

М. Кони́к¹, Л. Рома́ка¹, Ю. Стадник¹, В.В. Рома́ка², В. Пашкевич³

Фазові рівноваги в системі Gd–Cr–Ge при 1070 К

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, Львів, Україна, mariva.konyk@lnu.edu.ua

²Інститут досліджень твердого тіла, Дрезден, Німеччина, vromaka@gmail.com

³Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна, volodymyr.z.pashkevych@lpnu.ua

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного і рентгеноспектрального аналізів досліджено взаємодію компонентів та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Gd–Cr–Ge при 1070 К у повному концентраційному інтервалі. У системі Gd–Cr–Ge за температури відпалювання утворюються три тернарні сполуки: Gd₁₁₇Cr₅₂Ge₁₁₂ (структурний тип Tb₁₁₇Fe₅₂Ge₁₁₂, просторова група *Fm-3m*, символ Пірсона *cF1124*, $a = 2,8971(6)$ нм), GdCr₆Ge₆ (структурний тип SmMn₆Sn₆, просторова група *R6/mmm*, символ Пірсона *hP16*, $a = 0,51797(2)$, $c = 0,82901(4)$ нм) та GdCr_{1-x}Ge₂, для якої рентгенівським дифракційним методом порошку проведено уточнення кристалічної структури (структурний тип CeNiSi₂, просторова група *Smct*, символ Пірсона *oS16*, $a = 0,41569(1)$, $b = 1,60895(6)$, $c = 0,40318(1)$ нм, $R_{\text{Bragg}} = 0,0413$, $R_p = 0,0510$). Для сполуки GdCr_{1-x}Ge₂ визначено область гомогенності ($x = 0,73 - 0,69$).

Ключові слова: інтерметаліди, потрійна система, фазові рівноваги, кристалічна структура.

Подано до редакції 16.02.2021; прийнято до друку 26.04.2021.

Вступ

Експериментальні дані з дослідження взаємодії компонентів у металічних системах дозволяють отримати важливу інформацію стосовно утворення, температурної і концентраційної стабільності та кристалічної структури проміжних фаз для пошуку нових матеріалів із цінними властивостями. Серед потрійних систем R–M–Ge (R – рідкісноземельний метал, M – d-елемент) діаграми фазових рівноваг систем за участю рідкісноземельних металів, хрому та германію побудовані для R = Nd, Y і Er [1-3], для інших елементів досліджували структурні та фізичні характеристики окремих тернарних сполук. Згідно літературних відомостей для рідкісноземельних металів підгрупи ітрію встановлено існування тернарних сполук RCr₆Ge₆ (R = Y, Tb–Er) [4, 5], які належать до структурного типу HfFe₆Ge₆ (або MgFe₆Ge₆). Відомості про сполуку GdCr₆Ge₆ приведені в праці [6], автори якої вивчали твердий розчин GdMn_{6-x}Cr_xGe₆ зі структурою типу HfFe₆Ge₆. Нейтронографічні дослідження сполуки TbCr₆Ge₆

засвідчили, що структура германіду є частково розупорядкованою похідною структурного типу HfFe₆Ge₆ [7]. Аналіз літературних даних засвідчує, що германіди RCr_xGe₂ зі структурою типу CeNiSi₂ утворюються з рідкісноземельними металами Sm, Y, Gd–Er [8, 9] і характеризуються дефектністю в кристалографічній позиції перехідного металу. Зразки відповідних складів для обох серій сполук (RCr₆Ge₆, RCr_xGe₂) отримані за температури відпалювання 1070 К. При дослідженні системи Y–Cr–Ge при 870 К тернарних сполук у системі не виявлено [10], а за результатами подальших досліджень системи за температури 1070 К встановлено існування двох тернарних сполук YCr₆Ge₆ (структурний тип HfFe₆Ge₆) і YCr_{0,23}Ge₂ (структурний тип CeNiSi₂) [1]. Згідно результатів диференціального термічного аналізу германіди YCr₆Ge₆ і ErCr₆Ge₆ існують в доволі широкому температурному інтервалі до ~1120 К [1, 3]. Для рідкісноземельних металів, де R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, реалізуються сполуки стехіометричного складу RCrGe₃ зі структурою перовскіту BaNiO₃ [11], про

Таблиця 1

Дані ЕДРС і РФА для окремих сплавів системи Gd–Cr–Ge

Вихідний склад сплаву, ат.%	Склад експериментальний, ат.%	
	ЕДРС	РФА
Gd ₉ Cr _{43.5} Ge _{47.5}	Gd _{10.26} Cr _{43.15} Ge _{46.59}	Gd _{10.7} Cr _{42.9} Ge _{46.4}
Gd ₃₃ Cr ₇ Ge ₆₀	Gd _{34.87} Cr _{8.58} Ge _{56.55}	Gd _{32.6} Cr _{7.4} Ge ₆₀
Gd _{62.5} Cr ₁₀ Ge _{27.5}	Gd _{63.58} Cr _{9.3} Ge _{27.12}	Gd _{60.5} Cr _{11.8} Ge _{27.7}
Gd ₂₅ Cr ₃₂ Ge ₄₃	Gd _{25.21} Cr _{33.47} Ge _{41.32}	Gd _{26.3} Cr _{32.0} Ge _{41.7}
Gd ₄₅ Cr ₁₀ Ge ₄₅	Gd _{43.89} Cr _{11.23} Ge _{44.88}	Gd _{44.6} Cr _{10.3} Ge _{45.1}
Gd ₄₅ Cr ₂₀ Ge ₃₅	Gd _{43.98} Cr _{21.05} Ge _{34.97}	Gd _{44.4} Cr _{20.7} Ge _{34.9}

існування сполук Nd₁₁₇Cr₅₂Ge₁₁₂ і Sm₁₁₇Cr₅₂Ge₁₁₂ з кубічною структурою типу Tb₁₁₇Cr₅₂Ge₁₁₂ повідомляється в працях [2, 12].

В цій праці ми подаємо експериментальні результати дослідження взаємодії компонентів у системі Gd–Cr–Ge за температури 1070 К та структурні характеристики тернарних сполук.

I. Методики дослідження

Для побудови діаграми фазових рівноваг системи Gd–Cr–Ge зразки виготовляли методом електродугового сплавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не нижчий за 99,9 мас. %). Втрати шихти під час плавлення контролювали повторним зважуванням і, якщо маса зразка не відхилалась від маси шихти більш ніж на 1 - 2 %, склад сплаву вважали однаковим щодо шихти. Для надання сплавам рівноважного стану проводили гомогенізувальне відпалювання при 1070 К впродовж 700 год з подальшим гартуванням у холодній воді без попереднього розбивання ампул. Рентгенофазовий аналіз виконували за дифрактограмами зразків, одержаних на дифрактометрі ДРОН-4.0 (FeK_α-випромінювання). Елементний склад синтезованих зразків контролювали за допомогою рентгенофлуоресцентної спектроскопії (аналізатор ElvaX Pro). Мікроструктуру окремих сплавів досліджували за допомогою електронного мікроскопа TESKAN VEGA 3 LMU, який оснащений рентгеновським аналізатором з енергодисперсійною спектроскопією (ЕДРС). Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм виконували з використанням пакета програм WinCSD [13] (уточнення періодів ґратки). Визначення кристалічної структури сполук проводили методом порошку за експериментальними масивами даних, отриманих у кроковому режимі зйомки за кімнатної температури на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (Cu K_{α1}-випромінювання, графітовий монохроматор). Уточнювали координати атомів,

коефіцієнти заповнення правильних систем точок, ізотропні температурні поправки та розраховували теоретичні інтенсивності за допомогою комплексу програми FullProf Suite [14], використовуючи алгоритм розрахунку Рівельда [15].

II. Результати і обговорення

Для побудови діаграми фазових рівноваг потрібної системи Gd–Cr–Ge виготовлено 33 потрібних і 12 подвійних сплавів, гомогенізованих при температурі 1070 К впродовж 700 годин. Контроль сплавів після відпалу проводили методами рентгеновського фазового, рентгеноспектрального (ЕДРС) та рентгенофлуоресцентного (РФА) аналізів. В табл. 1, як приклад, приведено результати елементного складу для окремих зразків за даними ЕДРС і РФА, які задовільно узгоджуються з вихідними складами сплавів. За результатами рентгенофазового і рентгеноспектрального аналізів побудовано діаграму фазових рівноваг системи Gd–Cr–Ge при 1070 К (рис. 1). Результати ЕДРС аналізу окремих потрібних сплавів приведені в таблиці 2, фотографії мікроструктур деяких сплавів показані на рис. 2.

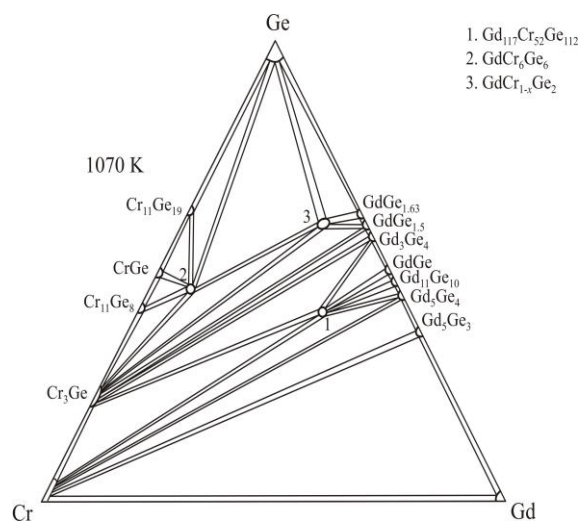


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Cr–Ge при 1070 К.

Таблиця 2

Дані ЕДРС і кристалографічні характеристики окремих сплавів системи Gd-Cr-Ge відпалених при 1070 К

Номинальний склад, ат. %	Фаза	Структурний тип	Періоди ґратки, нм			Дані ЕДРС, ат. %		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Gd	Cr	Ge
Gd ₂₀ Cr ₆₀ Ge ₂₀	Cr	Cr	0.4581(3)					
	Gd ₁₁₇ Cr ₅₂ Ge ₁₁₂	Tb ₁₁₇ Cr ₅₂ Ge ₁₁₂	2.8980(5)					
Gd ₆₃ Cr ₁₀ Ge ₂₇	Gd ₅ Ge ₃	Mn ₅ Si ₃	0.8594(3)		0.6428(5)	66.73		33.27
	Cr	Cr	0.4580(4)				100.0	
	Gd	Mg	0.3678(4)		0.5858(5)	100.0		
Gd ₂₅ Cr ₃₂ Ge ₄₃	Cr ₃ Ge	Cr ₃ Si	0.4626(3)				74.18	25.82
	Gd ₃ Ge ₄	Er ₃ Ge ₄	0.4100(3)	1.0751(5)	1.4310(6)	56.64		43.36
Gd ₃₀ Cr ₃₅ Ge ₃₅	Cr ₃ Ge	Cr ₃ Si	0.4628(3)					
	Gd ₁₁₇ Cr ₅₂ Ge ₁₁₂	Tb ₁₁₇ Cr ₅₂ Ge ₁₁₂	2.898(5)					
Gd ₅₀ Cr ₁₅ Ge ₃₅	Gd ₅ Ge ₃	Mn ₅ Si ₃	0.8594(3)		0.6429(4)	65.18	0.95	33.87
	Gd ₅ Ge ₄	Sm ₅ Ge ₄	0.7696(3)	1.4830(6)	0.7785(5)	55.32		44.68
	Cr	Cr	0.4581(4)				100.0	
Gd ₄₀ Cr ₂₅ Ge ₃₅	Gd ₁₁₇ Cr ₅₂ Ge ₁₁₂	Tb ₁₁₇ Cr ₅₂ Ge ₁₁₂	2.899(4)			43.47	17.33	39.20
	Gd ₅ Ge ₄	Sm ₅ Ge ₄	0.7695(5)	1.4828(6)	0.7784(5)	54.49		45.51
	Cr	Cr	0.4582(5)				100.0	
Gd ₂₀ Cr ₄₀ Ge ₄₀	Cr ₃ Ge	Cr ₃ Si	0.4629(5)					
	GdGe _{1.5}	AlB ₂	0.3976(3)		0.4202(5)			
Gd ₁₀ Cr ₄₅ Ge ₄₅	GdCr ₆ Ge ₆	SmMn ₆ Sn ₆	0.5177(3)		0.8288(5)	8.07	47.21	44.72
	Cr ₃ Ge	Cr ₃ Si	0.4631(4)				74.92	25.08
	GdCr _{1-x} Ge ₂	CeNiSi ₂	0.4157(4)	1.6088(6)	0.4030(5)	30.75	10.34	58.91
Gd ₄₅ Cr ₁₀ Ge ₄₅	GdGe	TII	0.4320(3)	1.080(5)	0.3974(5)	49.78		50.22
	Gd ₁₁₇ Cr ₅₂ Ge ₁₁₂	Tb ₁₁₇ Cr ₅₂ Ge ₁₁₂	2.8991(5)			41.62	17.44	40.94
	Gd ₃ Ge ₄	Er ₃ Ge ₄	0.4101(4)	1.0749(6)	1.4311(6)	41.96		58.04
Gd ₅ Cr ₅₀ Ge ₄₅	CrGe	FeSi	0.4780(3)					
	GdCr ₆ Ge ₆	SmMn ₆ Sn ₆	0.5176(3)		0.8289(6)			
	Gd ₁₁ Ge ₈	Gd ₁₁ Ge ₈	(сліди)					
Gd ₂₅ Cr ₂₅ Ge ₅₀	GdCr _{1-x} Ge ₂	CeNiSi ₂	0.4156(3)	1.6089(6)	0.4028(4)			
	Cr ₃ Ge	Cr ₃ Si	0.4630(5)					
	GdGe _{1.5}	AlB ₂	0.3976(4)		0.4201(3)			
Gd ₂₀ Cr ₂₅ Ge ₅₅	GdCr ₆ Ge ₆	SmMn ₆ Sn ₆	0.5177(4)		0.8290(6)	8.20	46.25	45.55
	GdCr _{1-x} Ge ₂	CeNiSi ₂	0.4160(4)	1.6088(6)	0.4031(4)	30.86	9.51	59.63
	Ge	C	0.5650(3)					100.0
Gd ₅ Cr ₃₅ Ge ₆₀	GdCr ₆ Ge ₆	SmMn ₆ Sn ₆	0.5178(4)		0.8290(5)			
	Ge	C	0.5649(4)					
	Cr ₁₁ Ge ₁₉	Mn ₁₁ Si ₁₉	(сліди)					
Gd ₃₃ Cr ₇ Ge ₆₀	GdCr _{1-x} Ge ₂	CeNiSi ₂	0.4159(3)	1.6073(6)	0.4029(4)	30.65	8.07	61.28
	GdGe _{1.5}	AlB ₂	0.3977(3)		0.4200(5)	40.26		59.74
Gd ₃₀ Cr ₅ Ge ₆₅	GdCr _{1-x} Ge ₂	CeNiSi ₂	0.4159(3)	1.6074(5)	0.4030(4)			
	Ge	C	0.5650(3)					
	GdGe _{1.63}	ThSi ₂	(сліди)					

У ході дослідження системи Gd-Cr-Ge відомості про подвійні системи Gd-Ge, Gd-Cr і Cr-Ge, які обмежують досліджувану потрійну систему, та структурні дані відповідних бінарних сполук використані з довідників [16, 17]. Згідно літературних відомостей у системі Gd-Cr [17] проміжних фаз не виявлено, що підтверджено в ході дослідження системи Gd-Cr-Ge. За результатами рентгенофазового і рентгеноспектрального аналізів зразки в потрійній області системи Gd₅Ge₃-Gd-Cr містять три фази в рівновазі – бінарну сполуку

Gd₅Ge₃, Gd і Cr (рис. 2,б). За температури відпалювання у подвійній системі Cr-Ge підтверджено існування бінарних сполук Cr₃Ge (СТ Cr₃Si), Cr₁₁Ge₈ (СТ Cr₁₁Ge₈), CrGe (СТ FeSi) і Cr₁₁Ge₁₉ (СТ Mn₁₁Si₁₉). Сполуку Cr₅Ge₃ зі структурою типу W₅Si₃ за температури дослідження ідентифікувати не вдалося. Згідно з рентгенофазовим аналізом зразок відповідного складу містив у рівновазі дві бінарні сполуки: Cr₃Ge і Cr₁₁Ge₈. Отриманий результат узгоджується з літературними відомостями [18], згідно яких сполука Cr₅Ge₃ існує в інтервалі високих

температур 1269 - 1535 К.

відповідних

стехіометричних

складів.

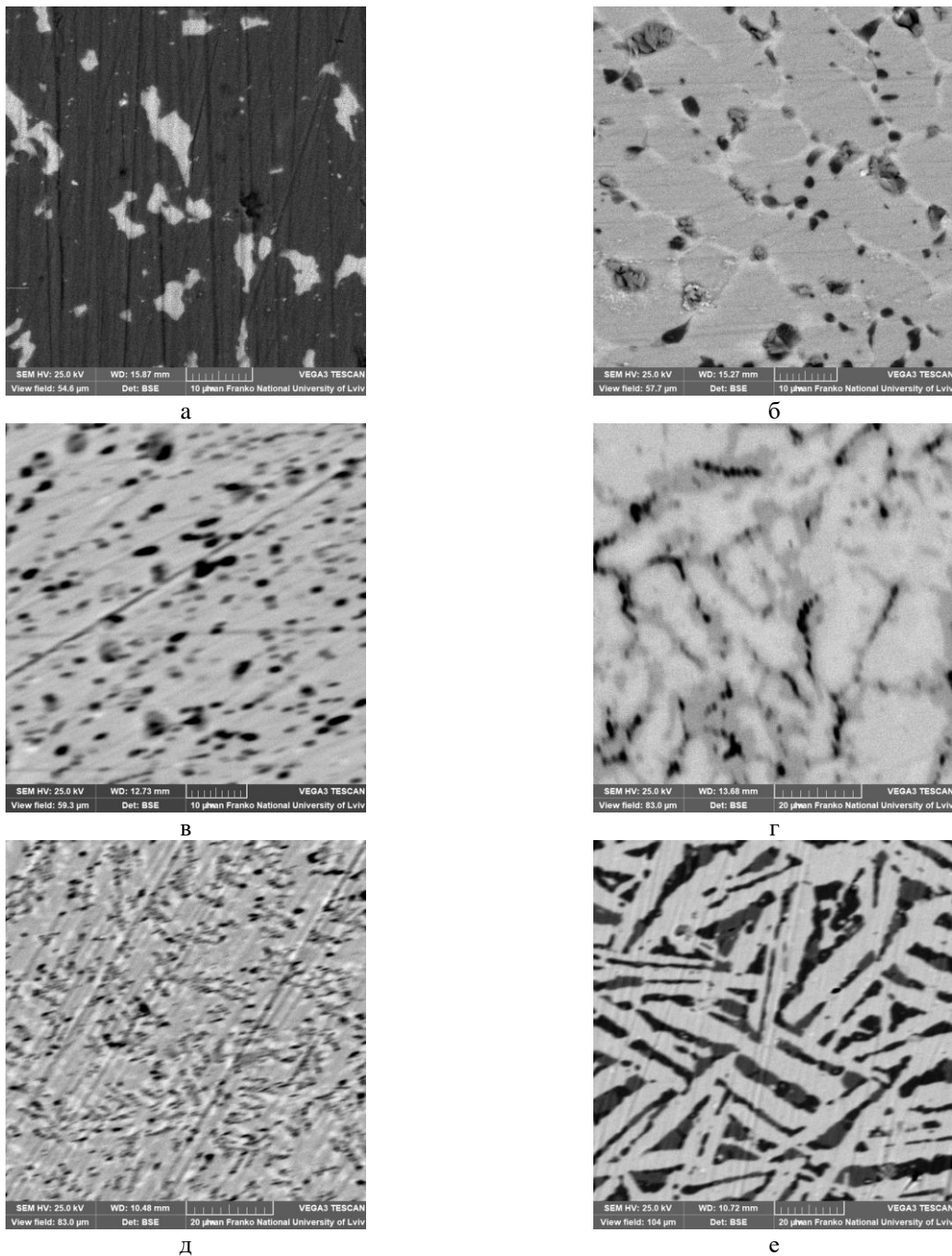


Рис. 2. Фотографії мікроструктур сплавів системи Gd–Cr–Ge: а) $Gd_{10}Cr_{45}Ge_{45}$ – $GdCr_6Ge_6$ (темна фаза); $GdCr_{1-x}Ge_2$ (світла фаза); Cr_3Ge (чорна фаза); б) $Gd_{63}Cr_{10}Ge_{27}$ – Gd_5Ge_3 (сіра фаза); Cr (чорна фаза); Gd (світла фаза); в) $Gd_{50}Cr_{15}Ge_{35}$ – Gd_5Ge_3 (сіра фаза); Gd_5Ge_4 (темносіра фаза); Cr (чорна фаза); г) $Gd_{45}Cr_{10}Ge_{45}$ – $GdGe$ (світла фаза); $Gd_{117}Cr_{52}Ge_{112}$ (темносіра фаза); Gd_3Ge_4 (темна фаза); д) $Gd_{40}Cr_{25}Ge_{35}$ – Gd_5Ge_4 (світла фаза); $Gd_{117}Cr_{52}Ge_{112}$ (темносіра фаза); Cr_3Ge (темна фаза); е) $Gd_{20}Cr_{25}Ge_{55}$ – $GdCr_{1-x}Ge_2$ (світла фаза); $GdCr_6Ge_6$ (темносіра фаза); Cr_3Ge (темна фаза).

У подвійній системі Gd–Ge згідно з діаграмою стану [16] підтверджено існування бінарних сполук за використаної температури відпалювання: Gd_5Ge_3 (СТ Mn_5Si_3), Gd_5Ge_4 (СТ Sm_5Ge_4), $GdGe$ (СТ III), $GdGe_{1.5}$ (СТ AlB_2), $GdGe_{1.63}$ (СТ $ThSi_2$) (рис. 1). Оскільки в літературних джерелах містяться відомості про сполуки Gd_3Ge_4 і $Gd_{11}Ge_{10}$ [19, 20], які відсутні на діаграмі стану системи Gd–Ge, в ході дослідження були додатково виготовлені зразки

Рентгенофазовий аналіз виготовлених та відпалених при 1070 К сплавів засвідчив утворення сполук Gd_3Ge_4 (СТ Er_3Ge_4) та $Gd_{11}Ge_{10}$ (СТ $Ho_{11}Ge_{10}$) за вибраної температури дослідження.

За даними рентгеноспектрального аналізу розчинність третього компонента в бінарних сполуках систем Cr–Ge і Gd–Ge не перевищує 1 - 2 ат.% за умов дослідження.

Згідно проведеного аналізу експериментальних

даних в системі Gd–Cr–Ge при 1070 К утворюються три тернарні сполуки, кристалографічні характеристики яких приведені в табл. 3. У ході дослідження при температурі 1070 К підтверджено існування сполук GdCr₆Ge₆ та GdCr_{1-x}Ge₂, а також встановлено утворення нової сполуки у зразку складу Gd₄₀Cr₂₀Ge₄₀. Аналіз дифрактограми зразка Gd₄₀Cr₂₀Ge₄₀ та розрахований період ґратки вказав на належність сполуки до структурного типу Tb₁₁₇Fe₅₂Ge₁₁₂. Утворення і склад сполуки Gd₁₁₇Cr₅₂Ge₁₁₂ підтверджено даними ЕДРС аналізу (рис. 2, г,д, табл. 2). За результатами структурних досліджень сполука GdCr₆Ge₆ належить до структурного типу SmMn₆Sn₆, який є частково розупорядкованим варіантом структурного типу HfFe₆Ge₆. За даними нейтронографічних досліджень структурний тип SmMn₆Sn₆ з частковим розподілом атомів Tb і Ge1 у двох кристалографічних позиціях встановлений і для ізоструктурної сполуки TbCr₆Ge₆ [7].

Для сполуки GdCr_{1-x}Ge₂ проведено уточнення кристалічної структури за масивом порошкових дифракційних даних зразка Gd₃₀Cr₁₀Ge₆₀ (рис. 3). Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати розрахунку структури наведено в табл. 4, координати,

коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри коливання атомів – в табл. 5.

За результатами рентгенофазового і рентгеноспектрального аналізів для германіду GdCr_{1-x}Ge₂ встановлено існування невеликої області гомогенності в межах вмісту Cr 0.27-0.31. Зміна періодів ґратки приведена в табл. 3.

Порівняння дослідженої системи Gd–Cr–Ge з раніше вивченими {Nd, Y, Er}–Cr–Ge засвідчує, що система Gd–Cr–Ge за характером фазових рівноваг та кристалічною структурою тернарних сполук подібна до систем Y–Cr–Ge (1070 К) та Er–Cr–Ge (1070 К) [1, 3]. Для цих систем характерним є утворення сполук RCr₆Ge₆ (структурні типи HfFe₆Ge₆, SmMn₆Ge₆) і RCr_{1-x}Ge₂ зі структурою типу CeNiSi₂, для яких, як і для ізоструктурних сполук RM_{1-x}Ge₂ з іншими *d*-елементами (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu), властива дефектність по перехідному металу [21]. На відміну від германідів RCr₆Ge₆, які утворюються з рідкісноземельними елементами підгрупи Ітрію, для РЗМ церієвої підгрупи Nd і Sm реалізуються сполуки R₁₁₇Cr₅₂Ge₁₁₂ з кубічною структурою типу Tb₁₁₇Fe₅₂Ge₁₁₂ [2, 12]. Згідно виконаних у нашій праці досліджень аналогічна сполука утворюється і в системі Gd–Cr–Ge. З огляду на невелику кількість тернарних сполук, які утворюються в досліджених

Таблиця 3

Кристалографічні характеристики сполук системи Gd–Cr–Ge

Сполука	ПГ	СТ	Періоди ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
GdCr ₆ Ge ₆	<i>P6/mmm</i>	SmMn ₆ Sn ₆	0,51797(2)	–	0,82901(4)
GdCr _{1-x} Ge ₂	<i>Cmcm</i>	CeNiSi ₂	0,41569(1)- 0,41593(8)	1,60895(6)- 1,60738(3)	0,40318(1)- 0,40305(8)
Gd ₁₁₇ Cr ₅₂ Ge ₁₁₂	<i>Fm-3m</i>	Tb ₁₁₇ Fe ₅₂ Ge ₁₁₂	2,8971(6)	–	–

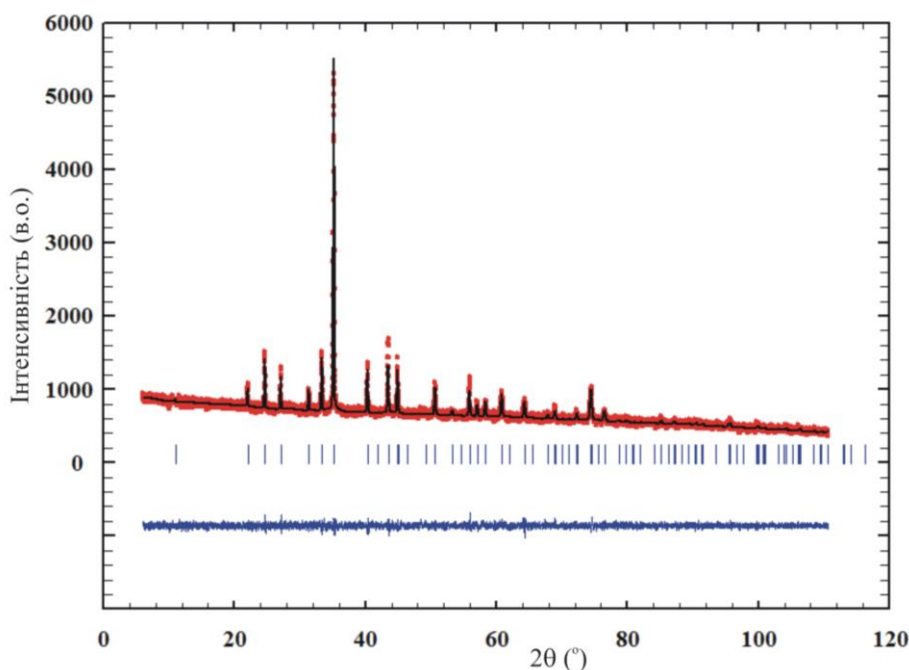


Рис. 3. Спостережувана (кружки), розрахована (лінія) і різницева (внизу рисунка) дифрактограми сплаву Gd₃₀Cr₁₀Ge₆₀.

системах {Y, Gd, Er}–Cr–Ge, можна передбачити взаємодію компонентів і для систем з іншими рідкісноземельними металами, зокрема, тербієм, диспрозієм, гольмієм, для яких досліджені сполуки RCr₆Ge₆ і RCr_{1-x}Ge₂. Можна прогнозувати утворення

Gd₁₁₇Cr₅₂Ge₁₁₂ з кубічною структурою типу Tb₁₁₇Fe₅₂Ge₁₁₂. Структурні дослідження сполуки GdCr₆Ge₆ засвідчили її приналежність до структурного типу SmMn₆Sn₆, який є частково розупорядкованим варіантом структурного типу

Таблиця 4

Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення структури сполуки GdCr_{0,31}Ge₂ (СТ CeNiSi₂; ПГ *Cmcm*; Z = 4)

Склад зразка		Gd ₃₀ Cr ₁₀ Ge ₆₀
Уточнений склад сполуки		GdCr _{0,31(5)} Ge ₂
Символ Пірсона		<i>oS16</i>
Параметр комірки:	<i>a</i> , нм	0,415699(1)
	<i>b</i> , нм	1,60895(6)
	<i>c</i> , нм	0,40318(1)
Об'єм комірки	<i>V</i> , нм ³	0,2696(6)
Кількість атомів у комірці		12,92
Густина <i>D_x</i> , г·см ⁻³		7,847
Дифрактометр порошковий		STOE STADI P
Випромінювання, λ		Cu K _α , 1,54056
Метод сканування		<i>θ2θ</i>
Інтервал 2 <i>θ</i> , °		6–120
Крок сканування, ° час сканування в точці, с		0,015/220
Спосіб уточнення		Повнопрофільний
Параметр змішування, η		0,349(9)
Параметри профілю:	<i>U</i>	0,142(4)
	<i>V</i>	0,006(20)
	<i>W</i>	0,015(4)
Параметри асиметрії піків:	<i>A</i> ₁	0,081(7)
	<i>A</i> ₂	0,038(2)
Фактори достовірності:	<i>R</i> _{Bragg}	0,0413
	<i>R</i> _f	0,0510
	χ ²	1,16

Таблиця 5

Координати та ізотропні параметри коливання атомів у структурі сполуки GdCr_{0,31}Ge₂

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	КЗП	<i>B_{iso}</i> , Å ²
Gd	4 <i>c</i>	0	0,3969(4)	1/4	1	0,29(1)
Cr	4 <i>c</i>	0	0,1984(9)	1/4	0,31(5)	1,52(1)
Ge1	4 <i>c</i>	0	0,0506(7)	1/4	1	1,19(3)
Ge2	4 <i>c</i>	0	0,7514(6)	1/4	1	1,79(3)

ізоструктурних сполук RCr₆Ge₆ і RCr_{1-x}Ge₂ також з Tm, Yb і Lu, для яких на даний час відомості стосовно тернарних сполук в літературі відсутні або обмежені.

HfFe₆Ge₆. Встановлено, що сполука GdCr₆Ge₆ характеризується точковим складом, а для сполуки GdCr_{1-x}Ge₂ зі структурою типу CeNiSi₂ властива невелика область гомогенності, яка обмежена складами GdCr_{0,27}Ge₂ і GdCr_{0,31}Ge₂.

Висновки

За результатами експериментального дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Gd–Cr–Ge в повному інтервалі концентрацій за температури 1070 К підтверджено утворення тернарних германідів GdCr₆Ge₆ і GdCr_{1-x}Ge₂ та визначено утворення нової тернарної сполуки

Коник М. - к.х.н., доцент;
Ромака Л. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Стадник Ю. - к.х.н., провідний науковий співробітник;
Ромака В. - д.т.н., к.х.н., доктор фізики;
Пашкевич В. - к.т.н., доцент.

- [1] M. Konyk, L. Romaka, L. Orovčik, V.V. Romaka, Yu. Stadnyk, Visnyk Lviv. Univ. Ser. Chem. 60(1), 38 (2019) (<https://doi.org/10.30970/vch.6001.038>).
- [2] P.S. Salamakha, Y.M. Prots, J. Alloys Compd. 215, 51 (1994) ([https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90817-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90817-6)).
- [3] M. Konyk, L. Romaka, Yu. Stadnyk, V.V. Romaka, R. Serkiz, A. Horyn, Phys. Chem. Solid State 20(4), 376 (2019) (<https://doi.org/10.15330/pcss.20.4.376-383>).
- [4] J.H.V.J. Brabers, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, J. Alloys Compd. 77, 205 (1994) ([https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90769-2](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90769-2)).
- [5] P. Schobinger-Papamantelljsa, J. Rodriguez-Carvajal, K.H.J. Buschow, J. Alloys Compd. 92, 256 (1997) ([https://doi.org/S0925-8388\(96\)03109-X](https://doi.org/S0925-8388(96)03109-X)).
- [6] F.M. Mulder, R.C. Thiel, J.H.V.J. Brabers, R.F. de Boer, K.H.J. Buschow, J. Alloys Compd. 198, L1 (1993) ([https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90130-F](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90130-F)).
- [7] P. Schobinger-Papamantellos, J. Rodríguez-Carvajal, K.H.J. Buschow, J. Alloys Compd. 255, 67 (1997) ([https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02872-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02872-1)).
- [8] H. Bie, A. Tkachuk, A. Mar, J. Solid State Chemistry 182(1), 122 (2009) (<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.10.013>).
- [9] A. Gil, D. Kaczorowski, B. Penc, A. Hoser, A. Szytula, J. Solid State Chem. 184(2), 227 (2011) (<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.10.026/>).
- [10] O.I. Bodak, E.I. Gladyshevsky, Ternary systems containing rare earth metals (Vyshcha shkola, Lvov, 1985) (in Russian).
- [11] H. Bie, O.Ya. Zelinska, A.V. Tkachuk, A. Mar, J. Mater. Chem. 19(18), 4613 (2007) (<https://doi.org/10.1021/cm0727+>).
- [12] A.V. Morozkin, Y.D. Seropegin, V.K. Portnov, I.A. Sviridov, A.V. Leonov, Mater. Res. Bull. 33, 903 (1998) ([https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(98\)00051-8](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(98)00051-8)).
- [13] L. Akselrud, Yu. Grin, WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4), J. Appl. Cryst. 47, 803 (2014) (<https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>).
- [14] J. Rodriguez-Carvajal, Recent developments of the program FullProf. Commission on Powder Diffraction, IUCr Newsletter. 26, 12 (2001).
- [15] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, J. Appl. Crystallogr. 2, 65 (1969) (<https://doi.org/10.1107/S002188986900656X>).
- [16] T.B. Massalski, in: Binary Alloy Phase Diagrams (ASM, Metals Park, Ohio (1990)).
- [17] H. Okamoto, Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys, (Materials Park (OH): American Society for Metals, 2000).
- [18] I. Jandl, K.W. Richter, J. Alloys Compd. L6, 500 (2010) (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.200>).
- [19] Y.S. Pukas, R.E. Gladyshevskii, Phys. Chem. Solid State 8, 347 (2007).
- [20] A.G. Tharp, G.S. Smith, Q.C. Johnson, Acta Crystallogr. 20, 583 (1966) (<https://doi.org/10.1107/S0365110X66001294>).
- [21] V.K. Pecharsky, O.Ya. Mruz, M.B. Konyk, P.S. Salamakha, P.K. Starodub, M.F. Fedyna, O.I. Bodak, J. Struct. Chem. 30(5), 96 (1989) (in Russian).

M. Konyk¹, L. Romaka¹, Yu. Stadnyk¹, V.V. Romaka², V. Pashkevych³

Phase Equilibria in The Gd–Cr–Ge System at 1070 K

¹Ivan Franko L'viv National University, L'viv, Ukraine, mariya.konyk@lnu.edu.ua

²Institute for Solid State Research, Dresden, Germany, vromaka@gmail.com

³Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine, volodymyr.z.pashkevych@lpnu.ua

The isothermal section of the phase diagram of the Gd–Cr–Ge ternary system was constructed at 1070 K over the whole concentration range using X-ray diffractometry, metallography and electron microprobe (EPM) analysis. Three ternary compounds are realized in the Gd–Cr–Ge system at the temperature of annealing: Gd₁₁₇Cr₅₂Ge₁₁₂ (Tb₁₁₇Fe₅₂Ge₁₁₂ structure type, space group *Fm-3m*, Pearson symbol *cF1124*, *a* = 2.8971(6) nm), GdCr₆Ge₆ (SmMn₆Sn₆ structure type, space group *P6/mmm*, Pearson symbol *hP16*, *a* = 0.51797(2), *c* = 0.82901(4) nm) and GdCr_{1-x}Ge₂ (CeNiSi₂ structure type, space group *Cmcm*, Pearson symbol *oS16*, *a* = 0.41569(1)-0.41593(8), *b* = 1.60895(6)-1.60738(3), *c* = 0.40318(1)-0.40305(8) nm). For the GdCr_{1-x}Ge₂ compound the homogeneity range was determined (*x* = 0.73 - 0.69).

Keywords: intermetallics; ternary system; phase equilibria; crystal structure.