B та Ge3A, привело до складу тернарної сполуки $\text{Gd}_2(\text{Sn}_{0,80(2)}\text{Ge}_{0,20(2)})\text{Ge}_{2,71(5)}$. Склад тернарної сполуки було підтверджено

локальним рентгеноспектральним аналізом (див. рис. 3.9б і 3.10а, табл. 3.4). Вміст елементарної комірки тернарної сполуки $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$ зображено на рис. 3.21.

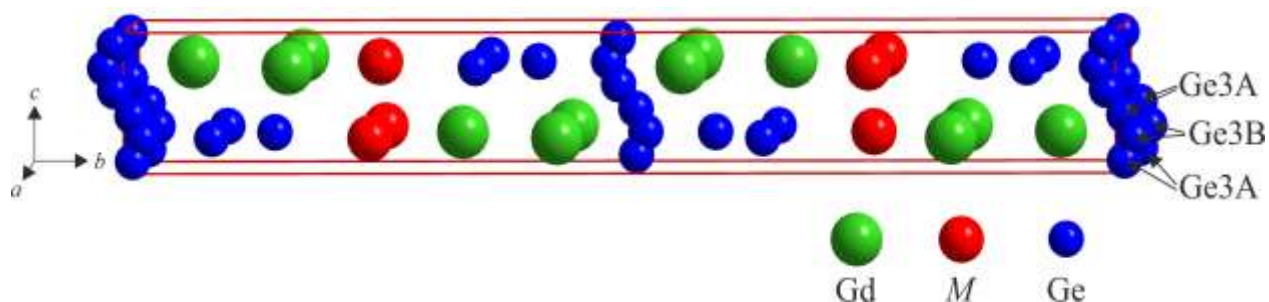


Рис. 3.21. Вміст елементарної комірки у структурі сполуки $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$.

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі сполуки $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$ приведено у табл. 3.13, а координаційні многогранники атомів зображено на рис. 3.22.

Навколо атомів Gd1 утворюються 20-вершинники складу $\underline{Gd1}Ge_{12}Gd_8$, які можна розглядати, як пентагональні призми Ge_{10} з двома додатковими атомами Ge та вісьмома додатковими атомами атомами Gd. Атоми Gd2 центрують тетрагональні антипризми Ge_4M_4 з вісьмома додатковими атомами (6 атомів Gd та 2 атоми Ge), утворюючи 16-вершинники $\underline{Gd2}Ge_6M_4Gd_6$. Координаційними многогранниками атомів Ge є тригональні призми Gd_6 з двома (для Ge2) або трьома (для Ge1, Ge3A та Ge3B) додатковими атомами Ge навпроти квадратних граней призми. Найближче координаційне оточення атомів статистичної суміші M складається з чотирьох атомів Gd та чотирьох атомів M, які утворюють восьмигранники *gyrobifastigium* $\underline{M}Gd_4M_4$, які можна розглядати як з'єднані квадратними гранями під кутом 90° дві тригональні призми M_4Gd_2 , чи як фігури, отримані комбінацією тетрадрів Gd_4 і квадратів M_4 . Многогранники навколо Gd1, Ge1, Ge3A та Ge3B можуть дещо змінювати форму у зв'язку з позиційним невпорядкуванням атомів Ge. Міжатомні віддалі корелюють з сумами атомних і металічних радіусів компонентів, а також віддалями у структурах бінарних германідів і станідів гадолінію. Найкоротші віддалі у структурі спостерігаються між атомами Ge, що свідчить про сильну взаємодію між ними.

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі сполуки

$Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$ (виділено альтернативні віддалі до положень Ge3A)

	Атоми	δ , Å	КЧ
Gd1	– 4 Ge1	3,007(7)	20
	– (4 Ge3A ¹)	(3,055(4))	
	– 2 Ge3B ²	3,203(17)	
	– (4 Ge3A ¹)	(2,974(3))	
	– 4 Ge3B ²	3,211(9)	
	– (4 Ge3A ¹)	(3,802(3))	
	– 2 Ge2	3,236(10)	
	– 2 Gd2	3,730(7)	
	– 2 Gd1	4,044(1)	
	– 2 Gd1	4,169(1)	
Gd2	– 2 Gd1	4,380(8)	16
	– 4 Ge2	2,979(3)	
	– 2 Ge1	3,15(2)	
	– 2 M ³	3,260(6)	
	– 2 M ³	3,301(6)	
	– 2 Gd1	3,730(7)	
	– 2 Gd2	4,044(1)	
Ge1	– 2 Gd2	4,169(1)	9
	– 1 Ge3B ²	2,15(4)	
	– (2 Ge3A ¹)	(2,53(3))	
	– 2 Ge2	2,640(19)	
	– 4 Gd1	3,007(7)	
Ge2	– 2 Gd2	3,15(2)	8
	– 2 Ge1	2,640(19)	
	– 4 Gd2	2,979(3)	
Ge3B ²	– 2 Gd1	3,236(10)	9
	– (2 Ge3A ¹)	(0,734(9))	
	– 1 Ge1	2,15(4)	
	– (2 Ge3A ¹)	(1,634(11))	
	– 2 Ge3B	2,364(14)	
	– (2 Ge3A ¹)	(2,877(6))	
	– 4 Gd1	3,203(17)	
– 2 Gd1	3,211(9)		
M ³	– 4 M ³	2,906(1)	8
	– 2 Gd2	3,260(6)	
	– 2 Gd2	3,301(6)	

Примітки: ¹ КЗП (Ge3A) = 0,15(2); ² КЗП (Ge3B) = 0,41(3);

³ M = 0,20(2)Ge + 0,80(2)Sn.

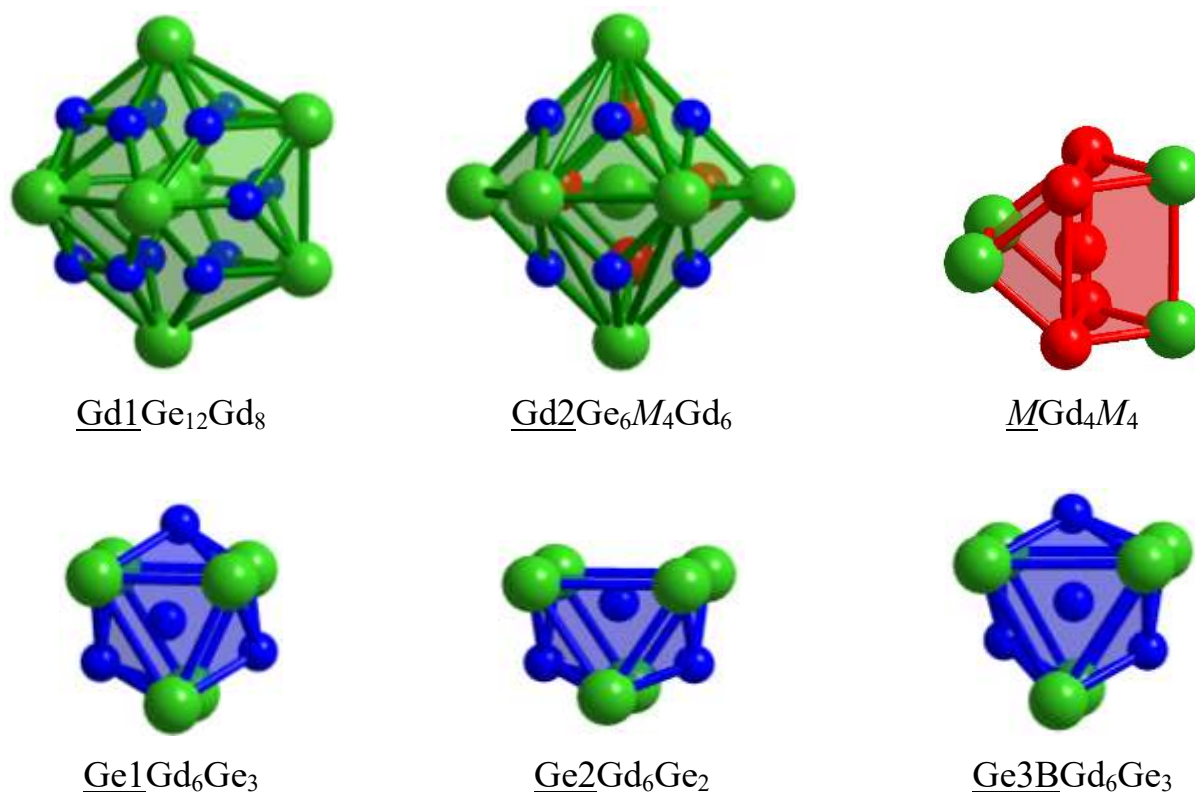


Рис. 3.22. Координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,91}\text{Sn}_{0,80}$.

У системі Gd–Ge–Sb при 600°C встановлено існування тернарної сполуки $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,28}\text{Sb}_{0,65}$, ізоструктурної до $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,91}\text{Sn}_{0,80}$. Її кристалічну структуру уточнено методом Рітвельда за дифрактограмою трифазного зразка $\text{Gd}_{37,5}\text{Ge}_{52,5}\text{Sb}_{10}$, отриманою на порошковому дифрактометрі STOE Stadi P [139, 141]. Сплав $\text{Gd}_{37,5}\text{Ge}_{52,5}\text{Sb}_{10}$ містив три фази: тернарну сполуку $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,28}\text{Sb}_{0,65}$, бінарну сполуку Gd_3Ge_5 та граничний склад твердого розчину $\text{GdGe}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x = 0,12$) на основі бінарного антимоніду GdSb . Хімічний склад індивідуальних фаз було додатково визначено рентгеноспектральним аналізом (див. рис. 3.19б і табл. 3.9).

Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми зразка $\text{Gd}_{37,5}\text{Ge}_{52,5}\text{Sb}_{10}$ зображено на рис. 3.23, а деталі експерименту та кристалографічні характеристики індивідуальних фаз у зразку приведено у табл. 3.14.

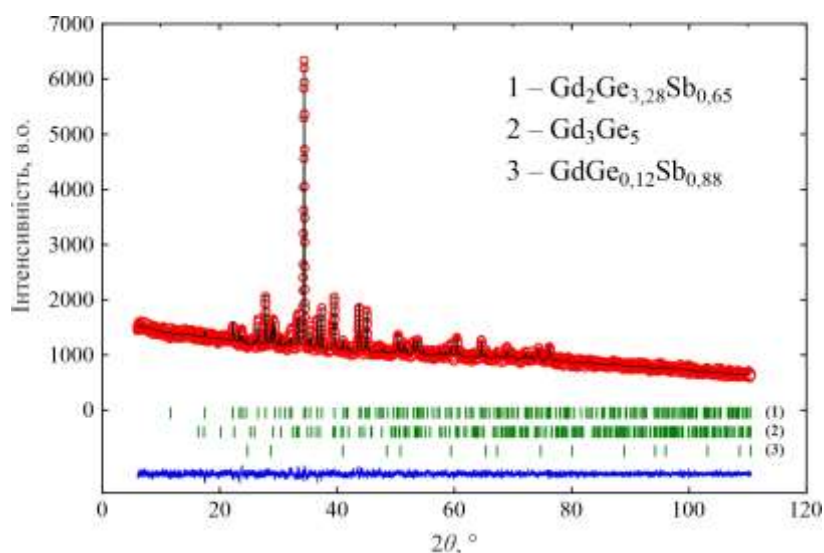


Рис. 3.23. Експериментальна (кружки), розрахована (лінія) та різницева (знизу) дифрактограми зразка $Gd_{37,5}Ge_{52,5}Sb_{10}$ (проміння $Cu K\alpha_1$). Вертикальні риски вказують на положення відбиттів індивідуальних фаз.

Кристалічна структура тернарної сполуки $Gd_2Ge_{3,28}Sb_{0,65}$ належить до типу $Gd_2Ge_{3,38}Bi_{0,42}$. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів а також коефіцієнти заповнення позицій у структурі сполуки приведено у табл. 3.15. Подібно до структури вищеописаного тернарного станіду $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$, структура тернарного антимоніду $Gd_2Ge_{3,28}Sb_{0,65}$ характеризується утворенням статистичної суміші атомів Ge і Sb у ПСТ 4c, причому всі атоми Sb займають це положення. Крім того, у структурі спостерігається позиційне невпорядкування атомів Ge, яке було змодельовано розщепленням позиції: положення Ge3B (ПСТ 4c), заповнене на 39 %, додатково розщеплене на положення Ge3A (ПСТ 8f), заповнене атомами на 27 %.

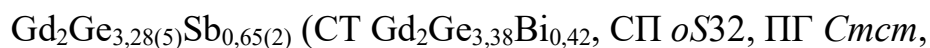
Кристалічна структура тернарної сполуки $Gd_2Ge_{3,28}Sb_{0,65}$ характеризується подібним координаційним оточенням атомів, визначеним для структури сполуки $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$: 20- та 16-вершинники $Gd1Ge_{12}Gd_8$, $Gd2Ge_6M_4Gd_6$ навколо атомів Gd, *gyrobifastigium* MGd_4M_4 навколо статистичної суміші атомів ($M = 0,35(2)Ge + 0,65(2)Sb$), двошаркові ($Ge2Gd_6Ge$) та тришаркові ($Ge1Gd_6Ge_3$, $Ge3BGd_6Ge_3$) тригональні призми навколо атомів Ge. Найкоротші віддалі у структурі спостерігаються між атомами Ge, засвідчуючи сильну взаємодію між ними.

Деталі експерименту і кристалографічні характеристики індивідуальних фаз у зразку $Gd_{37,5}Ge_{52,5}Sb_{10}$ (дифрактометр STOE Stadi P, проміння $Cu K\alpha_1$)

Фаза	$Gd_2Ge_{2,88(5)}Sb_{0,65(2)}$	Gd_3Ge_5	$GdGe_{0,12}Sb_{0,88}$
Вміст фази, мас. %	82,3(8)	15,7(3)	2,0(1)
СТ	$Gd_2Ge_{3,38}Bi_{0,42}$	Y_3Ge_5	NaCl
СП	$oS32$	$oF64$	$cF8$
ПГ	$Cmcm$	$Fdd2$	$Fm-3m$
Параметри елементарної комірки:			
$a, \text{Å}$	4,0198(2)	5,7969(15)	6,1949(8)
$b, \text{Å}$	30,3729(18)	17,396(4)	–
$c, \text{Å}$	4,1340(2)	13,791(5)	–
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	504,73(5)	1390,7(6)	237,74(6)
Кількість формульних одиниць Z	4	8	4
Густина $D_x, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	8,440	7,976	7,633
Параметр текстури $G /$ [напрям]	0,979(6) / [101]	–	–
Параметри профілю: U V W		0,241(18) 0,122(15) 0,041(4)	
Параметр змішування η		0,559(13)	
Параметри асиметрії: $P1$ $P2$		0,039(10) 0,014(2)	
Фактори розбіжності: R_B	0,0580	–	–
R_p R_{wp} χ^2		0,0256 0,0328 1,14	

Визначені параметри кристалічної структури тернарної сполуки $Gd_2Ge_{3,28}Sb_{0,65}$ узгоджуються з результатами, отриманими паралельно для сполуки $Gd_2Ge_{3,32}Sb_{0,43}$ при 500°C і приведеними у праці [99].

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки



$$a = 4,0198(2), b = 30,3729(18), c = 4,1340(2) \text{ \AA}$$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{ \AA}^2$
Gd1	4c	0	0,44138(19)	1/4	0,52(4)
Gd2	4c	0	0,83411(17)	1/4	0,45(4)
Ge1	4c	0	0,0907(17)	1/4	1,21(15)
Ge2	4c	0	0,6460(3)	1/4	1,17(14)
Ge3A ¹	8f	0	0,0085(9)	0,088(5)	1,2
Ge3B ²	4c	0	0,014(4)	1/4	1,2
M ³	4c	0	0,2497(2)	1/4	0,81(6)

Примітки: ¹ КЗП (Ge3A) = 0,27(3); ² КЗП (Ge3B) = 0,39(4);

$$^3 M = 0,35(2)\text{Ge} + 0,65(2)\text{Sb}.$$

Структурні типи $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,38}\text{Bi}_{0,42}$ і $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,94}\text{Sn}_{0,82}$ також реалізується для тернарних сполук систем РЗМ–Ge–Bi (див. табл. 1.8). Крім них, у системах {Pr,Nd,Sm}–Ge–Bi існують тернарні сполуки $R_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{Ge}_{3-y}$ зі споріденою структурою типу $\text{Pr}_2\text{Ge}_{3,26}\text{Bi}_{0,62}$ з такою ж просторовою групою (*Cтст*) і подібними параметрами елементарної комірки ($a = 4,147$, $b = 31,279$, $c = 4,303 \text{ \AA}$ для $\text{Pr}_2\text{Ge}_{3,26}\text{Bi}_{0,62}$) [122]. Структурний тип $\text{Pr}_2\text{Ge}_{3,26}\text{Bi}_{0,62}$, як і типи $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,38}\text{Bi}_{0,42}$ і $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,94}\text{Sn}_{0,82}$, характеризується позиційним неупорядкуванням атомів Ge, однак у ньому воно змодельовано трьома розщепленими позиціями. Ми додатково синтезували нову тернарну сполуку $\text{La}_2\text{Ge}_{3,03}\text{Bi}_{0,81}$ і рентгенівським дифракційним методом порошку визначили її кристалічну структуру [142].

Параметри структури сполуки $\text{La}_2\text{Ge}_{3,03}\text{Bi}_{0,81}$ уточнено методом Рітвельда за дифрактограмою однофазного зразка $\text{La}_{34}\text{Ge}_{52}\text{Bi}_{14}$, отриманій на дифрактометрі STOE Stadi P. Характер розташування та відносні інтенсивності дифрагованих відбиттів нової тернарної сполуки вказали на можливу реалізацію структурного типу $\text{Pr}_2\text{Ge}_{3,26}\text{Bi}_{0,62}$ або $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,38}\text{Bi}_{0,42}$. Структуру успішно уточнено за моделлю

структурного типу $\text{Pr}_2\text{Ge}_{3,26}\text{Bi}_{0,62}$. У заключних циклах уточнювали 29 параметрів: фактор шкали, три параметри елементарної комірки, параметр відносного зсуву зразка, шість параметрів профілю (функція псевдо-Войт), вісім координат атомів, п'ять ізотропних параметрів зміщення, чотири параметри заповнення позицій та один параметр текстури. Фон визначено поліномною функцією з застосуванням алгоритму фільтрування Фур'є. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразка $\text{La}_{34}\text{Ge}_{52}\text{Bi}_{14}$ зображені на рис. 3.24. Деталі експерименту та кристалографічні характеристики тернарної сполуки $\text{La}_2\text{Ge}_{3,03}\text{Bi}_{0,81}$ приведені у табл. 3.16.

Таблиця 3.16

Деталі експерименту і кристалографічні характеристики сполуки $\text{La}_2\text{Ge}_{3,03}\text{Bi}_{0,81}$
(дифрактометр STOE Stadi P, проміння $\text{Cu } K\alpha_1$)

Фаза	$\text{La}_2\text{Ge}_{3,031(18)}\text{Bi}_{0,812(6)}$
СТ	$\text{Pr}_2\text{Ge}_{3,26}\text{Bi}_{0,62}$
СП	<i>o</i> S36
ПГ	<i>Cmcm</i>
Параметри елементарної комірки: $a, \text{Å}$ $b, \text{Å}$ $c, \text{Å}$	4,2289(3) 31,915(2) 4,4379(3)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	598,96(7)
Кількість формульних одиниць Z	4
Густина $D_x, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	7,441
Параметр текстури G / [напрям]	0,913(3) / [101]
Параметри профілю: U V W	0,306(9) 0,076(5) 0,0193(8)
Параметр змішування η	0,745(7)
Параметри асиметрії: $P1, P2$	0,0714(19), 0,0217(7)
Фактори розбіжності: R_B R_p R_{wp} χ^2	0,0380 0,0408 0,0570 5,73

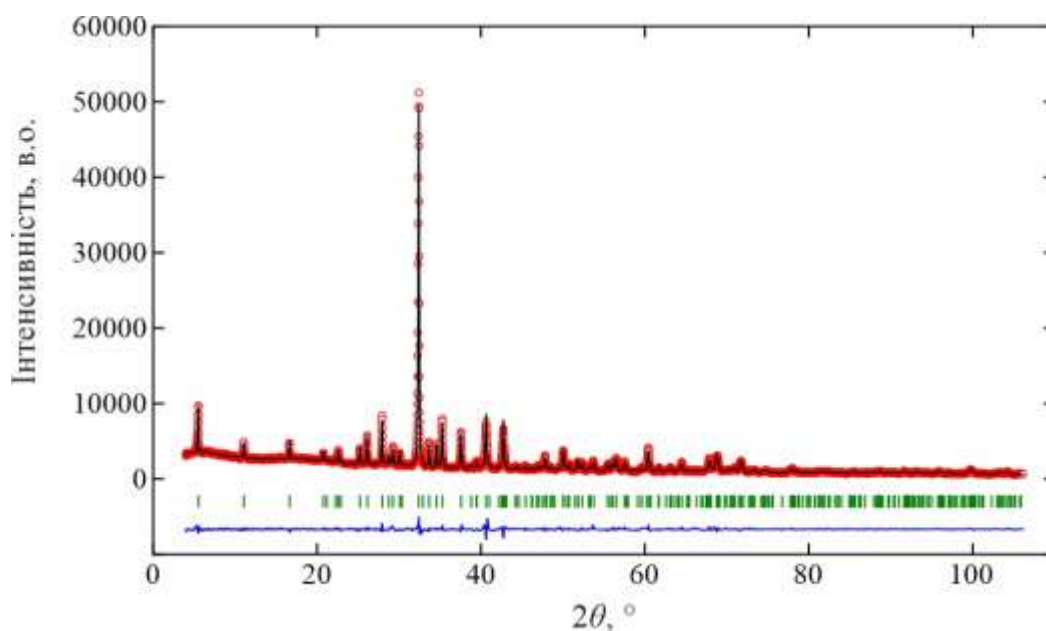


Рис. 3.24. Експериментальна (кружки), розрахована (лінія) та різницева (знизу) дифрактограми зразка $\text{La}_{34}\text{Ge}_{52}\text{Bi}_{14}$ (проміння $\text{Cu } K\alpha_1$). Вертикальні риски вказують на положення відбиттів сполуки $\text{La}_2\text{Ge}_{3,03}\text{Bi}_{0,81}$.

Кристалічна структура тернарної сполуки з уточненим складом $\text{La}_2\text{Ge}_{3,031(18)}\text{Bi}_{0,812(6)}$ належить до ромбічного структурного типу $\text{Pr}_2\text{Ge}_{3,26}\text{Bi}_{0,62}$. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів, а також коефіцієнти заповнення позицій у структурі сполуки $\text{La}_2\text{Ge}_{3,03}\text{Bi}_{0,81}$ приведені у табл. 3.17.

Структура характеризується двома ПСТ, зайнятих атомами La, п'ятьма ПСТ, зайнятих атомами Ge, та однією ПСТ, зайнятою статистичною сумішшю атомів Ge та Bi. Слід зазначити, що всі атоми Bi займають одне положення (ПСТ 4c). Характерною особливістю структури сполуки $\text{La}_2\text{Ge}_{3,03}\text{Bi}_{0,81}$ є позиційне невпорядкування атомів Ge, яке було змодельовано трьома частково зайнятими позиціями: ПСТ 4c (Ge3B), зайнятою на 62 %, ПСТ 4a (Ge3C), зайнятою на 11 %, та розщепленою позицією в ПСТ 8f (Ge3A), зайнятою на 6 %. Уточнене значення віддалі між розщепленими положеннями Ge3A становить 1,26(5) Å. Віддаль від “центрального” положення Ge3B до положень Ge3A та Ge3C становить 0,593(13) та 1,202(4) Å, відповідно. Слід зазначити, що сусідні положення Ge3A, Ge3B та Ge3C не можуть бути одночасно зайнятими, а заповненість положення Ge3A не може перевищувати 50 %. Загальне заповнення положень Ge3A, Ge3B та Ge3C

не може перевищувати суму $2 \text{ КЗП}(\text{Ge3A}) + 1 \text{ КЗП}(\text{Ge3B}) + 1 \text{ КЗП}(\text{Ge3C}) = 1$. Повне заповнення положення Ge3B, або положення Ge3C, або 50 % заповнення положення Ge3A відповідало б формулі сполуки $\text{La}_2(\text{Bi,Ge})\text{Ge}_3$. Присутність 16 % вакансій у положеннях атомів Ge (Ge3B, Ge3A та Ge3C) приводить до складу тернарної сполуки $\text{La}_2(\text{Bi}_{0,812(6)}\text{Ge}_{0,188(6)})\text{Ge}_{2,843(18)}$, і ці вакансії відповідають за часткове зміщення атомів Ge з ідеальних позицій, і як наслідок – за їхнє позиційне неупорядкування. Вміст елементарної комірки та координаційні поліедри атомів у структурі сполуки $\text{La}_2\text{Ge}_{3,03}\text{Bi}_{0,81}$ зображено на рис. 3.25. Значення міжатомних віддалей в межах координаційних многогранників атомів приведено у табл. 3.18.

Таблиця 3.17

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки

$\text{La}_2\text{Ge}_{3,031(18)}\text{Bi}_{0,812(6)}$ (СТ $\text{Pr}_2\text{Ge}_{3,26}\text{Bi}_{0,62}$, СП $oS36$, ПГ $Cmcm$,

$a = 4,2289(3)$, $b = 31,915(2)$, $c = 4,4379(3)$ Å)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{Å}^2$
La1	4c	0	0,44179(8)	1/4	0,76(9)
La2	4c	0	0,83289(10)	1/4	0,71(9)
Ge1	4c	0	0,08973(17)	1/4	0,78(15)
Ge2	4c	0	0,63938(18)	1/4	1,23(17)
Ge3A ¹	8f	0	0,0109(19)	0,1191(18)	1,0
Ge3B ²	4c	0	0,0145(3)	1/4	1,0
Ge3C ³	4a	0	0	0	1,0
M ⁴	4c	0	0,24973(6)	1/4	1,07(8)

Примітки: ¹ КЗП (Ge3A) = 0,058(5); ² КЗП (Ge3B) = 0,619(10);

³ КЗП (Ge3C) = 0,108(9); ⁴ M = 0,188(6)Ge + 0,812(6)Bi.

Склад тернарної сполуки додатково визначено локальним рентгеноспектральним аналізом (скануючою електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU): $\text{La}_{2,0(1)}\text{Ge}_{3,0(2)}\text{Bi}_{0,8(2)}$.

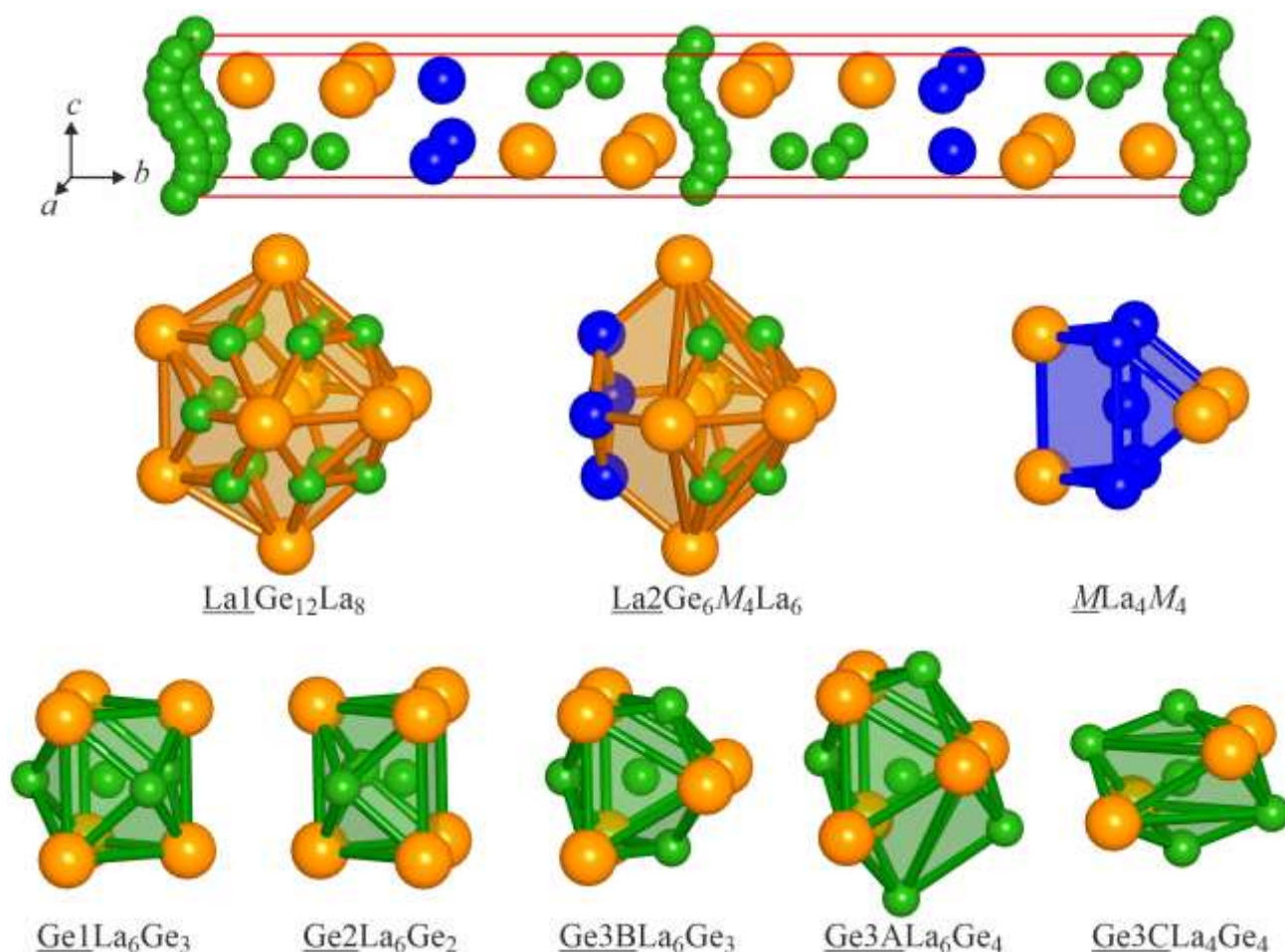


Рис. 3.25. Вміст елементарної комірки і координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $\text{La}_2\text{Ge}_{3,03}\text{Bi}_{0,81}$.

Координаційними поліедрами атомів у положенні La1 є 20-вершинники Франка-Каспера складу $\underline{\text{La1Ge}_{12}\text{La}_8}$, які можна описати як пентагональні призми Ge_{10} з двома додатковими атомами Ge та вісьмома додатковими атомами La навпроти усіх граней. Навколо атомів положення La2 формуються 16-вершинники $\underline{\text{La}_2\text{Ge}_6\text{M}_4\text{La}_6}$ – тетрагональні антипризми Ge_4M_4 з шістьма додатковими атомами Gd та двома атомами Ge. Найближче координаційне оточення статистичної суміші атомів Bi та Ge (M) складається з чотирьох атомів La та чотирьох атомів M, які утворюють *gyrobifastigium* $\underline{\text{MLa}_4\text{M}_4}$, сформований зрощенням через квадратну грань двох тригональних призм складу La_2M_4 з взаємно-перпендикулярними осями. Координаційними поліедрами атомів Ge є тригональні призми складу Gd_6 з двома (для Ge2) або трьома (для Ge1, Ge3B) додатковими атомами Ge навпроти квадратних граней.

Таблиця 3.18

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі сполуки
 $\text{La}_2\text{Ge}_{3,03}\text{V}_{0,81}$ (виділено альтернативні віддалі до положень Ge3A і Ge3C)

Атоми		δ , Å	КЧ
La1	– 2 Ge3B (2 Ge3A, 2 Ge3C)	3,139(7) (3,11(5), 3,025(2))	20
	– 4 Ge1	3,226(2)	
	– 4 Ge3B (2 Ge3A, 2 Ge3C)	3,368(4) (3,07(3), 3,025(2))	
	– 2 Ge2	3,411(5)	
	– 2 La2	4,068(3)	
	– 2 La1	4,229(3)	
	– 2 La1	4,328(3)	
	– 2 La1	4,438(3)	
La2	– 4 Ge2	3,190(2)	16
	– 2 Ge1	3,320(5)	
	– 2 M^a	3,393(3)	
	– 2 M^a	3,446(3)	
	– 2 La1	4,068(3)	
	– 2 La2	4,229(3)	
	– 2 La2	4,438(3)	
M^a	– 4 M^a	3,065(3)	8
	– 2 La2	3,393(3)	
	– 2 La2	3,446(3)	
Ge1	– 1 Ge3B (1 Ge3A, 1 Ge3C)	2,401(11) (2,59(6), 3,071(5))	9
	– 2 Ge2	2,642(5)	
	– 4 La1	3,226(2)	
	– 2 La2	3,320(5)	
Ge2	– 2 Ge1	2,642(5)	8
	– 4 La2	3,190(2)	
	– 2 La1	3,411(5)	
Ge3B	– 1 Ge1	2,401(11)	9
	– 2 Ge3B	2,404(5)	
	– 4 La1	3,139(7)	
	– 2 La1	3,368(4)	
Ge3A	– 1 Ge1	2,59(6)	10
	– 2 La1	3,07(3)	
	– 2 La1	3,11(5)	
	– 1 Ge3A	3,276(18)	
	– 1 Ge3A	3,450(18)	
	– 1 Ge1	3,61(6)	
	– 2 La1	3,82(3)	
Ge3C	– 2 Ge3C	2,219(15)	8
	– 2 Ge1	3,071(5)	
	– 4 La1	3,025(2)	

Поліедри для La1 та Ge1 на рис. 3.25 зображені з атомами Ge3 з положення Ge3B, який є “центральним” серед положень Ge3A, Ge3B та Ge3C, що моделюють позиційне невпорядкування атомів Ge. У табл. 3.18 приведено міжатомні віддалі відповідно до зображених поліедрів, проте також вказані альтернативні віддалі (що включають положення Ge3A або Ge3C замість Ge3B), які виникають через позиційне невпорядкування атомів Ge. Координаційні поліедри атомів Ge3A та Ge3C відрізняються від многогранника атомів Ge у “центральному” положенні Ge3B. Зміщення атомів Ge від центрів тригональних призм до однієї з квадратних граней призводить до утворення деформованих тригональних призм з чотирма додатковими атомами навколо Ge3A, а подальше зміщення атомів Ge призводить до утворення восьмигранників складу La₄Ge₄ навколо Ge3C, які можна описати як сильно деформовані тетрагональні призми.

3.3.2. Сполука Gd₂Ge_{3,84}Sn_{0,92}

Рентгенофазовий аналіз зразка Gd₂₉Ge₅₃Sn₁₈ вказав на присутність у ньому трьох фаз: тернарних сполук Gd₂Ge_{3,84}Sn_{0,92} (основна фаза) і Gd₂Ge_{2,91}Sn_{0,80}, а також Sn. Нова тернарна сполука Gd₂Ge_{3,84}Sn_{0,92} є домінуючою фазою у сплавах системи Gd–Ge–Sn з великим вмістом Ge, її дифракційні відбиття спостерігаються на дифрактограмах зразків з вмістом 25-33,3 ат.% Gd, 40-55 ат.% Ge і 5-25 ат.% Sn.

Положення та інтенсивності дифракційних відбиттів сполуки Gd₂Ge_{3,84}Sn_{0,92} та схожість її дифрактограми до розрахованої дифрактограми тернарної сполуки Nd₂Ge_{3,55}Sn_{1,24} [88] вказали на можливу реалізацію структурного типу Nd₂Ge_{3,55}Sn_{1,24}. Кристалічну структуру сполуки Gd₂Ge_{3,84}Sn_{0,92} уточнено методом Рітвельда за дифрактограмою зразка Gd₂₉Ge₅₃Sn₁₈ [143, 144]. За початкову модель структури було взято координати атомів у структурі сполуки Nd₂Ge_{3,55}Sn_{1,24}. Домішкові фази Gd₂Ge_{2,94}Sn_{0,82} і Sn (5,0 та 4,9 мас.%, відповідно) змодельовано індивідуальними факторами шкали та параметрами елементарної комірки, тоді як параметри профілю були уточнені як однакові для всіх фаз. Для основної фази уточнено такі параметри: фактор шкали, три параметри елементарної комірки,

шість параметрів профілю (функція псевдо-Войта), десять координат атомів, шість ізотропних параметрів зміщення атомів, чотири коефіцієнта заповнення позицій та один параметр текстури. Всього в останніх циклах уточнювали 37 параметрів. Фон визначено за допомогою поліномної функції з застосуванням алгоритму фільтрування Фур'є. Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми зразка $Gd_{29}Ge_{53}Sn_{18}$ зображено на рис. 3.26, а умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури індивідуальних фаз приведено у табл. 3.19.

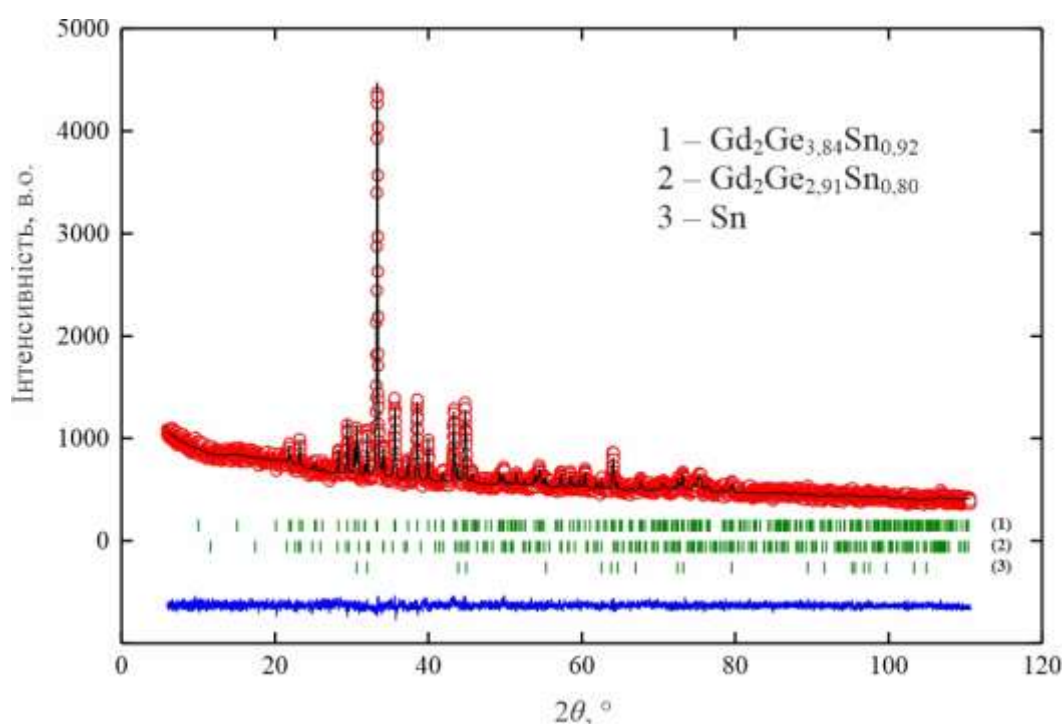


Рис. 3.26. Експериментальна (кружки), розрахована (лінія) та різницева (знизу) дифрактограми зразка $Gd_{29}Ge_{53}Sn_{18}$ (проміння $Cu K\alpha_1$). Вертикальні риски вказують на положення відбиттів індивідуальних фаз.

Хімічний склад нової сполуки було додатково визначено рентгеноспектральним аналізом (див. рис. 3.9а і табл. 3.4).

Кристалічна структура тернарної сполуки $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$ належить до ромбічного структурного типу $Nd_2Ge_{3,55}Sn_{1,24}$. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів для $Gd_2Ge_{3,84(4)}Sn_{0,92(4)}$ (уточнений склад сполуки) приведені у табл. 3.20.

Деталі експерименту і кристалографічні характеристики індивідуальних фаз у зразку $Gd_{29}Ge_{53}Sn_{18}$ (дифрактометр STOE Stadi P, проміння $Cu K\alpha_1$)

Фаза	$Gd_2Ge_{3,84(4)}Sn_{0,92(4)}$	$Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$	Sn
Вміст фази, мас.%	90,1(2)	5,0(2)	4,9(2)
СТ	$Nd_2Ge_{3,55}Sn_{1,24}$	$Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$	Sn
СП	$oS40$	$oS32$	$tI4$
ПГ	$Cmcm$	$Cmcm$	$I4_1/amd$
Параметри елементарної комірки:			
$a, \text{Å}$	4,0434(6)	4,1598(19)	5,8279(10)
$b, \text{Å}$	35,284(6)	30,482(16)	–
$c, \text{Å}$	4,1724(6)	4,0502(19)	3,1799(6)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	595,23(16)	513,5(4)	108,00(3)
Кількість формульних одиниць Z	4	4	4
Густина $D_x, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	7,835	8,085	7,299
Параметр текстури G [напря́м]	0,809(6) / [101]	–	–
Параметри профілю:			
U		0,24(3)	
V		-0,11(3)	
W		0,032(5)	
Параметр змішування η		0,927(15)	
Параметри асиметрії: $P1, P2$		0,003(11), 0,0001(17)	
Фактори розбіжності:			
R_B	0,0819	0,1310	0,0655
R_p		0,0324	
R_{wp}		0,0409	
χ^2		1,02	

Структура сполуки $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$ характеризується двома ПСТ, зайнятими атомами Gd, чотирма ПСТ, зайнятими атомами Ge, та двома ПСТ, зайнятими статистичними сумішами атомів Ge та Sn. Слід зазначити, що склади статистичних сумашей є різними. Особливістю опису структури сполуки $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$ є позиційне невпорядкування атомів Ge, яке було змодельовано за двома розщепленими позиціями $8f$, заповнених на 10 та 28 %, відповідно, замість однієї чотирикратної позиції. Уточнені віддалі між атомами розщеплених позицій

становлять: 1,25(15) Å для Ge1 та 0,55(10) Å для Ge2. Слід зазначити, що заповнення позицій Ge1 та Ge2 не повинно перевищувати 50 %, і, крім того, ці положення не можуть бути зайняті атомами одночасно. Проекцію елементарної комірки сполуки $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$ на площину bc зображено на рис. 3.27.

Таблиця 3.20

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки

$Gd_2Ge_{3,84(4)}Sn_{0,92(4)}$ (СТ $Nd_2Ge_{3,55}Sn_{1,24}$, СП $oS40$, ПГ $Cmcm$,

$a = 4,0434(6)$, $b = 35,284(6)$, $c = 4,1724(6)$ Å)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{Å}^2$
Gd1	4c	0	0,4485(5)	1/4	0,7(2)
Gd2	4c	0	0,8553(2)	1/4	0,8(2)
Ge1 ¹	8f	0	0,012(4)	0,100(8)	1,4
Ge2 ²	8f	0	0,0093(12)	0,184(8)	1,4
Ge3	4c	0	0,0754(4)	1/4	1,4(3)
Ge4	4c	0	0,6230(4)	1/4	1,4(3)
M1 ³	4c	0	0,2130(3)	1/4	1,1(3)
M2 ⁴	4c	0	0,2874(4)	1/4	1,1(3)

Примітки: ¹ КЗП (Ge1) = 0,10(2); ² КЗП (Ge2) = 0,28(2);

³ M1 = 0,39(4)Ge + 0,61(4)Sn; ⁴ M2 = 0,69(4)Ge + 0,31(4)Sn.

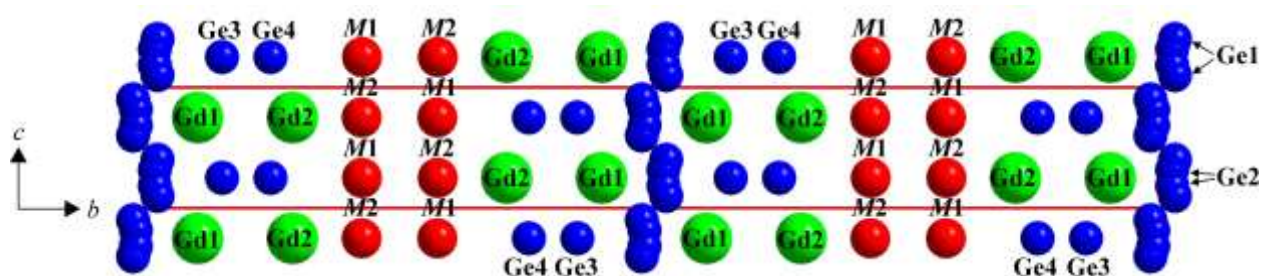


Рис. 3.27. Проекція елементарної комірки сполуки $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$ на площину bc .

Міжатомні віддалі, координаційні числа та поліедри атомів у структурі сполуки $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$ приведено у табл. 3.21.

Таблиця 3.21

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі сполуки
 $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$ (виділено альтернативні віддалі до положень Ge1 і Ge2)

Атоми		δ , Å	КЧ	Поліедр
Gd1	– 2 Ge2 (2 Ge1)	2,96(3) (3,08(10))	20	<u>Gd1</u> Ge ₁₂ Gd ₈
	– 4 Ge2 (4 Ge1)	3,10(2), 3,45(2) (2,86(7) (3,66(5)))		
	– 4 Ge3	3,025(4)		
	– 2 Ge4	3,274(12)		
	– 2 Gd2	3,860(9)		
	– 2 Gd1	4,0434(6)		
	– 2 Gd1	4,1724(6)		
	– 2 Gd1	4,190(9)		
Gd2	– 4 Ge4	3,004(4)	16	<u>Gd2</u> Ge ₆ M ₄ Gd ₆
	– 2 M2	3,135(12)		
	– 2 M1	3,187(10)		
	– 2 Ge3	3,214(12)		
	– 2 Gd1	3,860(9)		
	– 2 Gd2	4,0434(6)		
	– 2 Gd2	4,1724(6)		
Ge1	– 2 Ge1	2,25(8), 1,19(14), 3,44(5)	9	<u>Ge1</u> Ge ₃ Gd ₆
	– 1 Ge3	2,32(14)		
	– 2 Gd1	2,96(3)		
	– 4 Gd1	2,86(7), 3,66(5)		
Ge2	– 2 Ge2	2,187(18), 1,67(2), 2,714(14)	9	<u>Ge2</u> Ge ₃ Gd ₆
	– 1 Ge3	2,35(4)		
	– 2 Gd1	3,08(10)		
	– 4 Gd1	3,10(2), 3,45(2)		
Ge3	– 1 Ge2 (1 Ge1)	2,35(4) (2,32(14))	9	<u>Ge3</u> Ge ₃ Gd ₆
	– 2 Ge4	2,628(13)		
	– 4 Gd1	3,025(4)		
	– 2 Gd2	3,214(12)		
Ge4	– 2 Ge3	2,628(13)	8	<u>Ge4</u> Ge ₂ Gd ₆
	– 4 Gd2	3,004(4)		
	– 2 Gd1	3,274(12)		
M1	– 1 M2	2,625(18)	7	<u>M1</u> M ₅ Gd ₂
	– 4 M2	2,9051(3)		
	– 2 Gd2	3,187(10)		
M2	– 1 M1	2,625(18)	7	<u>M2</u> M ₅ Gd ₂
	– 4 M1	2,9051(3)		
	– 2 Gd2	3,135(12)		

Поліедри навколо атомів Gd1 мають 20 вершин ($\text{Gd}_1\text{Ge}_{12}\text{Gd}_8$) і можуть бути описані як пентагональні призми Ge_{10} з двома додатковими атомами Ge та вісьмома додатковими атомами Gd навпроти усіх граней призми. Навколо атомів Gd2 формуються тетрагональні антипризми складу Ge_4M_4 з шістьма додатковими атомами Gd та двома додатковими атомами Ge (16-вершинники $\text{Gd}_2\text{Ge}_6\text{M}_4\text{Gd}_6$). Координаційними многогранниками атомів Ge є тригональні призми складу Gd_6 з двома (для Ge4) або трьома (для Ge1, Ge2 та Ge3) додатковими атомами Ge навпроти квадратних граней. Атоми найближчого координаційного оточення статистичних сумішей атомів Ge та Sn (M_1 та M_2) також утворюють тригональні призми, але з атомів Gd та p -елементів ($M_4\text{Gd}_2$), з одним додатковим атомом, що центрує квадратну грань. Поліедри навколо положень Ge1 та Ge2, а також Gd1 та Ge3 деформовані у зв'язку з позиційним зміщенням атомів Ge, змодельованим розщепленими позиціями Ge1 та Ge2.

3.3.3. Сполука $\text{GdGe}_{0,85-0,75}\text{Sn}_{1,15-1,25}$

В результаті рентгенофазового, рентгеноструктурного та локального енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізів сплавів на ізоконцентраті 33,3 ат.% Gd системи Gd–Ge–Sn [135, 145] встановлено, що заміна атомів Sn на атоми Ge у бінарному стані GdSn_2 (СТ ZrSi_2 , СП $o\text{Si}_2$, ПГ $Cmcm$, $a = 4,4283(5)$, $b = 16,412(2)$, $c = 4,3221(5)$ Å) приводить до утворення твердого розчину заміщення $\text{GdGe}_{0-0,15}\text{Sn}_{2-1,85}$ (0-5 ат.% Ge). Збільшення вмісту Ge супроводжується зменшенням параметрів елементарної комірки ($a = 4,4023(6)$, $b = 16,399(3)$, $c = 4,2795(6)$ Å для $\text{GdGe}_{0,15}\text{Sn}_{1,85}$). Подальше збільшення вмісту Ge приводить до утворення двофазної області, де твердий розчин перебуває у рівновазі з тернарною сполукою $\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}$ з структурою типу $\text{ScCo}_{0,25}\text{Si}_{1,75}$.

У результаті рентгенофазового аналізу сплавів встановлено, що тернарна сполука має область гомогенності $\text{GdGe}_{0,85-0,75}\text{Sn}_{1,15-1,25}$ при 600°C. Слід зазначити, що структурний тип $\text{ScCo}_{0,25}\text{Si}_{1,75}$ є тернарною похідною заміщення структурного типу ZrSi_2 , з селективним заміщенням атомів в одній позиції, і, відповідно, не

можна виключати можливості існування протяжної області гомогенності від бінарної до тернарної фази при вищих температурах.

Параметри кристалічної структури тернарної сполуки уточнено методом Рітвельда для двох граничних складів її області гомогенності за дифрактограмами сплавів $Gd_{33,3}Ge_{28,7}Sn_{38}$ і $Gd_{33,3}Ge_{22}Sn_{44,7}$, отриманих на дифрактометрі ДРОН-2.0М. Експериментальні, розраховані та різницеві дифрактограми зразків $Gd_{33,3}Ge_{28,7}Sn_{38}$ і $Gd_{33,3}Ge_{22}Sn_{44,7}$ зображено на рис. 3.28.

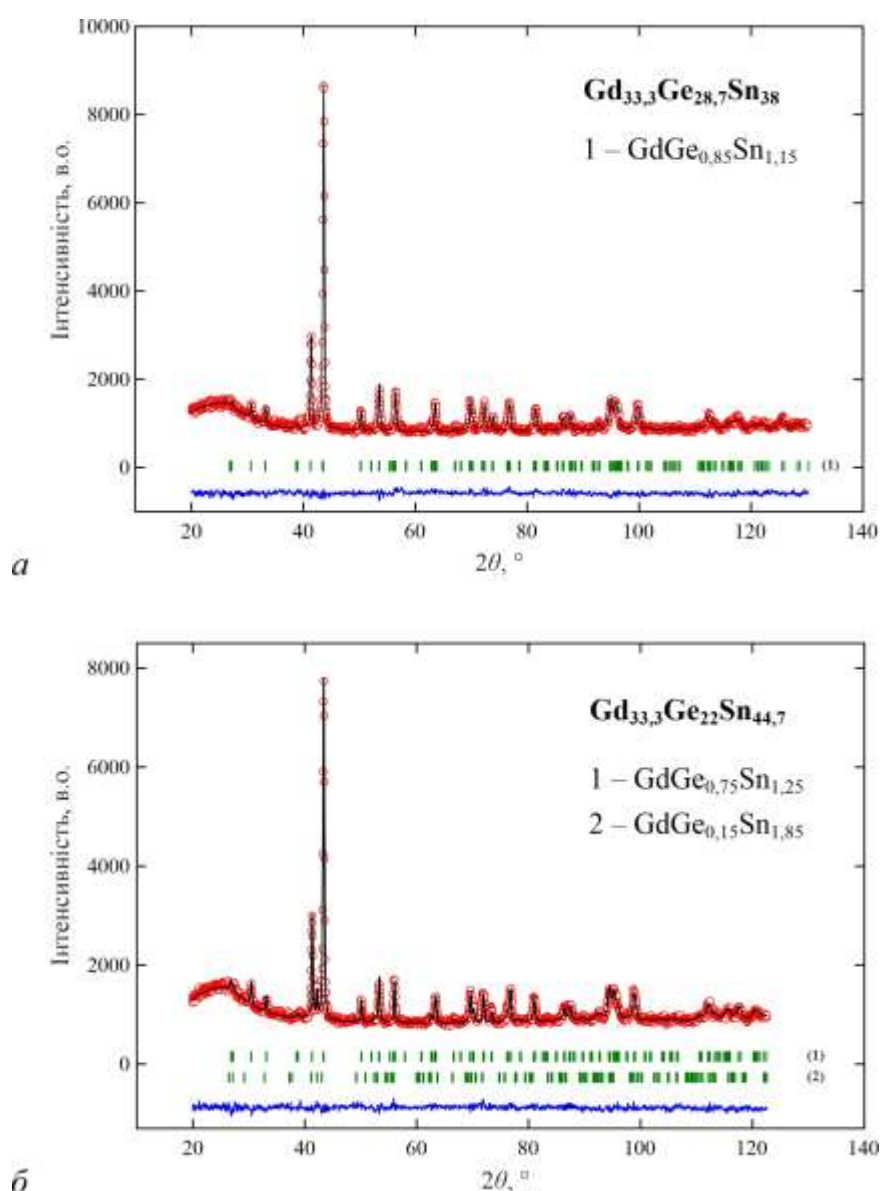


Рис. 3.28. Експериментальні (кружки), розраховані (лінії) та різницеві (знизу) дифрактограми зразків $Gd_{33,3}Ge_{28,7}Sn_{38}$ (а) і $Gd_{33,3}Ge_{22}Sn_{44,7}$ (б) (проміння Fe $K\alpha$).

Вертикальні риски вказують на положення відбиттів індивідуальних фаз.

Зразок $Gd_{33,3}Ge_{28,7}Sn_{38}$ містив одну фазу, яка відповідає багатому на Ge граничному складу області гомогенності тернарної сполуки $GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25}$. Зразок $Gd_{33,3}Ge_{22}Sn_{44,7}$ містив дві фази, одна з яких відповідає багатому на Sn граничному складу області гомогенності тернарної сполуки $GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25}$ (95(1) мас.%), а друга – граничному складу твердого розчину заміщення $GdGe_{0-0,15}Sn_{2-1,85}$ (5(1) мас.%) на основі на бінарної сполуки $GdSn_2$. Граничні склади додатково підтверджено результатами локального енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізу. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів для граничних складів області гомогенності тернарної сполуки $GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25}$ приведено у табл. 3.22.

Таблиця 3.22

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки

$GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25}$ (СТ $ScCo_{0,25}Si_{1,75}$, СП $oS12$, ПГ $Cmcm$)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{\AA}^2$
$GdGe_{0,85(4)}Sn_{1,15(4)}$: $a = 4,3035(4)$, $b = 16,4433(14)$, $c = 4,0961(4)$ \AA; $R_B = 0,0641$, $R_p = 0,0346$, $R_{wp} = 0,0444$, $\chi^2 = 1,06$; склад фази з EDX – $GdGe_{0,86(5)}Sn_{1,14(5)}$					
Gd	$4c$	0	0,4033(3)	1/4	0,51(5)
$M (0,85(4)Ge + 0,15(4)Sn)$	$4c$	0	0,0546(3)	1/4	1,11(6)
Sn	$4c$	0	0,7544(3)	1/4	1,03(11)
$GdGe_{0,75(7)}Sn_{1,25(7)}$: $a = 4,3206(4)$, $b = 16,4824(15)$, $c = 4,1270(4)$ \AA; $R_B = 0,0860$, $R_p = 0,0393$, $R_{wp} = 0,0527$, $\chi^2 = 1,98$; склад фази з EDX – $GdGe_{0,77(5)}Sn_{1,23(5)}$					
Gd	$4c$	0	0,4078(4)	1/4	0,36(16)
$M (0,75(7)Ge + 0,25(7)Sn)$	$4c$	0	0,0506(5)	1/4	1,2(4)
Sn	$4c$	0	0,7491(4)	1/4	1,13(18)

Структура тернарної сполуки $GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25}$ характеризується частковим неупорядкуванням атомів p -елементів, Ge та Sn, а також трьома кристалографічно незалежними ПСТ $4c$: одна позиція зайнята атомами Gd, одна – атомами Sn, і одна – статистичною сумішшю атомів Ge та Sn. Вміст

елементарної комірки та координаційні многогранники атомів у структурі $\text{GdGe}_{0,85}\text{Sn}_{1,15}$ зображено на рис. 3.29. Навколо атомів Gd утворюються 16-вершинники $\underline{\text{GdM}_6\text{Sn}_4\text{Gd}_6}$, які можна розглядати як тетрагональну антипризму складу $M_4\text{Sn}_4$ з вісьмома додатковими атомами – шістьма атомами Gd та двома атомами статистичної суміші M . Положення M , зайняте статистичною сумішшю атомів Ge та Sn у співвідношенні 0,85:0,15, оточене тригональною призмою складу Gd_6 з двома додатковими атомами M навпроти квадратних граней. Найближче координаційне оточення атомів Sn складається з чотирьох атомів Gd та чотирьох атомів Sn, які формують поліедр $\underline{\text{SnGd}_4\text{Sn}_4}$, відомий як *gyrobifastigium*, утворений зрощенням двох тригональних призм через квадратну грань під кутом 90° .

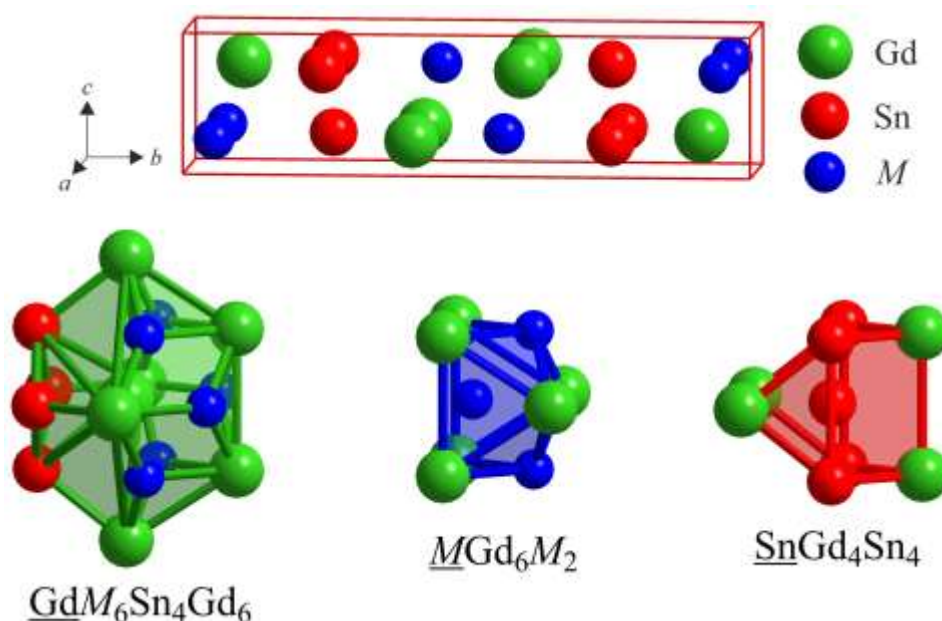


Рис. 3.29. Вміст елементарної комірки та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $\text{GdGe}_{0,85}\text{Sn}_{1,15}$.

Значення найкоротших міжатомних віддалей у структурі сполуки $\text{GdGe}_{0,85-0,75}\text{Sn}_{1,15-1,25}$ корелюють з сумами атомних і металічних радіусів компонентів. Найкоротша міжатомна віддаль між положеннями M та Sn становить $3,749(6)$ Å для $\text{GdGe}_{0,85}\text{Sn}_{1,15}$ і $3,893(9)$ Å для $\text{GdGe}_{0,75}\text{Sn}_{1,25}$.

3.3.4. Сполука $Gd_6Ge_4.3Sb_{11.7}$

У системі Gd–Ge–Sb при 600°C і великому вмісті стибію існує тернарна сполука $Gd_6Ge_4.3Sb_{11.7}$. Її кристалічну структуру уточнено методом Рітвельда за дифрактограмою зразка $Gd_{27.3}Ge_{19.5}Sb_{53.2}$, отриманою при кімнатній температурі на дифрактометрі STOE Stadi P. Згідно з локальним енергодисперсійним рентгеноспектральним аналізом, зразок містив три фази – тернарну сполуку $Gd_6Ge_4.3Sb_{11.7}$, бінарний антимонід GdSb і просту речовину Ge (див. рис. 3.19a і табл. 3.9). За початкову модель для уточнення параметрів структури тернарної сполуки використано координати атомів, повідомлені у праці [110]. Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми зразка $Gd_{27.3}Ge_{19.5}Sb_{53.2}$ зображено на рис. 3.30.

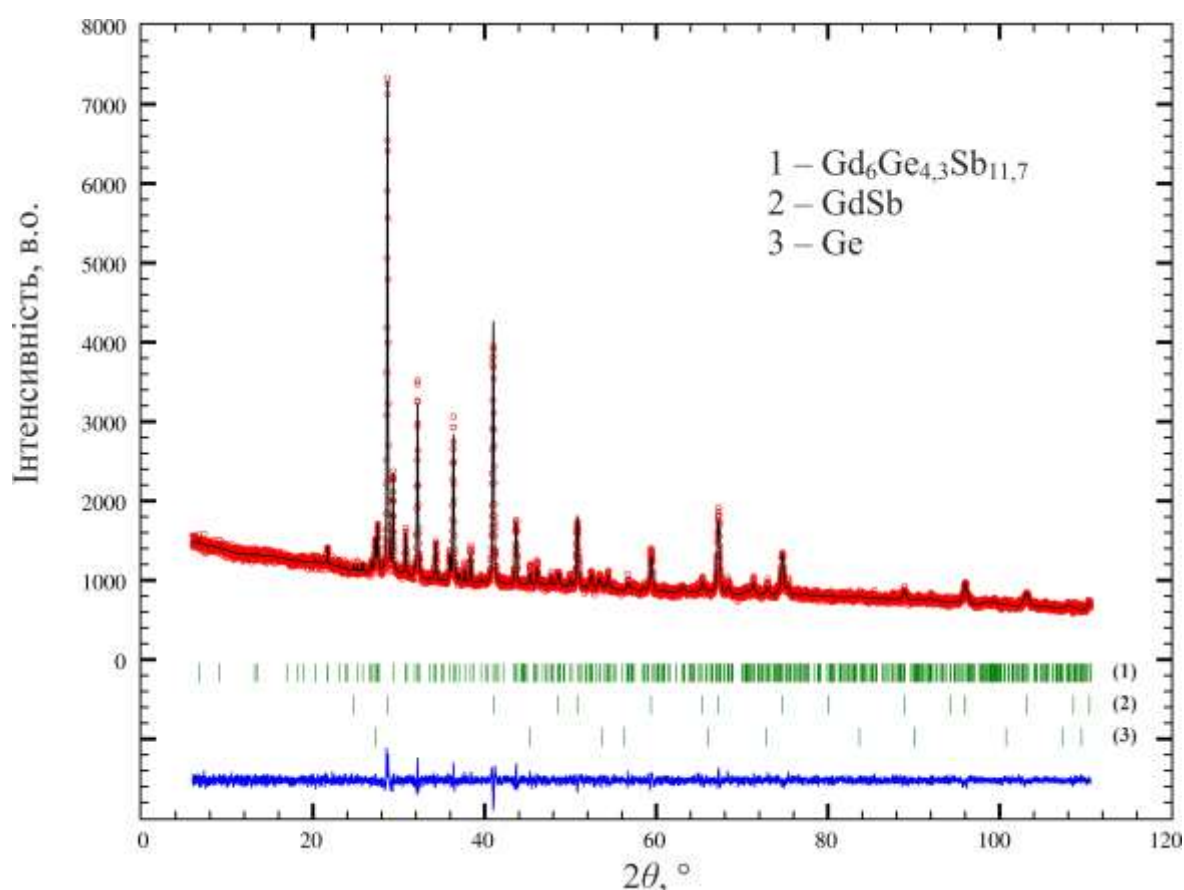


Рис. 3.30. Експериментальна (кружки), розрахована (лінія) та різницєва (знизу) дифрактограма зразка $Gd_{27.3}Ge_{19.5}Sb_{53.2}$ (проміння $Cu\ K\alpha_1$). Вертикальні риски вказують на положення відбиттів індивідуальних фаз.

Кристалічна структура тернарної сполуки $Gd_6Ge_{4,3}Sb_{11,7}$ належить до власного структурного типу. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки приведено у табл. 3.23, вміст елементарної комірки зображено на рис. 3.31.

Таблиця 3.23

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $Gd_6Ge_{4,3}Sb_{11,7}$ (СТ $Gd_6Ge_{4,3}Sb_{11,7}$, СП $oI46$, ПГ $Immm$,
 $a = 4,1420(4)$, $b = 10,4411(9)$, $c = 26,228(2)$ Å)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{Å}^2$
Gd1	$8l$	0	0,1924(12)	0,0954(4)	0,53(5)
Gd2	$4i$	0	0	0,2349(6)	
Ge ¹	$4h$	0	0,024(6)	1/2	1,02(12)
M^2	$8l$	0	0,1215(17)	0,3555(7)	0,95(12)
Sb1	$8l$	0	0,3033(15)	0,2117(6)	0,82(10)
Sb2	$4j$	1/2	0	0,1459(7)	
Sb3	$4j$	1/2	0	0,4310(7)	
Sb4	$4h$	0	0,2816(15)	1/2	
Sb5	$2a$	0	0	0	

Примітки: ¹ КЗП (Ge) = 0,5; ² $M = 0,83(4)Ge + 0,17(4)Sb$.

Ромбічна елементарна комірка вміщує 44 атоми, які розташовуються в дев'яти правильних системах точок. Особливістю опису структури є позиційне неупорядкування атомів германію, описане розщепленням позиції – замість двократної позиції для атома Ge використано чотирикратну позицію з коефіцієнтом заповнення 50 %. Крім цього, у структурі спостерігається часткове неупорядкування атомів p -елементів – утворення статистичної суміші атомів Ge і Sb в одному положенні. Результати уточнення параметрів структури сполуки $Gd_6Ge_{4,3}Sb_{11,7}$ узгоджуються з приведеними у літературі [110].

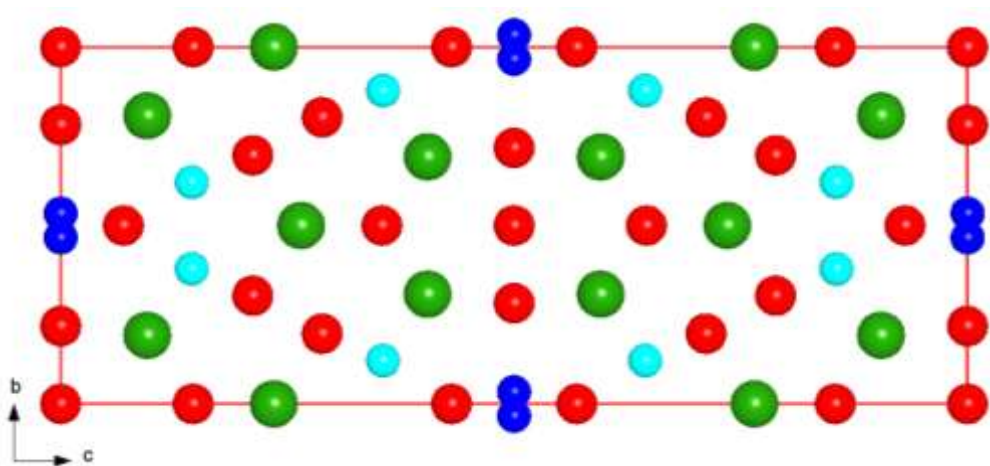


Рис. 3.31. Проекція елементарної комірки сполуки $Gd_6Ge_{4,3}Sb_{11,7}$ (зелені кулі – атоми Gd, сині кулі – атоми Ge, червоні кулі – атоми Sb, блакитні кулі – статистичні суміші атомів Ge і Sb).

3.3.5. Сполуки $Gd_5(M_{1-x}Sb_x)_4$ ($M = Si, Ge$)

У системі Gd–Si–Sb при $600^\circ C$ встановлено існування двох тернарних сполук змінного складу на ізоконцентраті 55,6 ат.% Gd: $Gd_5Si_{2,8-2,3}Sb_{1,2-1,7}$ і $Gd_5Si_{1,7-1,0}Sb_{2,3-3,0}$, склади яких узгоджуються з результатами праць [106, 107]. Параметри їхніх кристалічних структур уточнено методом Рітвельда за дифрактограмою двофазного зразка складу $Gd_{55,5}Si_{22}Sb_{22,5}$, що містив обидві тернарні фази (рис. 3.32, табл. 3.24), підтверджуючи двофазну рівновагу між ними. Таким чином, кристалічну структуру уточнено для граничних складів областей гомогенності тернарних сполук – $Gd_5Si_{2,3}Sb_{1,7}$ (СТ Sm_5Ge_4 , СП $oP36$, ПГ $Pnma$, $a = 7,863(4)$, $b = 15,070(9)$, $c = 7,894(4)$ Å) і $Gd_5Si_{1,7}Sb_{2,3}$ (СТ Eu_5As_4 , СП $oS36$, ПГ $Cmce$, $a = 15,205(8)$, $b = 7,913(5)$, $c = 7,959(4)$ Å). Структури обох сполук характеризуються частково невпорядкованим розміщенням атомів p -елементів (табл. 3.25). Повне впорядкування атомів у структурі сполуки $Gd_5Si_{1,7-1,0}Sb_{2,3-3,0}$ привело б до реалізації тернарної надструктури $Tm_5Si_2Sb_2$ (СП $oS36$, ПГ $Cmce$) [102], а впорядкування атомів у структурі сполуки $Gd_5Si_{2,8-2,3}Sb_{1,2-1,7}$ – до реалізації тернарного структурного типу Ho_5GaSb_3 (СП $oP36$, ПГ $Pnma$) [146]. Слід зазначити, що склади $Gd_5Si_2Sb_2$ і Gd_5SiSb_3 не входять до областей гомогенності відповідних тернарних фаз при $600^\circ C$.

Кристалічні структури тернарних сполук $Gd_5Si_{2,8-2,3}Sb_{1,2-1,7}$ і $Gd_5Si_{1,7-1,0}Sb_{2,3-3,0}$ належать до близькоспоріднених структурних типів Sm_5Ge_4 і Eu_5As_4 , які мають ромбічну симетрію і подібні параметри елементарних комірок. Структура типу Sm_5Ge_4 є деформованим варіантом СТ Eu_5As_4 і формується шляхом зміщення положень частини атомів, в результаті чого комірка з гранецентрованої стає примітивною. Вміст елементарних комірок (36 атомів у шести чи чотирьох правильних системах точок) і координаційні многогранники атомів у структурах тернарних сполук $Gd_5Si_{2,3}Sb_{1,7}$ та $Gd_5Si_{1,7}Sb_{2,3}$ зображено на рис. 3.33 і 3.34, відповідно. Структура сполуки $Gd_5Si_{2,3}Sb_{1,7}$ характеризується трьома ПСТ, зайнятими атомами Gd та частковим невпорядкуванням атомів *p*-елементів у трьох інших ПСТ: дві позиції *4c* зайняті атомами Si, тоді як позиція *8d* – статистичною сумішшю атомів Si і Sb. Структура сполуки $Gd_5Si_{2,3}Sb_{1,7}$ характеризується трьома ПСТ, зайнятими атомами Gd та частковим невпорядкуванням атомів *p*-елементів у трьох інших ПСТ: дві позиції *4c* зайняті атомами Si, тоді як позиція *8d* – статистичною сумішшю атомів Si і Sb.

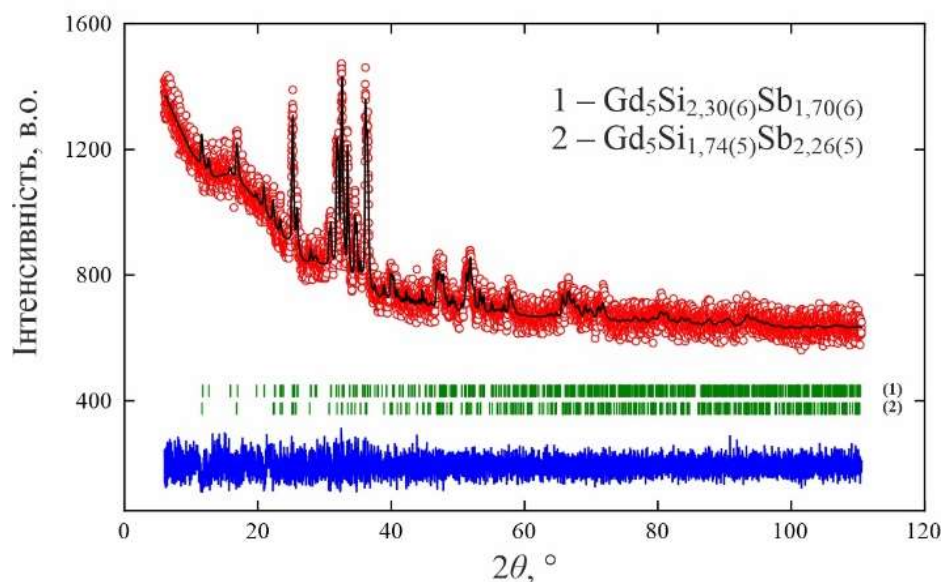


Рис. 3.32. Експериментальна (кружки), розрахована (лінія) та різницева (знизу) дифрактограма зразка $Gd_{55,5}Si_{22}Sb_{22,5}$ (проміння $Cu K\alpha_1$). Вертикальні риски вказують на положення відбиттів індивідуальних фаз.

Деталі експерименту і кристалографічні характеристики індивідуальних фаз у зразку $Gd_{55,5}Si_{22}Sb_{22,5}$ (дифрактометр STOE Stadi P, проміння $Cu K\alpha_1$)

Фаза	$Gd_5Si_{2,30(6)}Sb_{1,70(6)}$	$Gd_5Si_{1,74(5)}Sb_{2,26(5)}$
Вміст фази, мас. %	52(2)	48(2)
СТ	Sm_5Ge_4	Eu_5As_4
СП	$oP36$	$oS36$
ПГ	$Pnma$	$Cmce$
Параметри елементарної комірки:		
$a, \text{Å}$	7,863(4)	15,205(8)
$b, \text{Å}$	15,070(9)	7,913(5)
$c, \text{Å}$	7,894(4)	7,959(4)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	935,4(9)	957,7(9)
Кількість формульних одиниць Z	4	4
Густина $D_x, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	7,514	7,703
Параметр текстури G [напря́м]	0,85(3) [101]	0,91(3) [011]
Параметри профілю:	U	0,054(6)
	V	0,043(7)
	W	0,013(3)
Параметр змішування η		0,77(2)
Параметри асиметрії:	$P1$	0,049(13)
	$P2$	0,034(5)
Фактори розбіжності:	R_B	0,076
	R_p	0,0387
	R_{wp}	0,0462
	χ^2	1,04
		0,071

Поліедри навколо атомів в обох структурах є подібними: атоми Gd оточені 14- та 17-вершинниками Франка-Каспера, атоми Si чи положення статистичних сумішей атомів з переважаючим вмістом Si – тригональними призмами з трьома додатковими атомами, а положення статистичних сумішей атомів з переважаючим вмістом Sb – пентагональними дипірамідами.

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів і коефіцієнти заповнення позицій у структурах фаз $Gd_5Si_{2,3}Sb_{1,7}$ та $Gd_5Si_{1,7}Sb_{2,3}$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{iso}, \text{Å}^2$
$Gd_5Si_{2,30(6)}Sb_{1,70(6)}$, СТ Sm_5Ge_4 , СП $oP36$, ПГ $Pnma$, $a = 7,863(4)$, $b = 15,070(9)$, $c = 7,894(4) \text{ Å}$, $M = 0,15(3)Si + 0,85(3)Sb$					
Gd1	8d	0,0610(6)	0,1156(4)	0,6774(6)	0,61(5)
Gd2	8d	0,4038(6)	0,1226(4)	0,3331(6)	0,61(5)
Gd3	4c	0,2330(5)	1/4	-0,0023(5)	0,61(5)
M	8d	0,239(2)	0,0429(9)	0,012(2)	0,85(9)
Si1	4c	0,107(3)	1/4	0,378(2)	1,0(2)
Si2	4c	0,359(3)	1/4	0,628(3)	1,1(2)
$Gd_5Si_{1,74(5)}Sb_{2,26(5)}$, СТ Eu_5As_4 , СП $oS36$, ПГ $Cmce$, $a = 15,205(8)$, $b = 7,913(5)$, $c = 7,959(4) \text{ Å}$, $M1 = 0,80(3)Si + 0,20(3)Sb$; $M2 = 0,07(4)Si + 0,93(4)Sb$					
Gd1	16g	0,1315(4)	0,3320(6)	0,1674(6)	0,56(6)
Gd2	4a	0	0	0	0,56(6)
$M1$	8f	0	0,134(2)	0,368(2)	1,1(3)
$M2$	8d	0,2031(7)	0	0	1,0(2)

Значення міжатомних віддалей в межах координаційних многогранників атомів для $Gd_5Si_{2,3}Sb_{1,7}$ і $Gd_5Si_{1,7}Sb_{2,3}$ ($\delta_{Gd-Gd} = 3,489(6)$ - $4,217(7) \text{ Å}$ і $3,56(5)$ - $4,186(7) \text{ Å}$, $\delta_{Gd-Si(M)} = 2,997(18)$ - $3,134(13) \text{ Å}$ і $3,081(16)$ - $3,129(13) \text{ Å}$, $\delta_{Gd-Sb(M)} = 3,078(15)$ - $4,157(16) \text{ Å}$ і $3,140(6)$ - $3,156(6) \text{ Å}$, $\delta_{Si(M)-Si(M)} = 2,80(3) \text{ Å}$ і $2,98(2) \text{ Å}$, $\delta_{Sb(M)-Sb(M)} = 3,80(2)$ - $4,157(2) \text{ Å}$ і $4,206(6)$ - $4,227(5) \text{ Å}$) відповідають сумам відповідних атомних і металічних радіусів компонентів, що вказує на домінування металічного типу зв'язку.

У системі Gd–Ge–Sb при 600°C на ізоконцентраті 55,6 ат.% Gd існує тернарна сполука змінного складу $Gd_5Ge_{1,8-0,9}Sb_{2,2-3,1}$. Параметри її кристалічної структури визначено для складу $Gd_5Ge_{0,90(12)}Sb_{3,10(12)}$ методом Рітвельда за дифрактограмою зразка $Gd_{55,5}Ge_{11,1}Sb_{33,4}$ (рис. 3.35), отриманою на дифрактометрі STOE Stadi P.

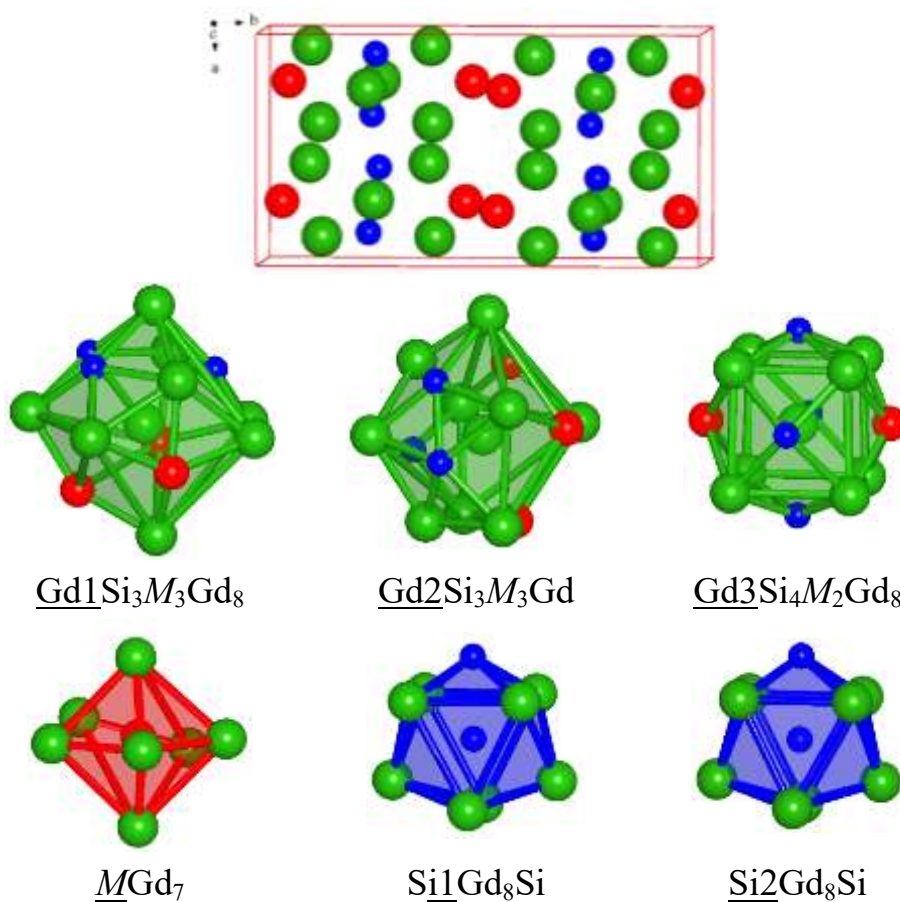


Рис. 3.33. Вміст елементарної комірки та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $\text{Gd}_5\text{Si}_{2,3}\text{Sb}_{1,7}$ (зелені кулі – атоми Gd, сині кулі – атоми Si, червоні кулі – статистичні суміші атомів Si і Sb).

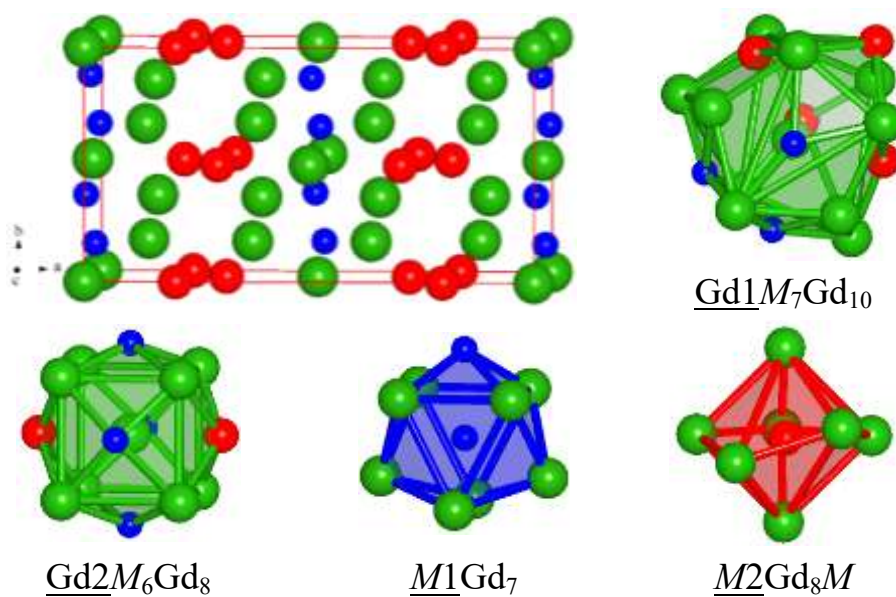


Рис. 3.34. Вміст елементарної комірки та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $\text{Gd}_5\text{Si}_{1,7}\text{Sb}_{2,3}$ (зелені кулі – атоми Gd, сині і червоні кулі – статистичні суміші атомів Si і Sb).

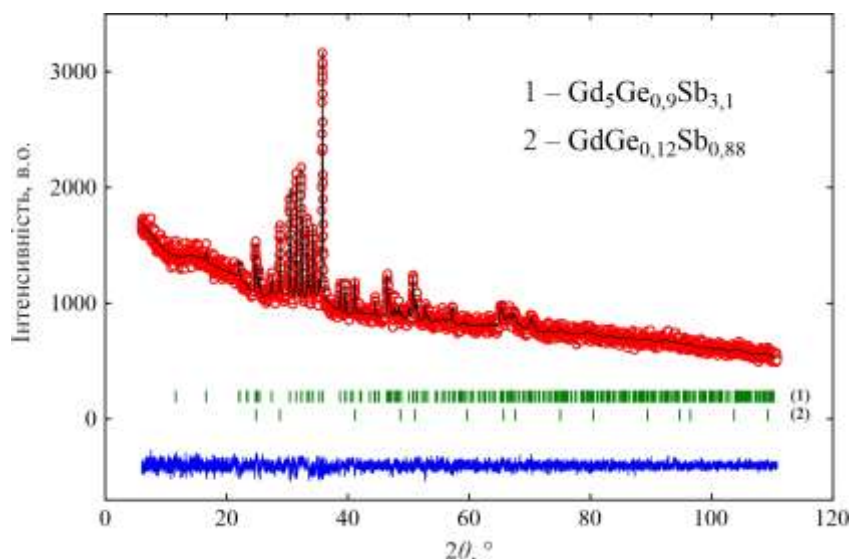


Рис. 3.35. Експериментальна (кружки), розрахована (лінія) та різницева (знизу) дифрактограма зразка $Gd_{55,5}Ge_{11,1}Sb_{33,4}$ (проміння $Cu\ K\alpha_1$). Вертикальні риски вказують на положення відбиттів індивідуальних фаз.

Сплав $Gd_{55,5}Ge_{11,1}Sb_{33,4}$ містив дві фази: багатий на Sb граничний склад тернарної сполуки $Gd_5Ge_{1,8-0,9}Sb_{2,2-3,1} - Gd_5Ge_{0,9}Sb_{3,1}$ і граничний склад твердого розчину заміщення на основі бінарної солуки $GdSb - GdGe_{0,12}Sb_{0,88}$. Деталі експерименту і кристалографічні характеристики індивідуальних фаз у зразку $Gd_{55,5}Ge_{11,1}Sb_{33,4}$ приведені у табл. 3.26.

Кристалічна структура тернарної сполуки $Gd_5Ge_{1,8-0,9}Sb_{2,2-3,1}$ належить до структурного типу Eu_5As_4 . Координати атомів, параметри їхнього ізотропного зміщення та коефіцієнти заповнення позицій для $Gd_5Ge_{0,90(12)}Sb_{3,10(12)}$ приведені у табл. 3.27. При багатому на Sb складі області гомогенності тернарної сполуки $Gd_5Ge_{1,8-0,9}Sb_{2,2-3,1}$ ПСТ $8f$ зайнята статистичною сумішшю атомів Ge та Sb, тоді як ПСТ $8d$ – атомами Sb. Повне впорядкування атомів Ge та Sb (структурний тип $Tm_5Si_2Sb_2$) можливе при складі $Gd_5Ge_2Sb_2$, який не входить до області гомогенності сполуки $Gd_5Ge_{1,8-0,9}Sb_{2,2-3,1}$ при $600^\circ C$. Визначені параметри структури для складу $Gd_5Ge_{1,84}Sb_{2,16}$ [116] засвідчують утворення статистичних сумішей атомів Ge і Sb в обох ПСТ $8f$ та $8d$, однак з переважаючим вмістом атомів Ge у позиції $8f$ ($0,80Ge + 0,20Sb$) та переважаючим вмістом атомів Sb у позиції $8d$ ($0,12Ge + 0,88Sb$).

Склад тернарної фази $Gd_{5,02(3)}Ge_{0,92(4)}Sb_{3,08(4)}$, визначений енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (див. рис. 3.19d, табл. 3.9), узгоджується зі складом, отриманим з уточнення параметрів структури методом Рітвельда.

Таблиця 3.26

Деталі експерименту і кристалографічні характеристики індивідуальних фаз у зразку $Gd_{55,5}Ge_{11,1}Sb_{33,4}$ (дифрактометр STOE Stadi P, проміння Cu $K\alpha_1$)

Фаза	$Gd_5Ge_{0,90(12)}Sb_{3,10(12)}$	$GdGe_{0,12}Sb_{0,88}$
Вміст фази, мас.%	92,5(9)	7,5(2)
СТ	Eu_5As_4	NaCl
СП	$oS36$	$cF8$
ПГ	$Cmce$	$Fm-3m$
Параметри елементарної комірки:		
$a, \text{Å}$	15,241(7)	6,1952(3)
$b, \text{Å}$	8,025(3)	–
$c, \text{Å}$	8,039(3)	–
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	938,3(7)	237,77(3)
Кількість формульних одиниць Z	4	
Густина $D_x, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	8,539	7,632
Параметр текстури $G / [\text{напрям}]$	0,785(5) / [011]	–
Параметри профілю:		
U	0,553(19)	
V	0,143(18)	
W	0,059(11)	
Параметр змішування η	0,670(14)	
Параметри асиметрії:	$P1, P2$	0,066(17), 0,018(3)
Фактори розбіжності:	R_B	0,0822
	R_p	0,0292
	R_{wp}	0,0377
	χ^2	1,22

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів і коефіцієнти заповнення позицій у структурі сполуки $Gd_5Si_{1,74(5)}Sb_{2,26(5)}$ (СТ Eu_5As_4 , СП $oS36$, ПГ $Cmce$,
 $a = 15,241(7)$, $b = 8,025(3)$, $c = 8,039(3)$ Å)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{i30}, \text{Å}^2$
Gd1	16g	0,1320(3)	0,3315(6)	0,1621(6)	0,64(6)
Gd2	4a	0	0	0	0,56(6)
M^1	8f	0	0,138(2)	0,3713(19)	1,0(3)
Sb	8d	0,2058(5)	0	0	0,8(2)

Примітка: $M^1 = 0,45(6)Ge + 0,55(6)Sb$.

3.3.6. Сполука $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$

У системі Gd–Si–Sn при 600°C в області, багатій на Gd встановлено існування сполуки постійного складу $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$. Параметри її кристалічної структури уточнено методом Рітвельда за дифрактограмою однофазного зразка $Gd_{58}Si_7Sb_{35}$, отриманою на дифрактометрі ДРОН-2.0М. Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми зразка $Gd_{58}Si_7Sn_{35}$ зображено на рис. 3.36. Деталі експерименту і кристалографічні характеристики тернарної сполуки $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ приведено у табл. 3.28.

Кристалічна структура тернарної сполуки $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ належить до структурного типу Hf_5CuSn_3 , що є тернарною впорядкованою похідною до структурного типу Ti_5Ga_4 , який є похідною включення атомів до структурного типу Mn_5Si_3 . У структурі тернарної сполуки атоми Gd та Sn розташовані як у типі Mn_5Si_3 , а атоми Sn займають положення в початку координат гексагональної комірки (ПСТ $2b$), центруючи октаедричні пустоти, сформовані атомами Gd. Це положення зайняте атомами Si лише на 62%. Структура сполуки $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ характеризується впорядкованим розташуванням атомів Gd, Si і Sn у чотирьох ПСТ просторової групи $P6_3/mcm$. Координати та параметри зміщення атомів у структурі сполуки $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ приведено у табл. 3.29.

Деталі експерименту і кристалографічні характеристики сполуки $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$
(дифрактометр ДРОН-2.0М, проміння Fe $K\alpha$)

Фаза	$Gd_5Si_{0,62}Sn_3$
СТ	Hf_5CuSn_3
СП	$hP36$
ПГ	$P6_3/mcm$
Параметри елементарної комірки: $a, \text{Å}$ $c, \text{Å}$	9,0672(8) 6,5773(5)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	468,31(7)
Кількість формульних одиниць Z	4
Густина $D_x, \text{г см}^{-3}$	8,005
Параметр текстури $G / [\text{напрям}]$	0,952 / [110]
Параметри профілю: U, V, W	0,297(8), 0,285(9), 0,116(2)
Параметр змішування η	0,631(5)
Параметри асиметрії: $P1, P2$	0,204(5), 0,0214(5)
Фактори розбіжності: R_B, R_p, R_{wp}, χ^2	0,04220, 0491, 0,0524, 0,831

Вміст елементарної комірки та координаційні поліедри атомів у структурі сполуки $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ зображено на рис. 3.37. Атоми Gd координовані 11 і 14 атомами, що утворюють многогранники $\underline{Gd1}Si_2Sn_5Gd_4$ і $\underline{Gd2}Sn_6Gd_8$, відповідно. $\underline{Gd1}Si_2Sn_5Gd_4$ можна представити у вигляді деформованої пентагональної дипіраміди складу Sn_5Si_2 з чотирма додатковими атомами Gd, або у вигляді тришаркової тригональної призми складу Sn_5Gd_4 з двома додатковими атомами Si. Псевдо Франк-Касперівський многогранник $\underline{Gd2}Sn_6Gd_8$ можна представити у вигляді деформованої гексагональної призми складу Sn_6Gd_6 з двома додатковими атомами Gd навпроти шестикутних граней. Навколо атомів Si формуються 14-вершинники Франка-Каспера $\underline{Si}Sn_6Si_2Gd_6$, які можна описати як ромбододекаедри, утворені комбінацією кубів складу Sn_6Si_2 та октаєдрів складу Gd_6 . Координаційними многогранниками атомів Sn є 13-вершинники Франка-

Каспера $\text{SnSi}_2\text{Sn}_2\text{Gd}_9$, які можна описати як деформовані антикубооктаедри з одним додатковим атомом.

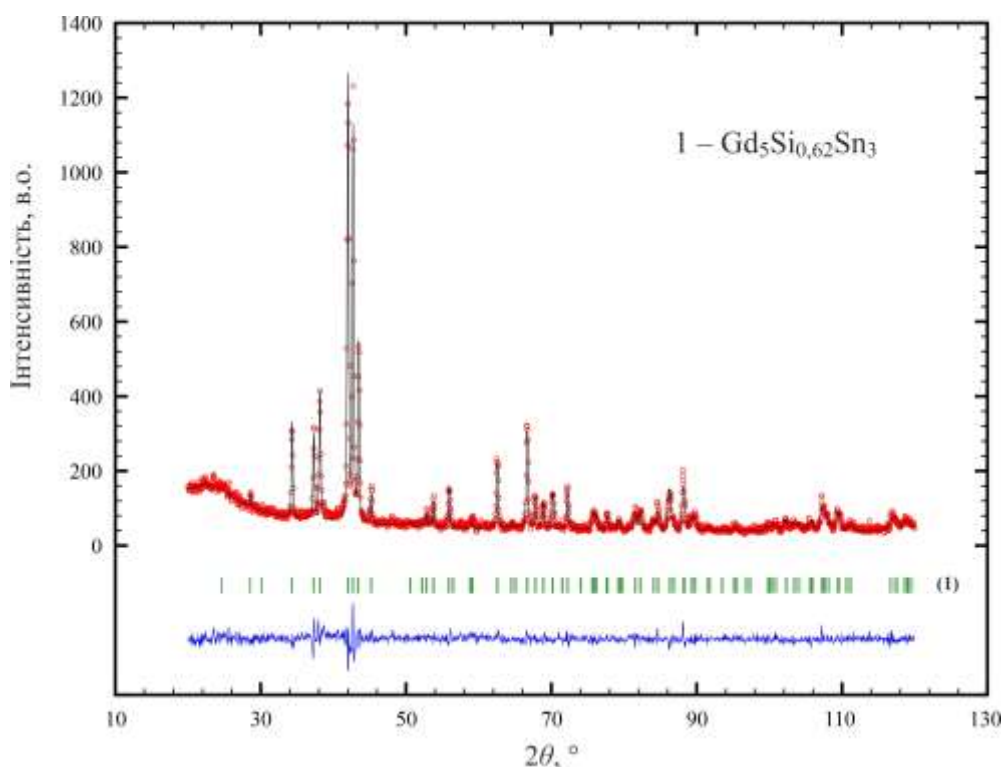


Рис. 3.36. Експериментальна (кружки), розрахована (лінія) та різницева (знизу) дифрактограма зразка $\text{Gd}_{58}\text{Si}_7\text{Sb}_{35}$ (проміння $\text{Fe K}\alpha$). Вертикальні риски вказують на положення відбиттів сполуки $\text{Gd}_5\text{Si}_{0,62}\text{Sn}_3$.

Таблиця 3.29

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів і коефіцієнти заповнення позицій у структурі сполуки $\text{Gd}_5\text{Si}_{0,62(3)}\text{Sn}_3$ (СТ Hf_5CuSn_3 , СП $hP36$, ПГ $P6_3/mcm$,
 $a = 9,0672(8)$, $c = 6,5773(5)$ Å)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}, \text{Å}^2$
Gd1	6g	0,2428(3)	0	1/4	0,62(8)
Gd2	4d	1/3	2/3	0	0,69(7)
Sn	6g	0,6050(4)	0	1/4	0,87(9)
Si ¹	2b	0	0	0	1,31(15)

Примітка: ¹ КЗП (Si) = 0,62(3).

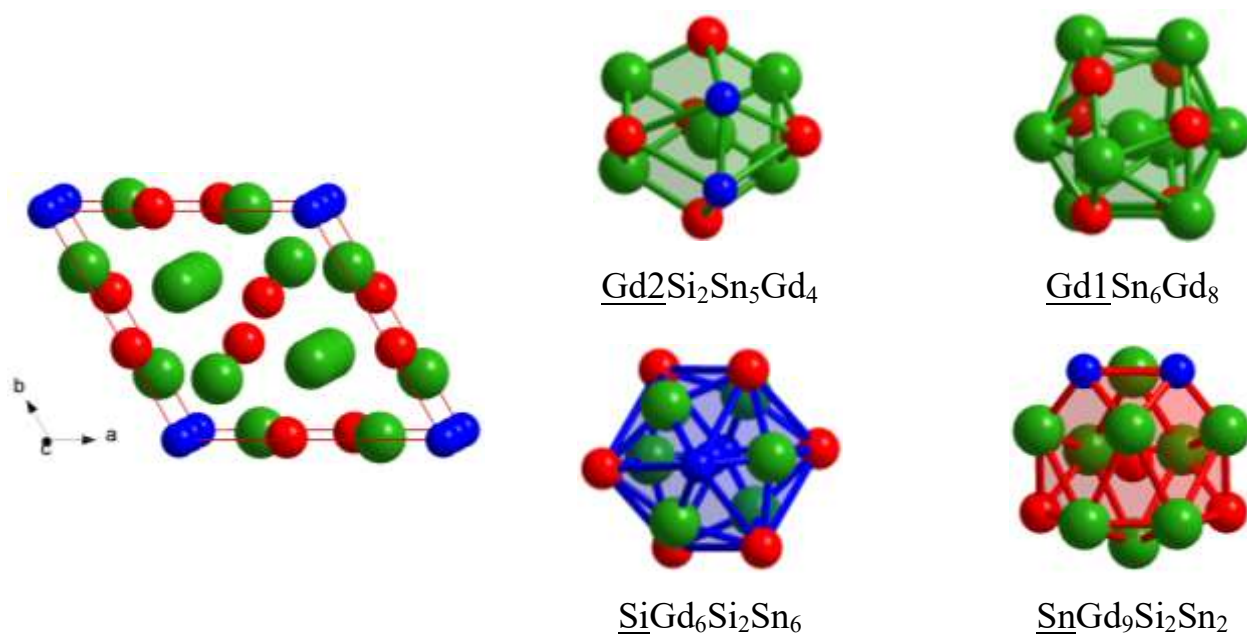


Рис. 3.37. Вміст елементарної комірки та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $\text{Gd}_5\text{Si}_{0,62}\text{Sn}_3$ (зелені кулі – атоми Gd, сині кулі – атоми Si, червоні кулі – атоми Sn).

Значення міжатомних віддалей у структурі сполуки $\text{Gd}_5\text{Si}_{0,62}\text{Sn}_3$ корелюють з сумами атомних і металічних радіусів компонентів. Найкоротші віддалі у структурі спостерігаються між атомами Gd1 і Si (2,747(4) Å). Особливістю структури сполуки $\text{Gd}_5\text{Si}_{0,62}\text{Sn}_3$ є короткі віддалі Gd2-Gd2 (3,289(1) Å), які відображають сильну взаємодію між атомами гадолінію.

РОЗДІЛ 4

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

4.1. Фазові рівноваги у системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}: подібності та відмінності

У дисертаційній роботі представлено результати дослідження взаємодії компонентів у системах Gd–Si–Sn, Gd–Ge–Sn, Gd–Si–Sb і Gd–Ge–Sb, здійснені в рамках систематичних досліджень діаграм стану металічних систем рідкісноземельних металів та двох елементів 14-15 груп періодичної системи, які проводять науковці кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

Ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} при 600°C побудовано вперше. Лише для системи Gd–Ge–Sb у літературі було повідомлено про ізотермічний переріз її діаграми стану при іншій температурі – 500°C [99]. Слід зазначити, що дослідження фазових рівноваг у цій системі ми проводили одночасно з авторами праці [99].

Побудований у дисертаційній роботі ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Ge–Sb при 600°C є подібним за характером фазових рівноваг до опублікованого в [99] ізотермічного перерізу діаграми стану при 500°C в областях з невеликим вмістом Gd і значно відрізняються в областях з вмістом 42-55,6 ат.% Gd. Так, основними відмінностями є: різна стехіометрія і кристалічна структура бінарних сполук системи Gd–Sb – Gd₂Sb₅ (СТ Dy₂Sb₅, СП *mP28*, ПГ *P2₁/m*) при 600°C та Gd₁₆Sb₃₉ (власний тип, *mS124*, *C2/m*) при 500°C; існування бінарної сполуки Gd₃Ge₄ (власний тип, *oS32*, *Cmcm*) та тернарної сполуки змінного складу Gd₅Ge_{1,8-0,9}Sb_{2,2-3,1} (СТ Eu₅As₄, *oS36*, *Cmce*) при 600°C, та їхня відсутність на діаграмі стану при 500°C. У частині системи з високим вмістом Gd (≥ 57 ат.%) ізотермічні перерізи діаграм стану при 500 і 600°C є подібними, зокрема з огляду на існування обмеженого твердого розчину заміщення Gd₄Ge_xSb_{3-x} (*x* = 0-2) зі

структурою типу Th_3P_4 ($cI28$, $I-43d$) та неперервного ряду твердих розчинів $\text{Gd}_5\text{Ge}_{5-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0-3$) зі структурою типу Mn_5Si_3 ($hP16$, $P6_3/mcm$).

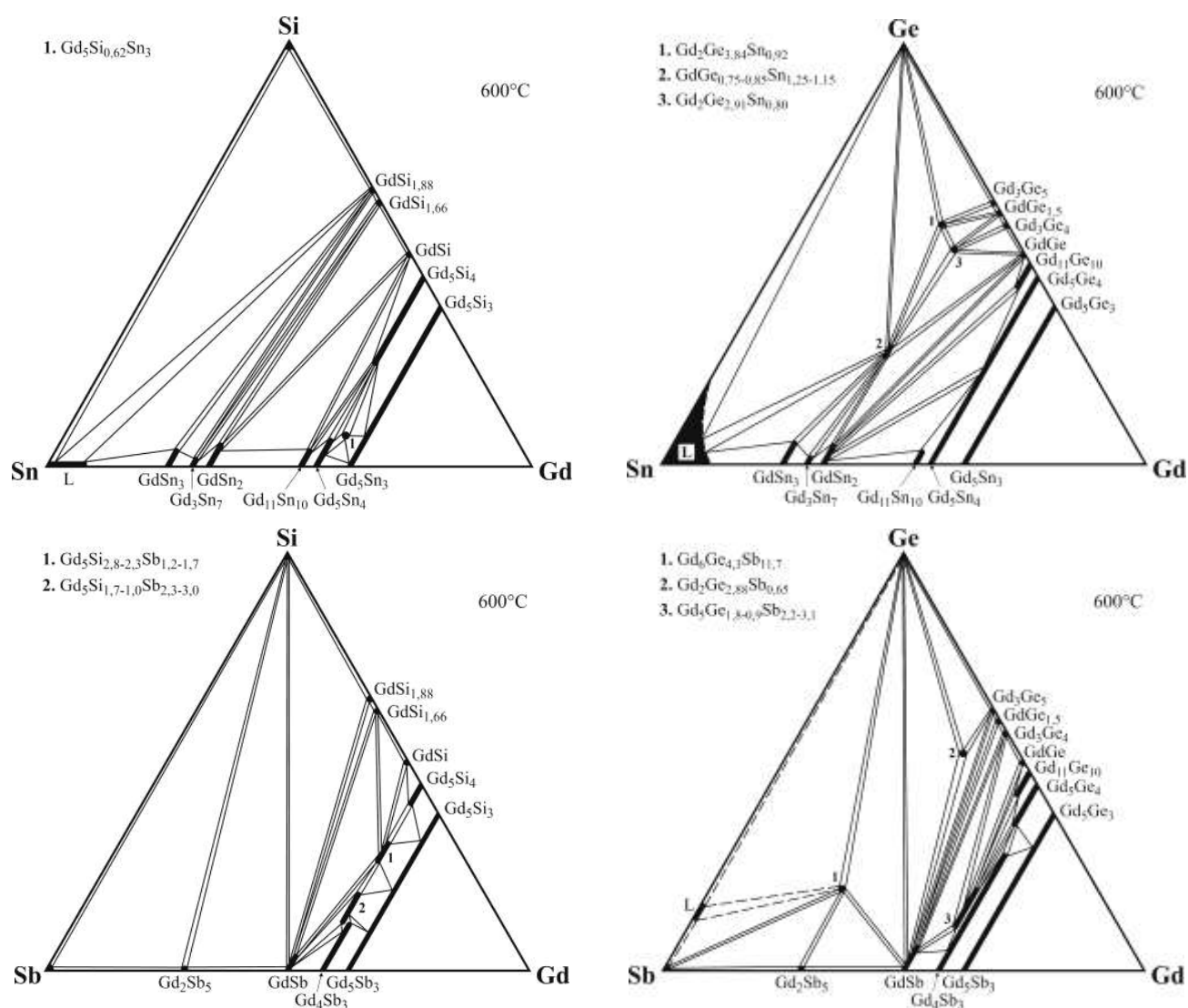


Рис. 4.1. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{Gd}-\{\text{Si,Ge}\}-\{\text{Sn,Sb}\}$ при 600°C .

Ізотермічні перерізи діаграм стану чотирьох досліджених систем (рис. 4.1) подібні в областях, багатих на гадоліній і відрізняються між собою у областях з невеликим вмістом гадолінію.

Так, у всіх системах на ізоконцентрахах 62,5 ат.% Gd (квазі-подвійні системи $\text{Gd}_5\text{M}_3-\text{Gd}_5\text{M}'_3$ ($M = \text{Si, Ge}$; $M' = \text{Sn, Sb}$)) існують неперервні ряди твердих розчинів між ізоструктурними бінарними сполуками зі структурою типу

Mn_5Si_3 . При заміщенні малих за розміром атомів Si чи Ge на великі за розміром атоми Sn чи Sb, об'єм елементарних комірок закономірно збільшується. Однак, якщо у структурах НРTP $Gd_5M_{3-x}Sn_x$ ($M = Si, Ge; x = 0-3$) параметр a і c гексагональної елементарної комірки при цьому також збільшується, то у структурах НРTP $Gd_5M_{3-x}Sb_x$ ($M = Si, Ge; x = 0-3$) параметр a елементарної комірки збільшується, а параметр c – зменшується. Очевидно, що на формування НРTP зі структурою типу Mn_5Si_3 у системах $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$, окрім розмірного фактора, вплив має також електронний чинник. Атоми Sb характеризуються найбільшим значенням електронегативності і зменшення параметру c елементарних комірок в межах НРTP $Gd_5M_{3-x}Sb_x$ можна пояснити сильнішою взаємодією між атомами Sb у порівнянні з взаємодією між атомами Si чи Ge.

У всіх системах $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$ на ізоконцентрах 55,6 ат.% Gd при $600^\circ C$ існують фази змінного складу з загальною формулою $Gd_5(M_{1-x}M'_x)_4$ ($M = Si, Ge; M' = Sn, Sb$). У системі $Gd-Si-Sn$ вони представлені двома обмеженими твердими розчинами заміщення, $Gd_5Si_{4-x}Sn_x$ ($x = 1,92$) і $Gd_5Ge_xSn_{4-x}$ ($x = 0,58$) на основі бінарних сполук Gd_5Si_4 (власний СТ) і Gd_5Sn_4 (СТ Sm_5Ge_4), відповідно; у системі $Gd-Ge-Sn$ – НРTP $Gd_5Ge_{4-x}Sn_x$ ($x = 0-4$) зі СТ Sm_5Ge_4 ; у системі $Gd-Si-Sb$ – обмеженим твердим розчином заміщення $Gd_5Si_{4-x}Sb_x$ ($x = 0,45$) зі СТ Gd_5Si_4 і двома тернарними сполуками $Gd_5Si_{2,8-2,3}Sb_{1,2-1,7}$ (СТ Sm_5Ge_4) і $Gd_5Si_{1,7-1,0}Sb_{2,3-3,0}$ (СТ Eu_5As_4); у системі $Gd-Ge-Sb$ – обмеженим твердим розчином заміщення $Gd_5Ge_{4-x}Sb_x$ ($x = 0,90$) зі СТ Sm_5Ge_4 і тернарною сполукою $Gd_5Ge_{1,8-0,9}Sb_{2,2-3,1}$ (СТ Eu_5As_4). Таким чином, простежується послідовність реалізації структурних типів на ізоконцентрах 55,6 ат.% Gd систем $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$ при $600^\circ C$ при збільшенні вмісту атомів p -елементів великого розміру (Sn і Sb): СТ Gd_5Si_4 – СТ Sm_5Ge_4 – СТ Eu_5As_4 .

Загалом, розчинність третього компонента у бінарних сполуках а також області гомогенності тернарних сполук є відчутно більшими в областях систем, багатих на гадоліній.

В областях з невеликим вмістом Gd ізотермічні перерізи діаграм стану систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} при 600°C сильно відрізняються між собою як за фазовими рівновагами, так і за кількістю та кристалічною структурою тернарних сполук. Так, у системах Gd–Si–{Sn,Sb} тернарні сполуки не утворюються в областях 0–55,6 ат.% Gd, тоді як у системах Gd–Ge–{Sn,Sb} при 600°C в зазначених областях існують тернарні сполуки. З огляду на стехіометрію та кристалічну структуру тернарних сполук, можна виділити характерні особливості кожної з досліджених систем: у системі Gd–Si–Sn існує сполука $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ (СТ Hf₅CuSn₃), ізоструктурної до якої в інших системах немає; у системі Gd–Ge–Sn при невеликому вмісті Gd утворюються найбільша кількість тернарних сполук (3), одна з яких, $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$, є ізоструктурною з сполукою $Gd_2Ge_{3,28}Sb_{0,65}$ у системі Gd–Ge–Sb; у системі Gd–Si–Sb тернарні сполуки утворюються лише на ізоконцентраті 55,6 ат.% Gd; у системі Gd–Ge–Sb при відносно великому вмісті Sb (53,2 ат.%) існує тернарна сполука постійного складу $Gd_6Ge_{4,3}Sb_{11,7}$ з власним типом структури, який реалізується лише у системах PЗМ–Ge–Sb (PЗМ = Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy). Загалом, у системах з Ge утворюється більша кількість тернарних сполук (6) у порівнянні з системами з Si (3), а у системах зі Sb – більше тернарних сполук (5), порівняно з системами зі Sn (4).

4.2. Особливості взаємодії компонентів у системах PЗМ–{Si,Ge}–{Sn,Sb,Bi}

Станом на сьогодні ізотермічні перерізи діаграм стану побудовані для двох систем PЗМ–Si–Sn (PЗМ = Ce, Gd), двох систем PЗМ–Ge–Sn (PЗМ = Ce, Gd), чотирьох систем PЗМ–Si–Sb (PЗМ = Y, Ce, Gd, Dy) і трьох систем PЗМ–Ge–Sb (PЗМ = Y, Ce, Gd). Деякі інші системи досліджували на предмет утворення тернарних сполук певної стехіометрії. Невеликий ступінь дослідженості потрійних систем PЗМ–{Si,Ge}–{Sn,Sb}, представлений у табл. 4.1, утруднює проведення їхнього детальнішого порівняння. Однак, певні особливості взаємодії компонентів можна виділити.

Ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Gd–{Si,Ge}–Sn сильно відрізняються від діаграм стану споріднених систем Ce–{Si,Ge}–Sn як за фазовими рівновагами, так і за кількістю і кристалічною структурою сполук. Так, у системах з Ce бінарні сполуки розчиняють незначну кількість третього компонента, тоді як у системах з Gd на основі окремих сполук утворюються протяжні тверді розчини заміщення, а між ізоструктурними бінарними сполуками Gd_5M_3 (СТ Mn_5Si_3) утворюються неперервні ряди твердих розчинів. У системах Ce–{Si,Ge}–Sn існує більша кількість тернарних сполук (по 5), ніж у системах Gd–{Si,Ge}–Sn (1 і 3). Існуючі відомості про стехіометрію і кристалічну структуру тернарних сполук в інших системах R–Ge–Sn дають можливість простежити відмінність у взаємодії компонентів з РЗМ церієвої та ітрієвої підгруп. Так, у системах з La, Ce, Pr, Nd та Sm існують сполуки R_3GeSn з великим вмістом РЗМ, тоді як для систем з РЗМ ітрієвої підгрупи характерним є утворення сполук з вмістом РЗМ до 40 ат.%; у системах з РЗМ церієвої підгрупи існують тернарні фази $RGeSn_2$ зі структурою типу $ZrAl_3$, що належить до найщільніших упаковок атомів, тоді як у системах з РЗМ ітрієвої підгрупи таких сполук не виявлено, натомість існують сполуки близького до еквіатомного складу зі структурою типу $TmGeSn$ з тригонально-призматичною координацією атомів малого розміру.

Якщо порівняти діаграми стану систем Gd–{Si,Ge}–Sb з іншими відомими з літератури системами РЗМ–{Si,Ge}–Sb, то можна виявити як подібні, так і відмінні ознаки. Так, у системах Y–{Si,Ge}–Sb при 400°C і Dy–Si–Sb при 830°C між ізоструктурними сполуками R_5M_3 (СТ Mn_5Si_3) утворюються неперервні ряди твердих розчинів, як і у системах з Gd, тоді як у системах з Ce утворення таких НРТР не спостерігається. Існування тернарних сполук зі стехіометрією $Gd_5(M_{1-x}M'_x)_4$ робить системи Gd–{Si,Ge}–Sb подібними до відповідних систем з РЗМ ітрієвої підгрупи, у яких спостерігається існування тернарних сполук з такою ж стехіометрією. Ізоконцентрати 55,6 ат.% РЗМ також інтенсивно досліджували для систем РЗМ–Si–Ge після відкриття магнетокалоричних властивостей тернарної фази $Gd_2Si_2Ge_2$ [27]. Кристалічні структури тернарних фаз $R_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ є

близькоспорідненими до структур тернарних фаз систем PЗМ–{Si,Ge}–Sb. Порівнюючи потрійні системи Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} з відповідними системами PЗМ–{Si,Ge}–Bi також можна виділити низку подібностей та відмінностей. Подібним є існування тернарних сполук $R_2(\text{Ge}_{1-x}\text{M}_x)\text{Ge}_{3-y}$ зі спорідненими структурними типами $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,94}\text{Sn}_{0,82}$, $\text{Pr}_2\text{Ge}_{3,26}\text{Bi}_{0,62}$ і $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,38}\text{Bi}_{0,42}$ та тернарних сполук $R(\text{Ge}_{1-x}\text{M}_x)_2$ зі структурою типу $\text{ScCo}_{0,25}\text{Si}_{1,75}$. Відмінною характеристикою систем PЗМ–{Si,Ge}–Bi є існування тернарних сполук $R_5\text{M}_{1+x}\text{Bi}_{2-x}$ зі структурою типу Y_2HfS_5 , яка не реалізується у системах зі Sn і Sb.

Таблиця 4.1

Дослідженість потрійних систем PЗМ–{Si,Ge}–{Sn,Sb,Bi}
і кількість тернарних сполук, що в них утворюються

M	PЗМ															
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Системи PЗМ–{Si,Ge}–Sn																
Si	-/-	-/-	$\Delta/5$	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	$\Delta/1$	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
Ge	-/1	-/6	$\Delta/4$	-/3	-/1	-/-	-/4	-/-	$\Delta/3$	-/3	-/2	-/2	-/2	-/1	-/1	-/2
Системи PЗМ–{Si,Ge}–Sb																
Si	$\Delta/1$	-/1	$\Delta/2$	-/1	-/1	-/-	-/1	-/-	$\Delta/2$	-/2	$\Delta/3$	-/1	-/1	-/1	-/-	-/-
Ge	$\Delta/1$	-/4	$\Delta/6$	-/4	-/2	-/-	-/1	-/-	$\Delta/3$	-/1	-/2	-/1	-/1	-/1	-/1	-/-
Системи PЗМ–{Si,Ge}–Bi																
Si	-/-	-/1	$\Delta/1$	-/1	-/1	-/-	-/-	-/-	-/5	-/1	-/1	-/1	-/1	-/-	-/-	-/-
Ge	-/1	-/1	$\Delta/3$	-/2	-/2	-/-	-/1	-/-	-/3	-/2	-/2	-/2	-/1	-/1	-/-	-/1

Примітки: “-” – відомості відсутні; Δ – системи, для яких побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану; виділено системи, досліджені у дисертаційній роботі.

Синтезовані сполуки будуть досліджені як потенційні магнетокалоричні матеріали. Утворення протяжних твердих розчинів є засобом тюнінгу властивостей.

4.3. Кристалохімічні закономірності тернарних сполук систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}

У потрійних системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} при 600°C встановлено існування дев'яти тернарних сполук. Їхні склади знаходяться у відносно невеликому концентраційному інтервалі – 27-58 ат.% Gd, а їхні кристалічні структури належать до семи структурних типів. Слід зазначити, що область існування тернарних сполук з Si (55,6-58 ат.% ат.% Gd) є вузькою за область існування тернарних сполук з Ge (27-55,6 ат.% Gd).

Кристалічні структури більшості (8 з 9) тернарних сполук систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} належать до ромбічної сингонії і лише структура сполуки $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ належить до гексагональної сингонії. У структурах тернарних сполук переважає тригонально-призматична координація атомів *p*-елементів. Для тернарних сполук систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} простежується тенденція до впорядкування усіх сортів атомів.

4.3.1. Гомологічні серії структур на основі типів AlB_2 , CaF_2 і Po

У потрійній системі Gd–Ge–Sn при 600°C вздовж ізоконцентрати 33,3 ат.% Gd спостерігається структурний перехід від СТ $ZrSi_2$ (бінарний станід $GdSn_2$ і твердий розчин $GdGe_{0-0,15}Sn_{2-1,85}$) до СТ $ScCo_{0,25}Si_{1,75}$ (тернарна сполука $GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25}$). Між цими сполуками існує двофазна область. Структурний тип $ScCo_{0,25}Si_{1,75}$ (СП *oS12*, ПГ *Стст*) є частково впорядкованим тернарним варіантом СТ $ZrSi_2$ (*oS12*, *Стст*) з заміщенням атомів малого розміру лише в одній з двох зайнятих ПСТ. Повне впорядкування атомів Ge і Sn можливе при складі $GdGeSn$ зі структурою типу $TmGeSn$, яку можна розглядати як тернарну впорядковану надструктуру до СТ $ZrSi_2$. У літературі повідомлено про існування фази $GdGeSn$ зі СТ $TmGeSn$ [84], однак при 600°C еквіатомний склад для тернарної сполуки не реалізується.

Структури сполук $GdSn_2$ (СТ $ZrSi_2$) і $GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25}$ (СТ $ScCo_{0,25}Si_{1,75}$) побудовані з шарів тригональних призм та плоских квадратних сіток атомів, що чергуються вздовж кристалографічного напрямку [010] (рис. 4.2).

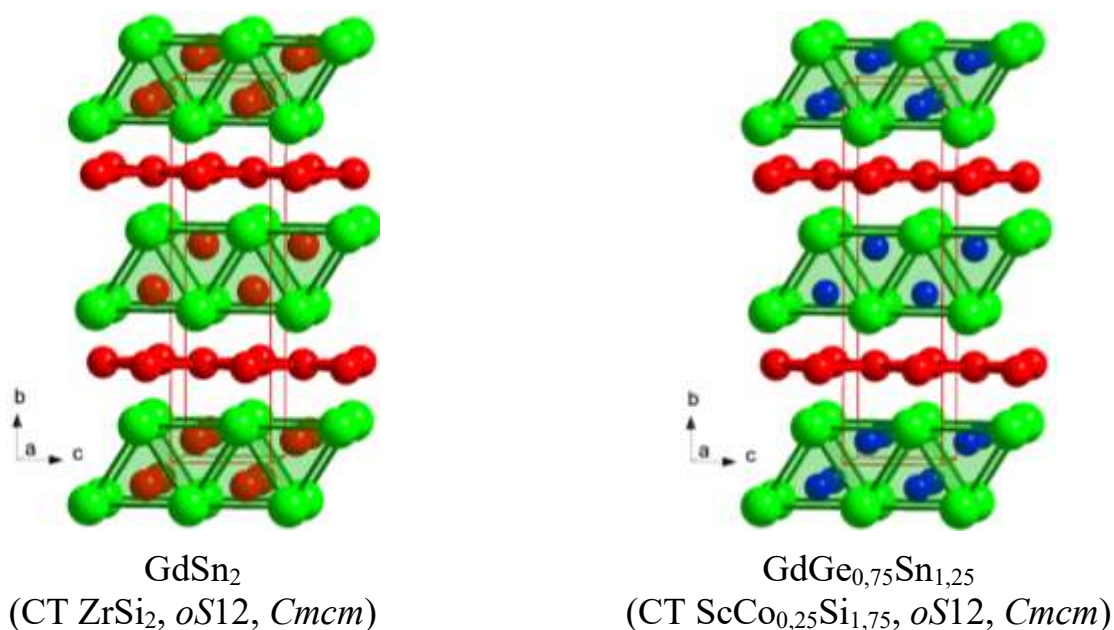


Рис. 4.2. Шари тригональних призм Gd_6 і квадратних сіток атомів у структурах сполук GdSn_2 і $\text{GdGe}_{0,75}\text{Sn}_{1,25}$ (зелені кулі – атоми Gd, червоні кулі – атоми Sn, сині кулі – статистична суміш атомів Ge і Sn).

Структурні типи ZrSi_2 , $\text{ScCo}_{0,25}\text{Si}_{1,75}$ і TmGeSn належать до гомологічної серії лінійних неоднорідних структур, побудованих з фрагментів структурних типів AlB_2 (шари тригональних призм) і CaF_2 (шари пустих “пів-октаєдрів”), що чергуються у послідовності $(\text{AlB}_2|2\text{CaF}_2)_2$.

У системі Gd–Ge–Sn при 600°C і великому вмісті Ge встановлено існування тернарної сполуки $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,91}\text{Sn}_{0,80}$. Її кристалічна структура належить до СТ $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,38}\text{Bi}_{0,42}$ ($oS32$, $Cmcm$), яка є відмінною від структури тернарної сполуки подібного складу ($\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,94}\text{Sn}_{0,82}$, власний СТ, $oS32$, $Cmcm$), повідомленої авторами праці [88]. Оскільки кристалічна структура тернарної сполуки $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,94}\text{Sn}_{0,82}$ була визначена в результаті дослідження монокристалу, вирощеного при високій температурі (1100°C) у розплавленому олові, а кристалічна структура сполуки $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,91}\text{Sn}_{0,80}$ була визначена на об’ємному зразку, гомогенізованому при 600°C , не можна виключити температурний поліморфізм тернарної сполуки.

Структурні типи $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,38}\text{Bi}_{0,42}$ і $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,94}\text{Sn}_{0,82}$ побудовані укладкою шарів тригональних призм і “пів-октаєдрів”, подібно до вищеописаних структурних

типів $ZrSi_2$, $ScCo_{0,25}Si_{1,75}$, і належать до гомологічної серії лінійних неоднорідних структур, побудованих з фрагментів структурних типів AlB_2 і CaF_2 . В обох структурах три послідовно з'єднаних шари тригональних призм чергуються з двома шарами “пів-октаєдрів” вздовж кристалографічного напрямку $[010]$, як зображено на рис. 4.3 (послідовність $(3AlB_2|2CaF_2)_2$). Відрізняються структури способом укладання послідовних шарів тригональних призм у межах потрійного пласта. У структурі типу $Gd_2Ge_{3,38}Bi_{0,42}$ шари укладені таким чином, що осі тригональних призм у всіх шарах паралельні, як у структурі типу AlB_2 , тоді як у структурі типу $Gd_2Ge_{2,94}Sn_{0,82}$ осі тригональних призм у послідовних шарах перпендикулярні, як у структурі типу $\alpha-ThSi_2$.

Обидві моделі структури тернарної сполуки $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$ ($Gd_2Ge_{2,94}Sn_{0,82}$), характеризуються частковими вакансіями в положеннях атомів Ge і їхнім позиційним невпорядкуванням у центральних шарах тригональних призм. В обох структурах це невпорядкування змодельовано розщепленням положень атомів в напрямку, перпендикулярному до осей призм. Позиційне невпорядкування атомів Ge можна пояснити їхнім зсувом з ідеальних положень з метою компенсації 29 % вакансій, як це було описано для іншого спорідненого структурного типу $PrGe_{1,91}$ ($oS36$, $Cmmm$) [147]. Структурний тип $Gd_2Ge_{3,38}Bi_{0,42}$ також реалізується у потрійній системі Gd–Ge–Sb для тернарної сполуки $Gd_2Ge_{3,28}Sb_{0,65}$.

Окрім структурних типів $Gd_2Ge_{3,38}Bi_{0,42}$ та $Gd_2Ge_{2,94}Sn_{0,82}$ у літературі описаний ще один структурний тип – $Pr_2Ge_{3,26}Bi_{0,62}$ ($oS36$, $Cmcm$) [122], який характеризується подібними параметрами елементарної комірки і позиційним невпорядкуванням атомів Ge, що знаходяться у центральних шарах тригональних призм. На прикладі нової тернарної сполуки $La_2Ge_{3,03}Bi_{0,81}$ ми показали, що у цьому типі структури позиційне невпорядкування атомів Ge можна змодельювати розщепленими позиціями у дещо відмінний спосіб (трьома часково зайнятими положеннями), порівняно зі структурами типів $Gd_2Ge_{3,38}Bi_{0,42}$ та $Gd_2Ge_{2,94}Sn_{0,82}$, у яких невпорядкування було змодельовано двома такими положеннями. Структурний тип $La_2Ge_{3,03}Bi_{0,81}$ також належить до серії лінійних неоднорідних структур, побудованих зрощенням фрагментів структурних типів AlB_2 (шари

тригональних призм) і CaF_2 (шари “пів-октаедрів”) у послідовності $(3\text{AlB}_2|2\text{CaF}_2)_2$ вздовж кристалографічного напрямку $[010]$ (рис. 4.4).

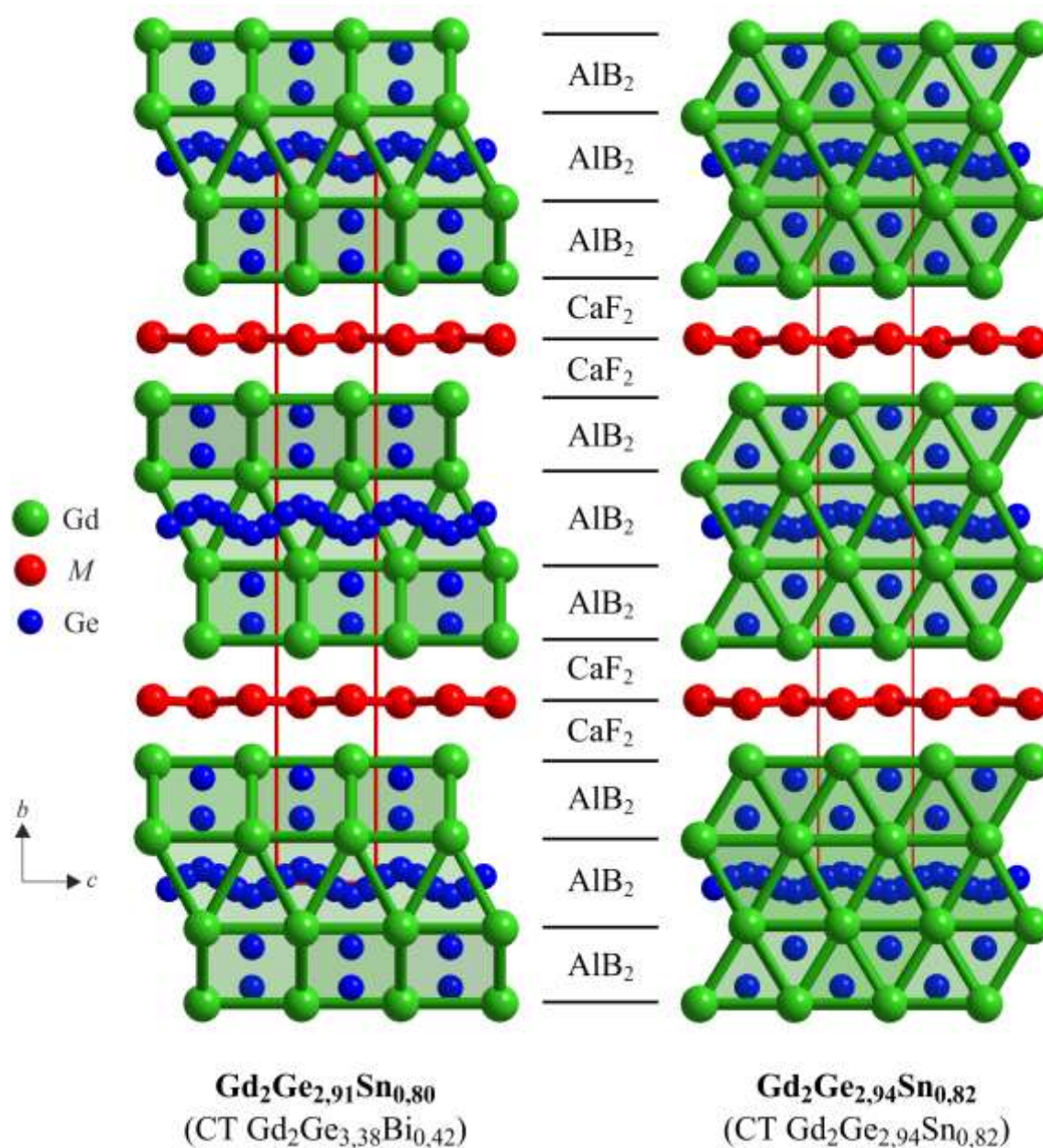


Рис. 4.3. Шари тригональних призм і квадратних сіток атомів у структурах сполук $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,91}\text{Sn}_{0,80}$ та $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,94}\text{Sn}_{0,82}$.

На прикладі тернарних сполук $R_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{Ge}_{3-y}$ зі структурами типів $\text{Pr}_2\text{Ge}_{3,26}\text{Bi}_{0,62}$, $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,38}\text{Bi}_{0,42}$ та $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,94}\text{Sn}_{0,82}$, що існують у системах РЗМ–Ge–Bi можна простежити закономірності реалізації кожного типу структури у залежності від кількості вакансій у положеннях атомів Ge. Наявність 16-21 %

вакансій приводить до реалізації структури типу $\text{Pr}_2\text{Ge}_{3,26}\text{Bi}_{0,62}$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$), 9-14 % вакансій – структури типу $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,38}\text{Bi}_{0,42}$ ($R = \text{Gd}, \text{Tb}$), а 5-7 % вакансій – структури типу $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,94}\text{Sn}_{0,82}$ ($R = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}$).

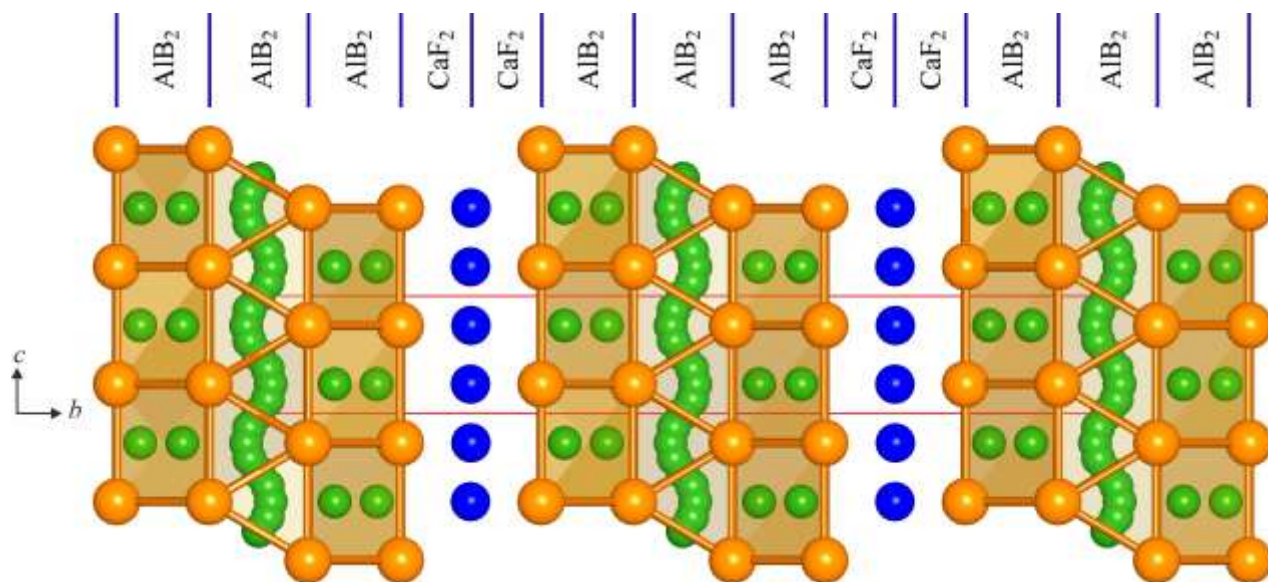


Рис. 4.4. Зрощення шарів тригональних призм (фрагменти СТ AlB_2) і шарів “пів-октаедрів” (фрагменти СТ CaF_2) вздовж кристалографічного напрямку $[010]$ у структурі сполуки $\text{La}_2\text{Ge}_{3,03}\text{Bi}_{0,81}$.

Тернарні структурні типи $\text{Pr}_2\text{Ge}_{3,26}\text{Bi}_{0,62}$, $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,38}\text{Bi}_{0,42}$ та $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,94}\text{Sn}_{0,82}$ є частково впорядкованими похідними бінарних структурних типів германідів рідкісноземельних металів: TbGe_2 ($oS24$, $Cmmm$) [148] і $\text{PrGe}_{1,91}$ ($oS36$, $Cmmm$) [147] з взаємно перпендикулярними осями тригональних призм у послідовних шарах, а також $\text{DyGe}_{1,85}$ ($oS24$, $Cmc2_1$) [149] і $\text{YGe}_{1,82}$ ($oS28$, $Cmcm$) [150] з паралельними осями тригональних призм у послідовних шарах призм.

Кристалічна структура тернарної сполуки з найбільшим вмістом Ge у системі Gd–Ge–Sn – $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,84}\text{Sn}_{0,92}$ – належить до структурного типу $\text{Nd}_2\text{Ge}_{3,55}\text{Sn}_{1,24}$. Ця структура є спорідненою до описаних вище структурних типів $\text{Pr}_2\text{Ge}_{3,26}\text{Bi}_{0,62}$ і $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,38}\text{Bi}_{0,42}$ – вона також характеризується позиційним невпорядкуванням атомів Ge, викликаним присутністю вакансій і яке було змодельовано розщепленими позиціями. Структура типу $\text{Nd}_2\text{Ge}_{3,55}\text{Sn}_{1,24}$

побудована укладкою шарів тригональних призм і квадратних сіток атомів, але, на відміну від структур $\text{Pr}_2\text{Ge}_{3,26}\text{Bi}_{0,62}$ і $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,38}\text{Bi}_{0,42}$, у структурі типу $\text{Nd}_2\text{Ge}_{3,55}\text{Sn}_{1,24}$ три послідовно з'єднані шари тригональних призм розділені не однією, а двома послідовними квадратними сітками атомів (рис. 4.5). Структурний тип $\text{Nd}_2\text{Ge}_{3,55}\text{Sn}_{1,24}$ належить до серії лінійних неоднорідних структур, побудованих зрощенням фрагментів структурних типів AlB_2 (шари тригональних призм), CaF_2 (шари “пів-октаедрів”) і Po (шари кубів, що утворюються зрощенням двох послідовних квадратних сіток атомів) у такій послідовності $(3\text{AlB}_2|\text{CaF}_2|\text{Po}|\text{CaF}_2)_2$ або $(\text{AlB}_2^4|\text{AlB}_2^5|\text{AlB}_2^4|\text{CaF}_2^1|\text{Po}^2|\text{CaF}_2^1)_2$ згідно з систематикою структурних типів у ТУРІХ [131] (верхній символ вказує на локальну симетрію шару у послідовності укладки).

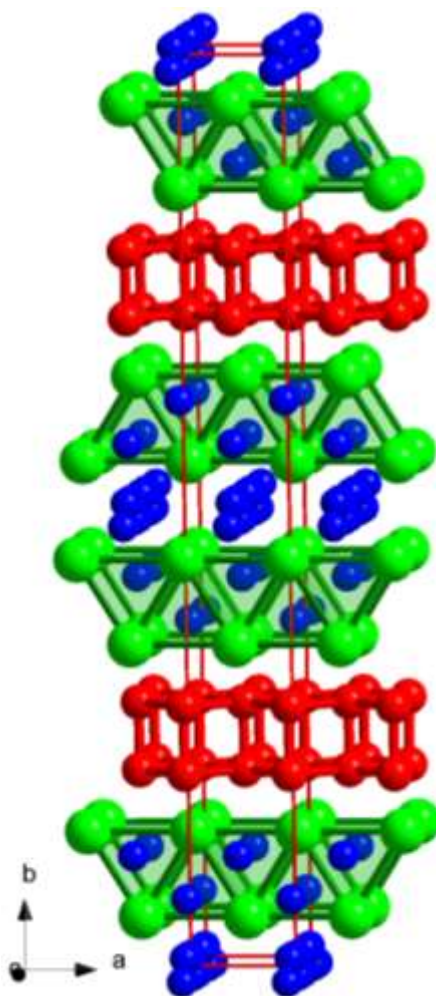


Рис. 4.5. Шари тригональних призм і квадратних сіток атомів у структурі сполуки $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,84}\text{Sn}_{0,92}$ (СТ $\text{Nd}_2\text{Ge}_{3,55}\text{Sn}_{1,24}$).

Таким чином, кристалічні структури трьох тернарних сполук, $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$, $GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25}$ та $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$, які існують у потрійній системі Gd–Ge–Sn при $600^\circ C$, є близькоспоріднені: вони описуються однією просторовою групою ($Cmcm$) і мають подібні параметри a і c елементарних комірок, але відрізняються значеннями параметра b елементарних комірок. Ці псевдо-тетрагональні структури можна вивести з бінарного структурного типу $ZrSi_2$, який представлений у системі Gd–Ge–Sn твердим розчином $GdGe_{0-0,15}Sn_{2-1,85}$ на основі бінарного станіду $GdSn_2$. Структурний тип $ScCo_{0,25}Si_{1,75}$ (тернарна сполука $GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25}$) є тернарним варіантом структурного типу $ZrSi_2$ і обидві структури побудовані чергуванням вздовж кристалографічного напрямку $[010]$ шарів тригональних призм та квадратних сіток атомів. Заміна одиночних шарів тригональних призм у структурі типу $ScCo_{0,25}Si_{1,75}$ на пласти з трьох зрощених шарів тригональних призм приводить до формування структури типу $Gd_2Ge_{3,38}Bi_{0,42}$ (сполука $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$), а заміна одиночних квадратних сіток атомів на пласти з двох послідовних квадратних сіток атомів приводить до утворення структури типу $Nd_2Ge_{3,55}Sn_{1,24}$ (сполука $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$). У структурах тернарних сполук $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$, $GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25}$ і $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$ тригональні призми сформовані атомами Gd та центровані переважно атомами Ge, тоді як квадратні сітки утворені, в основному, атомами Sn.

Структурні типи $Gd_2Ge_{2,94}Sn_{0,82}$ і $Nd_2Ge_{3,55}Sn_{1,24}$ можна розглядати і як похідні структурного типу ТІІ (рис. 4.6) [88], до якого належить кристалічна структура бінарного моногерманіду $GdGe$. Структура типу ТІІ ($oS8$, $Cmcm$) характеризується утворенням поліаніонних зигзагоподібних ланцюгів (атоми, що центрують тригональні призми). Замінюючи кожен другий такий ланцюг на плоску квадратну сітку отримуємо СТ $ZrSi_2$ ($oS12$, $Cmcm$), а на дві плоскі квадратні сітки – СТ $DyGe_3$ ($oS16$, $Cmcm$). Додаючи до обох структур ланцюги з атомів структури типів $Gd_2Ge_{2,94}Sn_{0,82}$ ($oS32$, $Cmcm$) і $Nd_2Ge_{3,55}Sn_{1,24}$ ($oS40$, $Cmcm$), відповідно. Комбінацією структур $ZrSi_2$ і $DyGe_3$ є СТ Er_2Ge_5 ($oP14$, $Pm\bar{m}n$), у якому чергуються поліаніонні зигзагоподібні ланцюги, плоскі квадратні сітки і здвоєні шари плоских квадратних сіток, що утворюють шари пустих кубів.

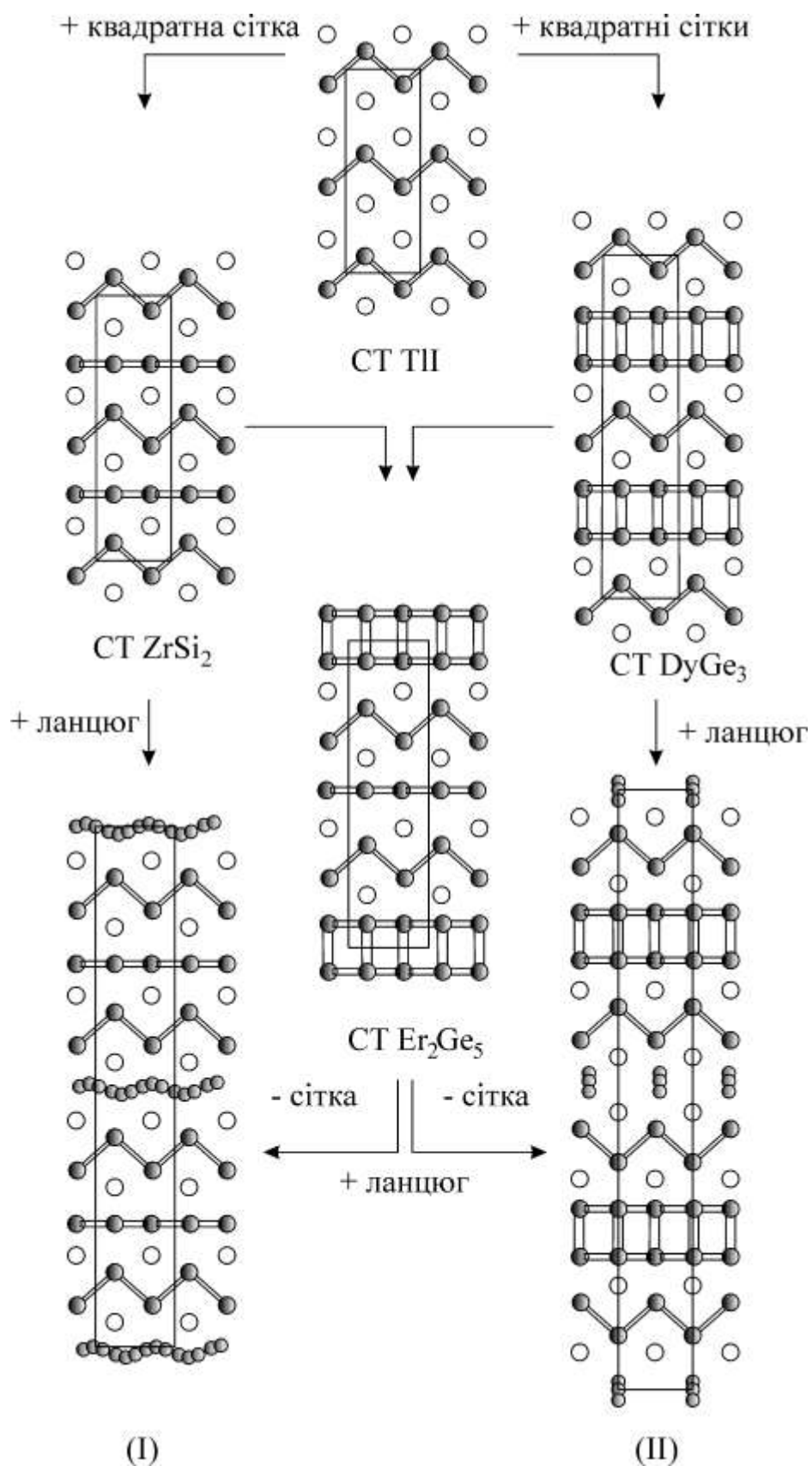


Рисунок 4.6 – Взаємозв’язок структурних типів TlI, ZrSi₂, DyGe₃, Er₂Ge₅, Gd₂Ge_{2,94}Sn_{0,82} (I) і Nd₂Ge_{3,55}Sn_{1,24} (II). Виділено сітки і ланцюги з атомів *p*-елементів.

Структурні типи, описані у цьому розділі належать до класу структур з тригонально-призматичною координацією атомів найменшого розміру, згідно з систематикою структурних типів П.І. Крип'якевича [130]. До цього класу структур належать також і інші структурні типи, що реалізуються у потрійних системах РЗМ–{Si,Ge}–{Sn,Sb}, наприклад, CeNiSi₂, Cu₂U₃Sb₃, Mo₂FeB₂, La₃InGe. У цих структурах тригональні призми з атомів РЗМ з'єднуються, утворюючи шари, колони, або є ізольованими.

4.3.2. Послідовність реалізації типів структур тернарних фаз $Gd_5(M_{1-x}M'_x)_4$

У потрійних системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} при 600°C існують фази $Gd_5(M_{1-x}M'_x)_4$ ($M = Si, Ge; M' = Sn, Sb$): тверді розчини заміщення $Gd_5Si_{4-2,08}Sn_{0-1,92}$ та $Gd_5Si_{4-3,55}Sb_{0-0,45}$ зі структурою типу Gd_5Si_4 (СП *oP36*, ПГ *Pnma*); НРТР $Gd_5Ge_{4-0}Sn_{0-4}$, тверді розчини заміщення $Gd_5Si_{0-0,58}Sn_{4-3,42}$ і $Gd_5Ge_{4-3,10}Sb_{0-0,90}$, тернарна сполука $Gd_5Si_{2,8-2,3}Sb_{1,2-1,7}$ зі структурою типу Sm_5Ge_4 (*oP36*, *Pnma*); тернарні сполуки $Gd_5Si_{1,7-1,0}Sb_{2,3-3,0}$ і $Gd_5Ge_{1,8-0,9}Sb_{2,2-3,1}$ зі структурою типу Eu_5As_4 (*oS36*, *Cmce*). Встановлено, що при збільшенні вмісту атомів Sn і Sb на ізоконцентрах 55,6 ат.% Gd систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} при 600°C простежується такий порядок реалізації структурних типів: СТ Gd_5Si_4 – СТ Sm_5Ge_4 – СТ Eu_5As_4 .

Структурні типи Gd_5Si_4 , Sm_5Ge_4 і Eu_5As_4 є спорідненими (рис. 4.7). Так, структури Gd_5Si_4 і Sm_5Ge_4 належать до однієї просторової групи і характеризуються подібними параметрами елементарних комірок, однакоvim набором ПСТ. Відрізняються структури між собою тим, що у СТ Gd_5Si_4 атоми Si утворюють пари з ковалентними зв'язками, тоді як у структурі Sm_5Ge_4 атоми Ge у двох ПСТ (4c) утворюють пари з ковалентними зв'язками, а атоми Ge у положенні *8d* є ізольовані. Слід зазначити, що у структурі тернарної сполуки $Gd_5Si_{2,3}Sb_{1,7}$ заміщення атомів Si на атоми Sb відбувається у ПСТ *8d*. Структурний тип Sm_5Ge_4 є деформованим похідним структурного типу Eu_5As_4 .

При переході від СТ Gd_5Si_4 до СТ Sm_5Ge_4 і до СТ Eu_5As_4 спостерігається зменшення ромбічної деформації псевдо-тетрагональних структур тернарних фаз, тобто зменшення співвідношень c/a (1,035 для Gd_5Si_4) для структур типів Sm_5Ge_4 ($c/a = 1,012$) та c/b для структур типу Eu_5As_4 ($c/b = 1,005$).

Структурні типи Gd_5Si_4 , Sm_5Ge_4 і Eu_5As_4 належать до класу структур з тригонально-призматичною координацією атомів найменшого розміру, згідно з систематикою структурних типів П.І. Крип'якевича [130].

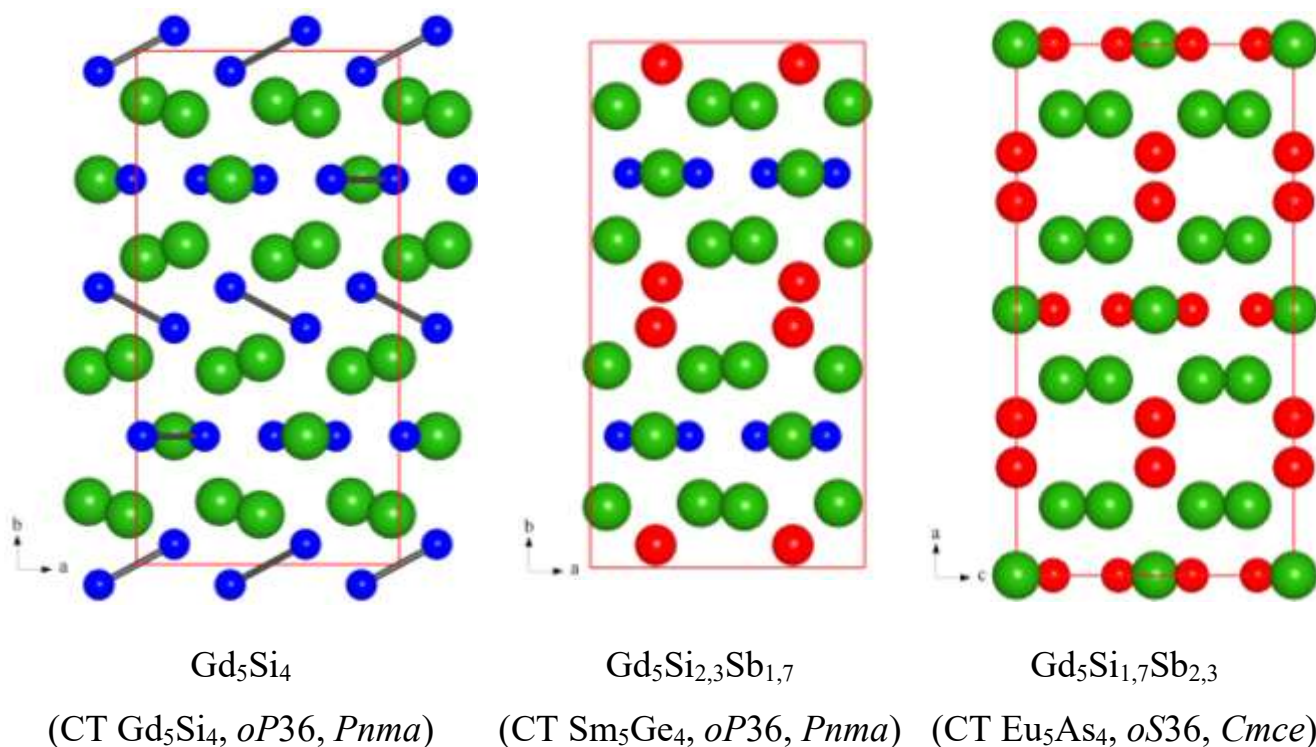


Рис. 4.7. Проекції елементарних комірок сполук Gd_5Si_4 , $Gd_5Si_{2,3}Sb_{1,7}$ і $Gd_5Si_{1,7}Sb_{2,3}$ (зелені кулі – атоми Gd, червоні кулі – статистичні суміші атомів Si і Sb, сині кулі – атоми Si).

4.3.3. Тернарна фаза включення до типу Mn_5Si_3

Кристалічна структура єдиної тернарної сполуки у системі Gd–Si–Sn ($Gd_5Si_{0,62}Sn_3$) належить до структурного типу Hf_5CuSn_3 ($hP16$, $P6_3/mcm$). Цей структурний тип є тернарною похідною включення до бінарного структурного типу Mn_5Si_3 ($hP16$, $P6_3/mcm$) і утворюється шляхом включення атомів в

октаедричні пустоти з центрами в ПСТ $2b$ гексагональної комірки СТ Mn_5Si_3 . також, СТ Hf_5CuSn_3 можна розглядати як впорядкований тернарний варіант бінарного структурного типу Ti_5Ga_4 ($hP16$, $P6_3/mcm$), що формується шляхом впорядкованого заміщення атомів у ПСТ $2b$ просторової групи $P6_3/mcm$. Структурні типи Mn_5Si_3 і Hf_5CuSn_3 належать до фаз Новотного.

У структурі сполуки $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ атоми Si центрують октаедри, утворені атомами Gd1 (ПСТ $6g$), які, сполучаючись гранями, формують ізольовані колони вздовж кристалографічного напрямку $[001]$. Атоми Sn утворюють октаедри навколо атомів Gd2 (ПСТ $4d$), які, сполучаючись ребрами у площині (001) і гранями вздовж кристалографічного напрямку $[001]$, утворюють тривимірний каркас з гексагональними каналами, які займають вищеописані ізольовані колони октаедрів $\underline{Si}Gd_6$. У структурі сполуки $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ атоми p -елемента малого розміру (Si) центрують октаедри, утворені атомами f -елемента (Gd), а атоми f -елемента (Gd) центрують октаедри, утворені атомами p -елемента більшого розміру (Sn). Укладку октаедрів $\underline{Si}Gd_6$ і $\underline{Gd}Sn_6$ у структурі сполуки $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ зображено на рис. 4.8.

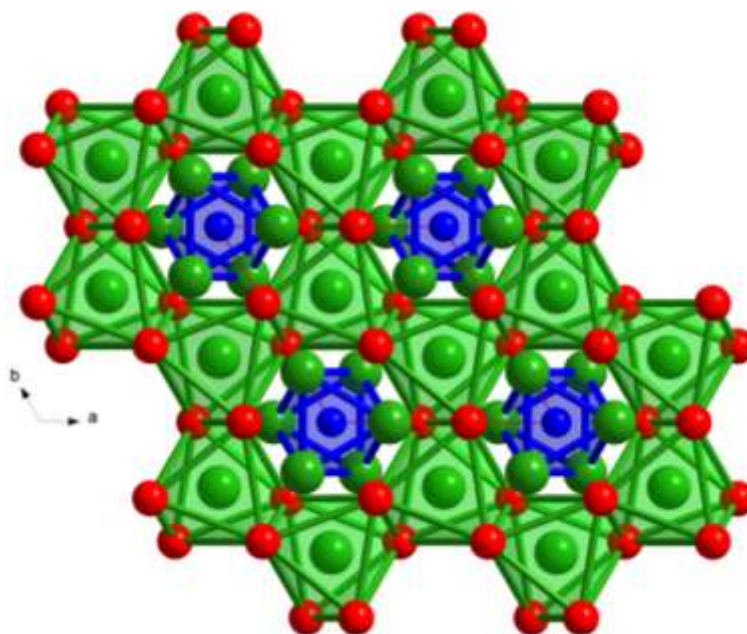


Рис. 4.8. Проекція структури сполуки $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ вздовж кристалографічного напрямку $[001]$ і укладка октаедрів $\underline{Si}Gd_6$ і $\underline{Gd}Sn_6$ (зелені кулі – атоми Gd, червоні кулі – атоми Sn, сині кулі – атоми Si).

ВИСНОВКИ

Методами рентгенівської порошкової дифракції, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії досліджено 199 синтезованих сплавів, вперше визначено фазові рівноваги, параметри кристалічних структур сполук у потрійних системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} при 600°C. Виведено кристалохімічні закономірності синтезованих сполук.

1. Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} при 600°C у повних концентраційних інтервалах. Встановлено існування 10 тернарних сполук. Їхні кристалічні структури належать до 8 структурних типів. У системах з Ge утворюється більша кількість тернарних сполук (6) у порівнянні з системами з Si (3), а у системах зі Sb – більше тернарних сполук (5), порівняно з системами зі Sn (4).

2. Система Gd–Si–Sn характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів між сполуками Gd₅Si₃ та Gd₅Sn₃ (структурний тип Mn₅Si₃), а також обмежених твердих розчинів заміщення на основі силіциду Gd₅Si₄ – 21,3 ат.% Sn, станідів GdSn₃, Gd₃Sn₇, GdSn₂, Gd₁₁Sn₁₀, та Gd₅Sn₄ – 4, 2, 5,5, 4, та 6,5 ат.% Si, відповідно. У системі існує одна тернарна сполука Gd₅Si_{0,62}Sn₃ (структурний тип Hf₅CuSn₃, символ Пірсона *hP18*, просторова група *P6₃/mcm*).

3. У системі Gd–Ge–Sn утворюється два неперервні ряди твердих розчинів Gd₅Ge_{4-x}Sn_x ($x = 0-4$) і Gd₅Ge_{3-x}Sn_x ($x = 0-3$) (структурні типи Sm₅Ge₄ і Mn₅Si₃), а також обмежені тверді розчини заміщення на основі германіду Gd₁₁Ge₁₀ – 6 ат.% Sn, станідів GdSn₃, Gd₃Sn₇, GdSn₂ та Gd₁₁Sn₁₀ – 5,5, 2, 5 та 3,5 ат.% Ge. У системі існує три тернарні сполуки: Gd₂Ge_{3,84}Sn_{0,92} (структурний тип Nd₂Ge_{3,55}Sn_{1,24}, *oS40*, *Cmcm*), GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25} (структурний тип ScCo_{0,25}Si_{1,75}, *oS12*, *Cmcm*) та Gd₂Ge_{2,91}Sn_{0,80} (структурний тип Gd₂Ge_{3,38}Bi_{0,42}, *oS32*, *Cmcm*).

4. Система Gd–Si–Sb характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів Gd₅Si_{3-x}Sb_x ($x = 0-3$) зі структурою типу Mn₅Si₃ та обмежених твердих розчинів заміщення на основі силіциду Gd₅Si₄ – 5 ат.% Sb, антимонідів

GdSb і Gd_3Sb_4 – 4 і 11,5 ат.% Si, відповідно. У системі існує дві тернарні сполуки: $Gd_5Si_{2,8-2,3}Sb_{1,2-1,7}$ (структурний тип Sm_5Ge_4 , *oP36*, *Pnma*) і $Gd_5Si_{1,7-1,0}Sb_{2,3-3,0}$ (структурний тип Eu_5As_4 , *oP36*, *Cmce*).

5. У системі Gd–Ge–Sb утворюється неперервний ряд твердих розчинів між сполуками Gd_5Ge_3 та Gd_5Sb_3 (структурний тип Mn_5Si_3), а також обмежені тверді розчини заміщення на основі германідів $Gd_{11}Ge_{10}$ і Gd_5Ge_4 – 6 і 10 ат.% Sb, антимонідів GdSb і Gd_4Sb_3 – 6 і 28 ат.% Ge. У системі існує три тернарні сполуки: $Gd_6Ge_{4,3}Sb_{11,7}$ (структурний тип $Gd_6Ge_{4,3}Sb_{11,7}$, *oI46*, *Immm*), $Gd_2Ge_{3,28}Sb_{0,65}$ (структурний тип $Gd_2Ge_{3,38}Bi_{0,42}$, *oS32*, *Cmcm*) і $Gd_5Ge_{1,8-0,9}Sb_{2,2-3,1}$ (структурний тип Eu_5As_4 , *oS36*, *Cmce*).

6. Кристалічні структури тернарних сполук є представниками гомологічних серій лінійних неоднорідних структур, побудованих зрощенням фрагментів простих структурних типів $(3AlB_2|CaF_2|Po|CaF_2)_2 - Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$; $(3AlB_2|2CaF_2)_2 - Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$, $Gd_2Ge_{3,28}Sb_{0,65}$ і $La_2Ge_{3,03}Bi_{0,81}$; $(AlB_2|2CaF_2)_2 - GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25}$.

7. На ізоконцентраціях 55,6 ат.% Gd існують бінарні і тернарні фази, структури яких належать до споріднених структурних типів Gd_5Si_4 , Sm_5Ge_4 і Eu_5As_4 , причому при збільшенні вмісту атомів Sn чи Sb, структурні типи реалізуються у такому порядку: від Gd_5Si_4 ($c/a > 1$) до Sm_5Ge_4 та/чи Eu_5As_4 ($c/a \approx 1$).

8. У структурах тернарних сполук систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} атоми найменшого розміру (Si, Ge) характеризуються координаційним многогранником – тригональною призмою, за винятком сполуки $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ з октаедричною (тригонально-антипризматичною) координацією.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. ASM Alloy Phase Diagram Database (Release 2006/2022); Villars, P.; Okamoto, H.; Savvysyuk, I.; Cenzual, K., Eds. ASM International: Materials Park (Ohio), 2022.
2. Pauling File. Binaries Edition; Villars, P.; Cenzual, K.; Daams, J. L. C.; Hulliger, F.; Massalski, T. B.; Okamoto, H.; Osaki, K.; Prince, A., Eds. ASM International: Materials Park (Ohio), 2002.
3. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition. CD version 1.0; Massalski, T. B., Ed. ASM International: Materials Park (Ohio), 1996.
4. Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on DVD), Release 2022/23; Villars, P.; Cenzual, K., Eds. ASM International: Materials Park (Ohio), 2023.
5. Emsley, J. *The Elements, 2nd ed.*; Clarendon Press: Oxford, 1991; 251 p.
6. Гладишевський Р. Є. Прикладна кристалохімія. Практикум. Навчальний посібник. Видання четверте, доповнене / Р. Є. Гладишевський, С. Я. Пукас – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2022. – 126 с.
7. Novy, V. F.; Vickery, R. C.; Kleber, E. V. The gadolinium-iron system. *Trans. Metall. Soc. AIME*. 1961, 221, 580–585.
8. Stadelmaier, H. H.; Hofer, G. Phasen mit Diamant-Unterstruktur in ternären Beryllium-Legierungen. *Monatsh. Chem.* 1967, 98, 45–48.
9. Wolcyrz, M.; Kubiak, R.; Maciejewski, S. X-Ray investigation of thermal expansion and atomic thermal vibrations of tin, indium, and their alloys. *Phys. Status Solidi B*. 1981, 107, 245–253.
10. Li, J. Q.; Feng, X. W.; Sun, W. A.; Ao, W. Q.; Liu, F. S.; Du, Y. Solvothermal synthesis of nano-sized skutterudite $\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_{12}$ powders. *Mater. Chem. Phys.* 2008, 112, 57–62.
11. Roger, J.; Babizhetskii, V. S.; Hiebl, K.; Halet, J. F.; Guérin, R. Structural chemistry, magnetism and electrical properties of binary Gd silicides and Ho_3Si_4 . *J. Alloys Compd.* 2006, 407, 25–35.

12. Wosylus, A.; Meier, K.; Prots, Y. M.; Schnelle, W.; Rosner, H.; Schwarz, U.; Grin, Y. Unusual silicon connectivities in the binary compounds $GdSi_5$, $CeSi_5$, and Ce_2Si_7 . *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, *49*, 9002–9006.
13. Roger, J.; Halet, J. F.; Ben Yahia, M.; Babizhetskii, V. S.; Bauer, J.; Cordier, S.; Guérin, R.; Hiebl, K.; Rocquefelte, X.; Saillard, J. Y. Mn_5Si_3 -type host-interstitial boron rare-earth metal silicide compounds RE_5Si_3 : Crystal structures, physical properties and theoretical considerations. *J. Solid State Chem.* 2006, *179*, 2310–2328.
14. Babizhetskii, V. S.; Roger, J.; Députier, S.; Jardin, R.; Bauer, J.; Guérin, R. Solid state phase equilibria in the Gd–Si–B system at 1270 K. *J. Solid State Chem.* 2004, *177*, 415–424.
15. Wang, H.; Misra, S.; Wang, F.; Miller, G. J. Structural and magnetic characteristics of $Gd_5Ga_xSi_{4-x}$. *Inorg. Chem.* 2010, *49*, 4586–4593.
16. Пукас, С. Я.; Данильчук, І. О.; Стародуб, П. К.; Гладішевський, Р. Є. Система GdAl–GdSi при 600°C. *Фіз. хім. тверд. тіла.* 2011, *12*, 138–146.
17. Demchenko, P. Y.; Bodak, O. I.; Muratova, L. O. X-ray investigation of the Gd–Zn–Si system. *J. Alloys Compd.* 2002, *346*, 170–175.
18. Perri, J. A.; Banks, E.; Post, B. Polymorphism of rare earth disilicides. *J. Phys. Chem.* 1959, *63*, 2073–2074.
19. Tharp, A. G.; Johnson, Q. C.; Smith, G. S. Structures of the rare earth germanides at or near equiatomic proportions. *Acta Crystallogr.* 1966, *20*, 583–585.
20. Tobash, P. H.; DiFilippo, G.; Bobev, S.; Hur, N.; Sarrao, J. L.; Thompson, J. D. Structure and properties of Gd_3Ge_4 : The orthorhombic RE_3Ge_4 structures revisited ($RE = Y, Tb-Tm$). *Inorg. Chem.* 2007, *46*, 8690–8697.
21. Пукас, С. Я.; Гладішевський, Р. Є. Нова сполука із структурою типу Er_3Ge_4 у системі Gd–Ge. *Фіз. хім. тверд. тіла.* 2007, *8*, 347–351.
22. Venturini, G.; Ijjaali, I.; Malaman, B. RGe_{2-x} compounds ($R = Y, Gd-Ho$) with new ordered $ThSi_2$ -defect structures. *J. Alloys Compd.* 1999, *285*, 194–203.

23. Morozkin, A. V. Phase equilibria in the Gd–Ti–Ge system at 1070 K. *J. Alloys Compd.* 1999, 287, 185–188.
24. Gladyshevskii, E. I. Crystal structure of the digermanides of rare earth elements. *J. Struct. Chem.* 1964, 5, 523–529.
25. Savvysyuk, I. A.; Gladyshevskii, E. I.; Gladyshevskii, R. E. Crystal structures of RGe_3 and RGe_2 compounds ($R = Y, Gd, Tb$). Coll. Abstr. VII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, 1999, p. B17.
26. Mayer, I.; Shidlovsky, I. M_5X_3 -type rare earth silicides and germanides and their ternary phases with carbon. *Inorg. Chem.* 1969, 8, 1240–1243.
27. Pecharskii, V. K.; Gschneidner, K. A. Jr. Phase relationships and crystallography in the pseudobinary system Gd_5Si_4 – Gd_5Ge_4 . *J. Alloys Compd.* 1997, 260, 98–106.
28. Gladyshevskii, E. I.; Burnasheva, V. V. Compounds of gadolinium with germanium and their crystal structures. *Inorg. Mater.* 1965, 1, 1374–1377.
29. Tobash, P. H.; Lins, D.; Bobev, S.; Hur, N.; Thompson, J. D.; Sarrao, J. L. Vacancy ordering in $SmGe_{2-x}$ and $GdGe_{2-x}$ ($x = 0.33$): structure and properties of two Sm_3Ge_5 polymorphs and of Gd_3Ge_5 . *Inorg. Chem.* 2006, 45, 7286–7294.
30. Meier, K.; Kerkau, A.; Schwarz, U. Crystal structures of gadolinium pentagermanide, $GdGe_5$ and neodymium pentagermanide, $NdGe_5$. *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* 2009, 224, 373–374.
31. Romaka, L.; Stadnyk, Yu. V.; Romaka, V. V.; Konyk, M. B.; Stadnyshyn, M.; Demchenko, P. Peculiarities of component interaction in (Gd,Er)–V–Sn ternary systems at 870 K and crystal structure of RV_6Sn_6 stannides. *J. Alloys Compd.* 2011, 509, 8862–8869.
32. Wang, H. B.; Ryan, D. H.; Altounian, Z. The temperature induced structural transformation in $Gd_5Si_xSn_{4-x}$ ($x = 0$ and 0.4). *J. Phys.: Condens. Matter.* 2004, 16, 3053–3059.

33. Iandelli, A.; Palenzona, A.; Bonino, G. B. Sulla struttura dei composti intermetallici delle terre rare di formula $M\text{Sn}_2$. *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend.* 1966, 40, 623–628.
34. Сколоздра, Р. В.; Аксельруд, Л. Г.; Печарський, В. К.; Коретська, О. Е. Нові сполуки системи Gd–Sn і їхня кристалічна структура. *Допов. Акад. наук Укр. РСР. Сер. Б.* 1986, 12–48.
35. Borzone, G.; Fornasini, M. L.; Parodi N.; Ferro R. Gd–Sb system: standard enthalpies of formation of solid alloys and crystal structure of $\text{Gd}_{16}\text{Sb}_{39}$. *Intermetallics* 2000, 8, 189–194.
36. Jeitschko, W.; Altmeyer, R. O.; Schelk, M.; Rodewald, U.C. Lanthanoid antimonides Ln_2Sb_5 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) and rationalization of chemical bonding withing the antimony polyanion by combining the Zintl-Klemm concept with bond-lenght bond-strenght relationships. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001, 627, 1932–1940.
37. Eatough, N. L.; Hall, H. T. High-pressure synthesis of rare earth diantimonides. *Inorg. Chem.* 1969, 8, 1439–1445.
38. Rieger, W.; Parthé, E. Antimonides with D88 and $\text{Hf}_5\text{Sn}_3\text{Cu}$ structure types. *Acta Crystallogr. B.* 1968, 24, 456–458.
39. Holtzberg, F.; Methfessel, M. S.; Suits, J. C. Ferromagnetism in Gd–Bi, Sb compounds with the Th_3P_4 structure. *Proc. 3 Conf. Rare Earth Res.* 1964, 385–399.
40. Samsonov, G. V.; Abdusalyamova, M. N.; Shokirov, K. S. Thermal expansion of rare earth monoantimonides. *Inorg. Mater.* 1974, 10, 790–791.
41. Zhuang, Y. H.; Huang, W. D.; Li, J. Q.; Jian, Y. X.; Huang, J. L. Isothermal section of the Gd–Ge–Si ternary system at 900°C. *J. Alloys Compd.* 2006, 414, 78–81.
42. Zhuang, Y.; Nie, Y.; Li, J. The isothermal section (500°C) of the phase diagram of the ternary system Ge–Ho–Si. *J. Less-Comm. Met.*, 1991, 167, 217–222.

43. Pecharsky, A. O.; Pecharskii, V.K.; Gschneidner, K. A. Jr. Phase relationships and low temperature heat capacities of alloys in the Y_5Si_4 - Y_5Ge_4 pseudo binary system. *J. Alloys Compd.* 2004, 379, 127–134.
44. McColm, I. J.; Ward, J. M. Hydrogen sorption properties of D88-type systems: IV. Y_5Ge_3 and Y_5Si_3 - Y_5Ge_3 solid solutions. *J. Alloys Compd.* 1992, 178, 91–100.
45. Shpyrka, Z. M.; Stepien Damm, J.; Kyrchiv, G.; Starodub, P. K. Crystallographic investigation of the $La(Ge,Si)_{2-x}$ solid solutions. Coll. Abstr. VII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, 1999, p. B21
46. Guloy, A. M.; Corbett, J. D. Syntheses and structure of the La_5Ge_3Z phases ($Z = Si, Sn, Pb, Ga, In$): structural relationships among the M_5X_4 -type structures. *J. Solid State Chem.* 2005, 178, 1112–1124.
47. Liu, X. B.; Altounian, Z. Phase relationships and crystal structure in the pseudobinary system La_5Si_4 - La_5Ge_4 . *J. Alloys Compd.* 2012, 540, 1–5.
48. Morozkin, A. V.; Stupnikov, V. A.; Nikiforov, V. N.; Imaoka, N.; Morimoto, I. Thermoelectric properties of the solid solutions based on $ThSi_2$ -type $CeSi_2$ compound. *J. Alloys Compd.* 2006, 415, 12–15.
49. Haschke, H.; Nowotny, H.; Benesovsky, F. Untersuchungen im system cer-silicium-germanium. *Monatsh. Chem.* 1966, 97, 1452–1458.
50. Boutarek, N.; Madar, R.; Lambert Andron, B.; Auffret S.; Pierre J. Crystallographic properties of $Ce(Si,Ge)_{2-x}$ solid solutions. *J. Alloys Compd.* 1992, 189, 9–15.
51. Zhang, H.; Mudryk, Y. S.; Zou, M.; Pecharskii, V. K.; Gschneidner, K. A. Jr.; Long Y. Phase relationships and crystallography of annealed alloys in the Ce_5Si_4 - Ce_5Ge_4 pseudobinary system. *J. Alloys Compd.* 2009, 487, 98–102.
52. Zhang, H.; Mudryk, Y. S.; Cao, Q.; Pecharskii, V. K.; Gschneidner, K. A. Jr.; Long Y. Phase relationships, and structural, magnetic, and magnetocaloric properties in the Ce_5Si_4 - Ce_5Ge_4 system. *J. Appl. Phys.* 2010, 107, 013909, 1–10.

53. Yang, H. F.; Rao, G. H.; Liu, G. Y.; Ouyang, Z. W.; Liu, W. F.; Feng, X. M.; Chu, W. G.; Liang, J. K. Crystal structure and magnetic properties of $\text{Pr}_5\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x$ compounds. *J. Magn. Mater.* 2003, 263, 146–153.
54. Yang, H. F.; Rao, G. H.; Chu, W. G.; Liu, G. Y.; Ouyang, Z. W.; Liang, J. K. Crystal structure and phase relationships in the pseudobinary system $\text{Pr}_5\text{Si}_4\text{--Pr}_5\text{Ge}_4$. *J. Alloys Compd.* 2002, 339, 189–194.
55. Yang, H. F.; Rao, G. H.; Liu, G. Y.; Ouyang, Z. W.; Liu, W. F.; Feng, X. M.; Chu, W. G.; Liang, J. K. Crystal structure and phase relationships in the pseudobinary system $\text{RE}_5\text{Si}_4\text{--RE}_5\text{Ge}_4$ ($\text{RE} = \text{Nd}$ and Pr) at 1273 K. *J. Alloys Compd.* 2003, 348, 150–156.
56. Magen, C.; Ritter, C.; Morellon, L.; Algarabel, P. A.; Ibarra, M. R. Magnetic ordering in the monoclinic structure of $\text{Nd}_5\text{Si}_{1.45}\text{Ge}_{2.55}$ and $\text{Pr}_5\text{Si}_{1.5}\text{Ge}_{2.5}$ studied by means of neutron powder diffraction. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2004, 16, 7427–7437.
57. Yang, H. F.; Rao, G. H.; Liu, G. Y.; Ouyang, Z. W.; Liu, W. F.; Feng, X. M.; Chu, W. G.; Liang, J. K. Structure dependence of magnetic properties of $\text{Nd}_5\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x$ ($x = 1.2$ and 2). *Phys. B.* 2003. 325, 293–299.
58. Yang, H. F.; Rao, G. H.; Liu, G. Y.; Ouyang, Z. W.; Liu, W. F.; Feng, X. M.; Chu, W. G.; Liang, J. K. Crystal structure and phase relationships in the pseudobinary system $\text{Nd}_5\text{Si}_4\text{--Nd}_5\text{Ge}_4$. *J. Alloys Compd.* 2002, 346, 190–196.
59. Ahn, K.; Pecharskii, V. K.; Gschneidner, K. A. Phase relationships, and the structural, magnetic, and thermodynamic properties in the $\text{Sm}_5\text{Si}_x\text{Ge}_{4-x}$ pseudobinary system. *Phys. Rev. B.* 2007, 76, 014415, 1–13.
60. Shpyrka, Z. M.; Safijanyk, O.; Konczyk, J.; Marciniak, B.; Bodak, O. I. X-ray investigation of the $\text{Gd}(\text{Si},\text{Ge})_{2-x}$ solid solution. *Вісник Львів. ун-ту, Сер. Хім.* 2007, 48, 26–30.
61. Лучит, Л.; Шпирка, З.; Герман, Н.; Серкіз, Р. Перерізи $\text{GdSi}_{1.5}\text{--RGe}_{1.5}$ ($R = \text{Tm}, \text{Dy}$). *Вісник Львів. ун-ту, Сер. Хім.* 2016, 57, 34–44.

62. Zou, J. D.; Liu, J.; Yan, M. Crystal structure and magnetic properties of $\text{GdSi}_{1.78}$, $\text{Gd}(\text{Si}_{0.684}\text{Ge}_{0.316})_{1.78}$, $\text{GdGe}_{1.57}$, and GdSn_2 compounds. *J. Magn. Magn. Mater.* 2015, 385, 77–82.
63. Муратова, Л. О.; Бодак, О. І.; Гладишевський, Є. І. Система гадоліній–германій–кремній. *Вісник Львів. ун-ту, Сер. Хім.* 1975, 17, 30–32.
64. Misra, S.; Miller, G. J. On the distribution of tetrelide atoms (Si,Ge) in $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$. *J. Solid State Chem.* 2006, 179, 2290–2297.
65. Schobinger Papamantellos, P.; Buschow, K. H. J. Magnetic structure changes observed by neutron diffraction in the system $\text{TbGe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$). *J. Magn. Magn. Mater.* 1988, 71, 134–146.
66. Ritter, C.; Morellon, L.; Algarabel, P. A.; Magen, C.; Ibarra, M. R. Magnetic and structural phase diagram of $\text{Tb}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$. *Phys. Rev. B.* 2002. 65, 094405, 1–10.
67. Garlea, V. O.; Stassis, C.; Zarestky, J. L.; Jones, C. Y.; Lin, L. L.; Schlagel, D. L.; Lograsso, T. A.; Tsokol, A. O.; Pecharskii, V. K.; Gschneidner, K. A. Neutron diffraction studies of the magnetoelastic compounds $\text{Tb}_5\text{Si}_x\text{Ge}_{4-x}$ ($x = 2.2$ and 2.5). *Phys. Rev. B.* 2005, 72, 104431, 1–9.
68. Iraldi, R.; Nguyen, V. N.; Rossat Mignod, J. M.; Tch  ou, F. Mössbauer effect measurements in the dysprosium-silicon and dysprosium gallium equiatomic compounds. *Solid State Commun.* 1974, 15, 1543–1546.
69. Nirmala, R.; Sankaranarayanan, V.; Sethupathi, K.; Morozkinm A. V.; Cai, Q.; Chu, Z.; Yang, J. B.; Yelon, W. B.; Malik, S. K. Magnetization and neutron diffraction studies on $\text{Dy}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. Magnetization and neutron diffraction studies on $\text{Dy}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. *J. Appl. Phys.* 2005, 97, 10M314, 1–3.
70. Schobinger Papamantellos, P.; Buschow, K. H. J. The magnetic phase diagram of $\text{HoGe}_{1-x}\text{Si}_x$ studied by neutron diffraction and magnetic measurements. *J. Solid State Chem.* 1987, 70, 249–261.
71. Schobinger Papamantellos P. The magnetic structure of $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{8.75}\text{Si}_{1.2}$ determined by neutron diffraction. *Rare Earth Mod. Sci. Technol.* 1980, 2, 409–414.

72. Thuy, N. P.; Hien, N. T.; Tai, L. T.; Chen, Y.Y.; Yao, Y. D.; Wang, C. R.; Lin, S. H.; Ho, J. C.; Nguyen, T. P.; Thang, P. D.; Klaasse, J. C. P. Crystallographic, magnetic and calorimetric studies of $\text{Ho}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. *J. Magn. Magn. Mater.* 2003, *262*, 432–436.
73. Ritter, C.; Magen, C.; Morellon, L.; Algarabel, P.A.; Ibarra, M. R.; Pereira, A. M.; Araujo, J. P.; Sousa, J. B. Magnetic and crystal structure of $\text{Ho}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ studied by neutron diffraction. *Phys. Rev. B.* 2009, *80*, 104427, 1–14.
74. Kozak, R. S.; Pukas, S. Y.; Shpyrka, Z. M.; Hlukhyy, V. H.; Fässler, T. F.; Gladyshevskii, R. E. A new ternary compounds in the Er–Ge–Si system. *Coll. Abstr. 10 International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds*, Lviv, Ukraine, 2007, p. 132.
75. Thuéry, P.; El Maziani, F.; Clin, M.; Schobinger Papamantellos, P.; Buschow, K. H. J. Magnetic phase diagram of $\text{ErGe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 < x < 1$). *J. Magn. Magn. Mater.* 1993, *127*, 93–102.
76. Pecharsky, A. O.; Gschneidner, K. A. Jr.; Pecharskii, V. K.; Schlagel, D. L.; Lograsso, T. A. Phase relationships and structural, magnetic, and thermodynamic properties of alloys in the pseudobinary Er_5Si_4 – Er_5Ge_4 . *Phys. Rev. B.* 2004, *70*, 144419, 1–11.
77. Ritter, C.; Magen, C.; Morellon, L.; Algarabel, P. A.; Ibarra, M. R.; Pecharskii, V. K.; Tsokol, A. O.; Gschneidner, K. A. Jr. Magnetic and crystal structures of $\text{Er}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2006, *18*, 3937–3950.
78. Kim, J. H.; Kimura, S. I.; Kwon, Y. S.; Kim, S. J.; Lee, C. I.; Jung, M. A.; Oh, H. J.; Rhyee, J. S.; Jo, Y.; Mitani, H.; Miyazaki, H. Kondo-like behavior in magnetic and thermal properties of single-crystal $\text{Tm}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. *Phys. Rev. B.* 2010, *81*, 104401, 1–8.
79. Mayer, I.; Fromerman, Y. The $\text{YbSi}_x\text{Ge}_{2-x}$ system. *J. Less-Common Met.* 1968, *15*, 355–356.

80. Ahn, K.; Tsokol, A. O.; Mozharivskyj, Y. A.; Gschneidner, K. A.; Pecharskii, V. K. Phase relationships and structural, magnetic, and thermodynamic properties of the $\text{Yb}_5\text{Si}_4\text{-Yb}_5\text{Ge}_4$ pseudobinary system. *Phys. Rev. B.* 2005, 72, 054404, 1–11.
81. Stetskiv, A. O.; Pavlyuk, V. V.; Bodak, O. I. X-ray Investigation of the Ce–Si–Sn System at 670 K. *Pol. J. Chem.* 1998, 72, 959–961.
82. Stetskiv, A. O.; Pavlyuk, V. V.; Bodak, O. I. Isothermal section of the phase diagram of the Ce–Ge–Sn system at 670 K. *Pol. J. Chem.* 1998, 72, 808–811.
83. Mozharivskyj, Y. A.; Tsokol, A. O.; Miller, G. J. Structural variations in $\text{Gd}_5\text{Si}_{4-x}\text{Sn}_x$: size vs. electronic effects. *Z. Kristallogr.* 2006, 221, 493–501.
84. Tobash, P. H.; Meyers, J. J.; DiFilippo, G.; Bobev, S.; Ronning, F.; Thompson, J. D.; Sarrao, J. L. Structure and properties of a new family of nearly equiatomic rare-earth metal-tin-germanides $\text{RESn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd-Tm}$): an unusual example of site preferences between elements from the same group. *Chem. Mater.* 2008, 20, 2151–2159.
85. Стецьків, А. О.; Павлюк, В. В. Нові тернарні сполуки у системах R-Ge-Sn ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}$). *Вісник Львів. ун-ту, Сер. Хім.* 2001, 40, 94–97.
86. Dürr, I.; Röhr, C. The new complex lanthanum tetrelide $\text{La}_{55}\text{Sn}_{36.6}\text{Ge}_{24.4}$. *J. Alloys Compd.* 2012, 514, 81–90.
87. Dürr, I.; Röhr, C. New lanthanum stannide/germanides: $\text{La}_3\text{Sn}_{4.4}\text{Ge}_{0.6}$, $\text{La}_3\text{Sn}_{3.1}\text{Ge}_{0.9}$ und $\text{La}_9\text{Sn}_{6.7}\text{Ge}_{3.3}$. *Z. Naturforsch. B.* 2011, 66, 1015–1028.
88. Tobash, P. H.; Bobev, S.; Ronning, F.; Thompson, J. D.; Sarrao, J. L. Structural chemistry and magnetic properties of $\text{RE}_2[\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}]_5$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Sm}$) and $\text{RE}[\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}]_5$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Tb}$): four new rare-earth metal intermetallic compounds with germanium zig-zag chains and tin square-nets. *J. Alloys Compd.* 2009, 488, 511–517.
89. Gil, A.; Penc, B.; Baran, S.; Hoser, A.; Szytula, A. Neutron diffraction studies of $\text{RSn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ ($\text{R} = \text{Tb- Er}$) compounds. *J. Solid State Chem.* 2011, 184, 1631–1637.

90. Gupta, S.; Suresh, K. G.; Nigam, A. K. Magnetic, magnetocaloric and magnetotransport properties of $R\text{Sn}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}$ compounds ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{and Er}; x = 0.1$). *J. Magn. Magn. Mater.* 2013, 342, 61–68.
91. Jehle, M.; Durr, I.; Fink, S.; Lang, B.; Langenmaier, M.; Steckhan, J.; Rohr, C. New members of the $A_2M'M''_2$ structure family ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Yb}, \text{La}; M' = \text{In}, \text{Sn}; \text{Pb}; M'' = \text{Si}, \text{Ge}$). *J. Solid State Chem.* 2015, 221, 351–363.
92. Zhang, J.; Ding, F.; Lee, J. J.; Shan, G.; Bobev, S. One structure, two elements – LuGe_2 superconductor vs ordinary metallic conductor LuSn_2 . A case study on how site-selective germanium for tin atom substitution leads to modulating of the charge distribution. *Inorg. Chem.* 2020, 59, 16853–16864.
93. Kaczorowski, D.; Szytula, A. Low-temperature physical properties of TmSnGe and LuSnGe . *J. Alloys Compd.* 2015, 622, 640–643.
94. Kozlov, A. Y.; Pavlyuk, V. V. Investigation of the interaction of the components in the Y-Si-Sb system at 670 K. *J. Alloys Compd.* 2004, 370, 192–197.
95. Стецьків, А. О.; Павлюк, В. В.; Бодак, О. І. Фазові рівноваги у потрійній системі Ce-Si-Sb при 670 К. *Укр. хім. журн.* 1999, 65, 4, 87–89.
96. Morozkin, A. V. Dy-Sb-Si system at 1100 K and ternary intermetallic phases in the Dy-Sb-Si and Gd-Sb-Si systems. *J. Alloys Compd.* 2003, 358, L6–L8.
97. Козлов, А. Ю. Системи стибію з 3d-металами (Ti, Zr, Y) та силіцієм і германієм та деякі споріднені. *Автореф. дис. ... канд. хім. наук*, Львів. унів., Львів, 2004. – 20 с.
98. Stetskiv, A. O.; Pavlyuk, V. V.; Bodak, O. I. Interaction of the components in the Ce-Ge-Sb system. *Pol. J. Chem.* 1998, 72, 956–958.
99. Liu, H.; Liao, C.; Zeng, W.; Yang, T.; Zeng, L.; He, W. Phase equilibria in the Gd-Ge-Sb system at 773 K and the magnetic properties of novel compound $\text{Gd}_8\text{Ge}_{13.29}\text{Sb}_{1.72}$. *J. Alloys Compd.* 2020, 825, 153841, 1–7.

100. Стецьків, А. О. Взаємодія компонентів у потрійних системах Ce–{Si,Ge}–{C,Sn,Sb,Bi}, фазові рівноваги та кристалічна структура сполук. *Автореф. дис. ... канд. хім. наук*, Львів. унів., Львів, 1999. – 20 с.
101. Stetskiv, A. O.; Pavlyuk, V. V.; Bodak, O. I. Isothermal section of the phase diagram of the Ce–Ge–Bi system at 670 K. *Ukr. Khim. Zh.* 1998, 64, 3, 22–24.
102. Kozlov, A. Y.; Pavlyuk, V. V.; Davydov, V. M. The crystal structure of the new ternary compounds $RE_5Sb_2X_2$ ($RE = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm; X = Si$ or Ge). *Intermetallics*. 2004, 12, 151–155.
103. Kozlov, A. Y.; Pavlyuk, V. V. Solid solutions based on the M_5X_3 binary compounds in the M –(Si,Ge)–Sb ternary systems ($M = Ti, Zr, Y; X = Si, Ge, Sb$). *Pr. Nauk. - Wyzsza Szk. Pedagog. Czestochowa, Chem. Ochr. Srodowiska*. 2003. 8, 23–28.
104. Bie, H.; Mar, A. Rare-earth tetrel antimonides $RE_5Tt_xSb_{3-x}$ ($RE = La-Nd; Tt = Si, Ge$). *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 3403–3413.
105. Nikiforov, V. N.; Pryadun, V. V.; Morozkin, A. V.; Irkhin, V. I. Ferromagnetism and transport properties of the Kondo system $Ce_4Sb_{1.5}Ge_{1.5}$. *Phys. B*. 2014, 443, 80–83.
106. Svitlyk, V. O.; Cheung, Y. Y. J.; Mozharivskyj, Y. A. Structural, magnetic and magnetocaloric properties of the $Gd_5Si_{4-x}Sb_x$ ($x = 0.5-3.5$) phases. *J. Magn. Magn. Mater.* 2010, 322, 2558–2566.
107. Nirmala, R.; Morozkin, A. V.; Malik, S. K. Magnetocaloric effect in the intermetallic compound $Gd_5Si_2Sb_2$. *Europhys. Lett.* 2005, 72, 652–657.
108. Morozkin, A. V.; Buddhikot, D. D.; Nigam, A. K.; Isnard, O.; Mozharivskyj, Y. A. Magnetic properties of Th_3P_4 -type $Tb_4Sb_{3-x}(Si,Ge,Bi)_x$ solid solutions. *J. Alloys Compd.* 2009, 478, 22–29.
109. Morozkin, A. V.; Isnard, O. Magnetic order of Mn_5Si_3 -type Tb_5Sb_3 and $Tb_5Si_{1.5}Sb_{1.5}$. *J. Magn. Magn. Mater.* 2011, 323, 3189–3197.

110. Lam, R.; McDonald, R.; Mar, A. Rare-earth germanium antimonides $RE_6Ge_{5-x}Sb_{11+x}$ ($RE = La-Nd, Sm, Gd-Dy$). I. Syntheses and structures. *Inorg. Chem.* 2001, *40*, 952–959.
111. Bie, H.; Mar, A. Ge pairs and Sb ribbons in rare-earth germanium antimonides $RE_{12}Ge_{7-x}Sb_{21}$ ($RE = La-Pr$). *Chem. Asian J.* 2009, *4*, 1465–1473.
112. Guloy, A. M.; Corbett, J. D. The lanthanum-germanium system. nineteen isostructural interstitial compounds of the La_5Ge_3 host. *Inorg. Chem.* 1993, *32*, 3532–3540.
113. Nasir, N.; Grytsiv, A. V.; Rogl, P.; Saccone, A.; Giester, G. Phase equilibria in systems $Ce-M-Sb$ ($M = Si, Ge, Sn$) and superstructure $Ce_{12}Ge_{9-x}Sb_{23+x}$ ($x = 3.870 \pm 1$). *J. Solid State Chem.* 2009, *182*, 645–656.
114. Janice Cheung, Y. Y.; Svitlyk, V. O.; Mozharivskyj, Y. A. $Gd_4Ge_{3-x}Pn_x$ ($Pn = P, Sb, Bi, x = 0.5-3$): stabilizing the nonexisting Gd_4Ge_3 binary through valence electron concentration. Electronic and magnetic properties of $Gd_4Ge_{3-x}Pn_x$. *Inorg. Chem.* 2012, *51*, 10169–10175.
115. Chernyshov, A. S.; Mudryk, Y. S.; Paudyal, D.; Pecharskii, V. K.; Gschneidner, K. A. Jr.; Schlagel, D. L.; Lograsso, T. A. Magnetostructural transition in $Gd_5Sb_{0.5}Ge_{3.5}$. *Phys. Rev. B.* 2009, *80*, 184416, 1–9.
116. Yao, J.; Zhang, Y.; Wang, P. L.; Lutz, L.; Miller, G. J.; Mozharivskyj, Y. A. Electronically induced ferromagnetic transitions in Sm_5Ge_4 -type magneto-responsive phases. *Phys. Rev. Lett.* 2013, *110*, 077204, 1–5.
117. Гвоздецький, В.; Герман, Н.; Гладишевський, Р. Фазові рівноваги в системах $\{Ce, Yb\}-Fe-Ge-Sb$ при $500^\circ C$. Кристалографічні параметри сполук $CeFe_2Ge_2$ та $CeFe_{0.72}Ge_2$. *Вісник Львів. ун-ту, Сер. Хім.* 2013, *54*, 11–18.
118. Rauscher, J. F.; Kauzlarich, S. M.; Ikeda, T.; Snyder, G. J. Synthesis, structure, and high temperature thermoelectric properties of $Yb_{11}Sb_{9.3}Ge_{0.5}$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2007, *633*, 1587–1594.

119. Barry, S. D.; Tkachuk, A. V.; Bie, H.; Blanchard, P. E. R.; Mar, A. Ternary rare-earth bismuthides RE_5SiBi_2 and RE_5GeBi_2 ($RE = La-Nd, Gd-Er$): Stabilization of the β - Yb_5Sb_3 -type structure through tetrel substitution. *J. Solid State Chem.* 2011, *184*, 21–29.
120. Стецьків, А. О.; Горечий, А. І.; Чумак, І. В.; Дмитрів, Г. С.; Павлюк, В. В. Нові тернарні сполуки у системах Ce–Cu–Cd, Ce–Si–Bi і Fe–Zn–Sb. *Вісник Львів. ун-ту, Сер. Хім.* 1999, *38*, 13–14.
121. Svitlyk, V. O.; Campbell, B. J.; Mozharivskyj, Y. A. $Gd_5Si_{4-x}Bi_x$ structures: Novel slab sequences achieved by turning off the directionality of nearest-slab interactions. *Inorg. Chem.* 2009, *48*, 10364–10370.
122. Zhang, J.; Hmiel, B.; Antonelli, A.; Tobash, P. H.; Bobev, S.; Saha, S. R.; Kirshenbaum, K. C.; Greene, R. L.; Paglione, J. New rare-earth metal germanides with bismuth substitution. Synthesis, structural variations, and magnetism of the $RE[Bi_xGe_{1-x}]_2$ ($RE = Y, Pr, Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$) compounds, *J. Solid State Chem.* 2012, *196*, 586–595.
123. <http://matersciimc.lnu.edu.ua/equipment/x-ray-fluorescent-spectrometer/>
124. Gladyshevskii, R. E. *Methods to Determine Crystal Structures. Textbook*, Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка: Львів, 2015; 135 с.
125. Kraus, W.; Nolze, G. POWDER CELL for Windows. Berlin, 1999.
126. STOE *WinXPow* (Version 2.21). STOE & CIE GmbH: Darmstadt, 2005.
127. Černý, R.; Favre-Nicolin, V.; Rohlíček, J.; Hušák, M. FOX, current state and possibilities. *Crystals.* 2017, *7*, 322.
128. Rodriguez-Carvajal, J. Recent developments of the Program *FULLPROF*. *Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter.* 2001, *26*, 12–19.
129. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 1969, *2*, 65–71.
130. Крип'якевич, П. І. Структурні типи інтерметалічних сполук. *Наука*, 1977, 290 с.

131. Parthé, E.; Gelato, L.; Chabot, B.; Penzo, M.; Cenzual, K.; Gladyshevskii, R. *TYPIX Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types*, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
132. *International Tables for Crystallography. Vol. A*. Ed. T. Hahn, Dordrecht (The Netherlands): Kluwer, 2002.
133. Gelato, L. M.; Parthé, E. STRUCTURE TIDY – a computer program to standardize crystal structure data. *J. Appl. Crystallogr.* 1987, 20, 139–143.
134. Dankevych, R.; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. The ternary system Gd–Si–Sn at 600°C. *Coll. Abstr. XV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds*, Lviv, Ukraine, September 25–27, 2023; p. 68.
135. Dankevych, R.; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. The ternary system Gd–Ge–Sn. *Vopr. Khim. Khim. Technol.* 2023, 23 (5), 14–23.
136. Dankevych, R.; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Phase equilibria in the ternary system Gd–Ge–Sn at 600°C. *Coll. Abstr. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds*, Lviv, Ukraine, September 22–26, 2019; p. 76.
137. Данкевич, Р.; Токайчук, Я.; Гладисhevський, Р. Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Gd–Si–Sb при 600°C. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 2023, 64, 51–63.
138. Данкевич, Р.; Токайчук, Я.; Гладисhevський, Р. Система Gd–Si–Sb при 600°C. *Зб. наук. праць XVIII Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2021”*, м. Львів, Україна, 31 травня – 2 червня, 2021; с. Н28.
139. Dankevych, R.; Tokaychuk, Ya. The ternary system Gd–Ge–Sb at 600°C. *Chem. Met. Alloys* 2022, 15 (1/2), 12–16.
140. Данкевич, Р. В.; Токайчук, Я. О.; Гладисhevський, Р. Є. Система Gd–Ge–Sb при 600°C. *Матер. VI Всеукраїнської наукової конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”*, м. Житомир, Україна, 5 жовтня, 2022; с. 78–79.

141. Dankevych, R. V.; Tokaychuk, Ya. O.; Gladyshevskii, R. E. Crystal structure of the new ternary compound $Gd_2Ge_{2.88}Sb_{0.65}$. *Зб. тез. допов. V Міжнародної (XV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”*, Вінниця, Україна, 22–24 березня, 2022; с. 43.
142. Tokaychuk, Ya.; Vynnyk, R.; Dankevych, R.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the ternary compound $La_2Ge_{3.03}Bi_{0.81}$. *Chem. Met. Alloys* 2020, 13 (3/4), 55–60.
143. Dankevych, R.; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the ternary compound $Gd_2Ge_{3.84}Sn_{0.92}$. *Chem. Met. Alloys* 2019, 12 (1/2), 33–38.
144. Данкевич, Р.; Токайчук, Я.; Гладисhevський, Р. Кристалічна структура сполуки $Gd_2Ge_{3.85}Sn_{0.93}$. *Зб. наук. праць XVII Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2019”*, м. Львів, Україна, 2–5 червня, 2019; с. Н41.
145. Dankevych, R.; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Phase relations in the system $GdGe_xSn_{2-x}$ ($x = 0-1$). *Coll. Abstr. XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds*, Lviv, Ukraine, September 25–29, 2016; p. 96.
146. Antonyshyn, I.; Zhak, O. V.; Oryshchyn, S. V.; Babizhetskii, V. S.; Hoch, C.; Akselrud, L. G. Crystal structure of the new ternary antimonide Ho_5GaSb_3 . *Z. Naturforsch. B.* 2009, 64, 909–914.
147. Savvysyuk I.; Semuso N.; Gladyshevskii R. Crystal structure of praseodymium germanide $PrGe_{1.91}$. *Chem. Met. Alloys* 2017, 10, 69–75.
148. Schobinger Papamantellos P.; De Mooij D. B.; Buschow K. H. J. Crystallographic and magnetic structure of $TbGe_2$. *J. Less-Common Met.* 1988, 144, 265–274.
149. Мокра І. Р.; Печарський В. К.; Шпирка З. М.; Бодак О. І.; Бельський В. К.; Пац І. Є. Кристалічна структура $DyGe_{1.85}$. *Допов. акад. наук УРСР, Сер. Б.* 1989, 3, 45–47.
150. Ijjaali I.; Venturini G.; Malaman B. Single crystal X-ray analysis of YGe_x compounds ($1 < x < 3$). *J. Alloys Compd.* 1999, 284, 237–242.

ДОДАТОК

**Список публікацій та відомості про апробацію основних результатів
дослідження здобувача за темою дисертаційної роботи**

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Dankevych, R.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the ternary compound $Gd_2Ge_{3.84}Sn_{0.92}$. *Chem. Met. Alloys* **2019**, *12* (1/2), 33–38.
<https://doi.org/10.30970/cma12.0392>
Особистий внесок здобувача: аналіз літературних відомостей, синтез зразка, одержання масиву рентгенівських дифракційних даних, виготовлення шліфа, здійснення фазового аналізу, уточнення кристалічної структури сполуки і підготовка статті до друку.
2. Tokaychuk, Ya.; Vynnyk, R.; **Dankevych, R.**; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the ternary compound $La_2Ge_{3.03}Bi_{0.81}$. *Chem. Met. Alloys* **2020**, *13* (3/4), 55–60.
<https://doi.org/10.30970/cma13.0405>
Особистий внесок здобувача: аналіз літературних відомостей, синтез зразка, одержання масиву рентгенівських дифракційних даних, виготовлення шліфа, здійснення фазового аналізу, уточнення кристалічної структури сполуки і підготовка статті до друку.
3. **Dankevych, R.**; Tokaychuk, Ya. The ternary system Gd–Ge–Sb at 600°C. *Chem. Met. Alloys* **2022**, *15* (1/2), 12–16.
<https://doi.org/10.30970/cma15.0423>
Особистий внесок здобувача: аналіз літературних відомостей, синтез зразків, одержання масивів рентгенівських дифракційних даних, виготовлення шліфів, здійснення фазового аналізу, визначення фазових рівноваг і побудова ізотермічного перерізу діаграми стану, уточнення кристалічної структури сполук і підготовка статті до друку.

4. **Данкевич, Р.;** Токайчук, Я.; Гладисhevський, Р. Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Gd–Si–Sb при 600°C. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* **2023**, 64, 51–63.

<https://doi.org/10.30970/vch.6401.051>

Особистий внесок здобувача: аналіз літературних відомостей, синтез зразків, одержання масивів рентгенівських дифракційних даних, виготовлення шліфів, здійснення фазового аналізу, визначення фазових рівноваг і побудова ізотермічного перерізу діаграми стану, уточнення кристалічної структури сполук і підготовка статті до друку.

5. **Dankevych, R.;** Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. The ternary system Gd–Ge–Sn. *Vopr. Khim. Khim. Technol.* **2022**, 23 (5), 14–23.

<https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-150-5-14-23>

Особистий внесок здобувача: аналіз літературних відомостей, синтез зразків, одержання масивів рентгенівських дифракційних даних, виготовлення шліфів, здійснення фазового аналізу, визначення фазових рівноваг і побудова ізотермічного перерізу діаграми стану, уточнення кристалічної структури сполук і підготовка статті до друку.

Апробація основних результатів дослідження на конференціях, симпозіумах, семінарах тощо:

1. **Dankevych, R.;** Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Phase relations in the system $GdGe_xSn_{2-x}$ ($x = 0-1$). Coll. Abstr. XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 25–29, 2016; p. 96. *(очна участь, стендова доповідь)*.
2. **Данкевич, Р.;** Токайчук, Я.; Гладисhevський, Р. Кристалічна структура сполуки $Gd_2Ge_{3,85}Sn_{0,93}$. Зб. наук. праць XVII Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2019”, м. Львів, Україна, 2–5 червня, 2019; с. Н41. *(очна участь, стендова доповідь)*.

3. **Dankevych, R.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Phase equilibria in the ternary system Gd–Ge–Sn at 600°C. Coll. Abstr. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 22–26, 2019; p. 76. *(очна участь, стендова доповідь)*.
4. **Данкевич, Р.**; Токайчук, Я.; Гладисhevський, Р. Система Gd–Si–Sb при 600°C. Зб. наук. праць XVIII Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2021”, м. Львів, Україна, 31 травня – 2 червня, 2021; с. Н28. *(очна участь, стендова доповідь)*.
5. **Dankevych, R. V.**; Tokaychuk, Ya. O.; Gladyshevskii, R. E. Crystal structure of the new ternary compound Gd₂Ge_{2.88}Sb_{0.65}. Зб. тез. допов. V Міжнародної (XV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”, м. Вінниця, Україна, 22–24 березня, 2022; с. 43. *(дистанційна участь, стендова доповідь)*.
6. **Данкевич, Р. В.**; Токайчук, Я. О.; Гладисhevський, Р. Є. Система Gd–Ge–Sb при 600°C. Матер. VI Всеукраїнської наукової конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, м. Житомир, Україна, 5 жовтня, 2022; с. 78–79. *(дистанційна участь, стендова доповідь)*.
7. **Dankevych, R.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. The ternary system Gd–Si–Sn at 600°C. Coll. Abstr. XV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 25–27, 2023; p. 68. *(дистанційна участь, стендова доповідь)*.
8. **Данкевич, Р. В.**; Токайчук, Я. О.; Гладисhevський, Р. Є. Кристалічна структура тернарних сполук у системі Gd–Ge–Sn за 600°C. Звітна наукова конференція співробітників Університету за 2018 рік *(очна участь, усна доповідь)*.
9. **Данкевич, Р. В.**; Токайчук, Я. О.; Гладисhevський, Р. Є. Фазові рівноваги та кристалічна структура тернарних сполук у системі Gd–Ge–Sn за 600°C. Звітна наукова конференція співробітників Університету за 2019 рік *(очна участь, усна доповідь)*.

10. Данкевич, Р. В.; Токайчук, Я. О.; Гладишевський, Р. Є. Кристалохімічні особливості сполук системи Gd–Ge–Sn. Звітна наукова конференція співробітників Університету за 2020 рік (*дистанційна участь, усна доповідь*).
11. Данкевич, Р. В.; Токайчук, Я. О.; Гладишевський, Р. Є. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Gd–{Si,Ge}–Sb за 600°C. Звітна наукова конференція співробітників Університету за 2021 рік (*дистанційна участь, усна доповідь*).
12. Данкевич, Р. В. Системи Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}: фазові рівноваги та кристалічна структура сполук. Науковий семінар кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, 12.09.2022 р. (*дистанційна участь, усна доповідь*).