

УДК 548.736.4

ВОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Gd–Si–Sb ПРИ 600 °C

Р. Данкевич, Я. Токайчук*, Р. Гладішевський

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

Методами рентгенівських фазового, структурного та спектрального аналізів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Gd–Si–Sb при 600 °C в повному концентраційному інтервалі. Підтверджено склад та кристалічну структуру дев'яти бінарних сполук систем Gd–Si і Gd–Sb. Встановлено утворення неперервного ряду твердих розчинів між сполуками Gd₅Si₃ і Gd₅Sb₃ (структурний тип Mn₅Si₃, символ Пірсона *hP16*, просторова група *P6₃/mcm*, $a = 8,5113(5)$ – $8,9745(6)$, $c = 6,4206(3)$ – $6,3431(4)$ Å) та обмежених твердих розчинів заміщення на основі Gd₅Si₄, GdSb і Gd₃Sb₄ протяжністю 5 ат. % Sb та 4 і 11,5 ат. % Si, відповідно. Інші бінарні сполуки розчиняють до 1 ат. % третього компонента. У системі Gd–Si–Sb при 600 °C існують дві тернарні сполуки змінного складу – Gd₅Si_{2,8-2,3}Sb_{1,2-1,7} і Gd₅Si_{1,7-1,0}Sb_{2,3-3,0}, кристалічну структуру яких визначено рентгенівським дифракційним методом порошку: структурний тип Sm₅Ge₄, *oP36*, *Pnma*, $a = 7,863(4)$, $b = 15,070(9)$, $c = 7,894(4)$ Å для складу Gd₅Si_{2,30(6)}Sb_{1,70(6)} і структурний тип Eu₅As₄, *oS36*, *Cmce*, $a = 15,205(8)$, $b = 7,913(5)$, $c = 7,959(4)$ Å для складу Gd₅Si_{1,74(5)}Sb_{2,26(5)}. Структури тернарних сполук характеризуються частково впорядкованим розміщенням атомів *p*-елементів.

Ключові слова: гадоліній, силіцій, стибій, потрійна система, діаграма стану, рентгенівська порошкова дифракція, кристалічна структура.

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

1. Вступ

Про дослідження діаграми стану потрійної системи Gd–Si–Sb у літературі відомостей немає. З огляду на значний інтерес до сполук гадолінію зі стехіометрією Gd₅M₄ з *p*-елементами, як потенційних магнетокалоричних матеріалів [1], у працях [2–4] було детально досліджено області гомогенності і кристалічні структури інтерметалічних фаз на перетині Gd₅Si₄–“Gd₅Sb₄” (ізоконцентрата 55,6 ат. % Gd). Так, автор праці [2] повідомив про існування при 827 °C тернарної сполуки Gd₅Si_{2,64}Sb_{1,36} зі структурою типу (СТ) Sm₅Ge₄ (символ Пірсона (СП) *oP36*, просторова група (ПГ) *Pnma*, $a = 7,892$, $b = 15,128$, $c = 7,925$ Å), для якої у праці [3] було визначено координати атомів. Згодом, під час дослідження сплавів на перетині Gd₅Si₄–“Gd₅Sb₄”, автори праці [4] з'ясували при 800 °C існування трьох фаз змінного складу, визначили їхні області гомогенності і параметри кристалічної структури: Gd₅Si_{4,361}Sb_{0,039} (твердий розчин на основі бінарного силіциду, СТ Gd₅Si₄, СП *oP36*, ПГ *Pnma*, $a = 7,4725$, $b = 14,807$, $c = 7,7786$ Å для складу Gd₅Si_{3,61}Sb_{0,39}), Gd₅Si_{2,79-2,27}Sb_{1,21-1,73} (СТ Sm₅Ge₄, СП *oP36*, ПГ *Pnma*, $a = 7,7985$ – $7,856$, $b = 14,9681$ – $15,105$, $c = 7,8247$ – $8,769$ Å) і Gd₅Si_{1,73-0,90}Sb_{2,27-3,10} (СТ Eu₅As₄, СП *oS36*, ПГ *Cmce*, $a = 15,211$ – $15,283$, $b = 7,9382$ – $8,050$, $c = 7,9376$ – $8,042$ Å).

Крім того, у праці [2] повідомлено про кристалічну структуру фази $Gd_5Si_{1.42}Sb_{1.58}$ (СТ Mn_5Si_3 , СП $hP16$, ПГ $P6_3/mcm$, $a = 8,759$, $c = 6,363$ Å), склад якої може належати до неперервного ряду твердих розчинів (НТР) між ізоструктурними бінарними сполуками Gd_5Si_3 і Gd_5Sb_3 .

Серед потрібних систем за участю рідкісноземельних металів, силіцію та стибію, ізотермічні перерізи діаграм стану побудовано для систем Y–Si–Sb при 400 °C [5], La–Si–Sb – при 800 °C [6], Ce–Si–Sb – при 400 °C [7] і Dy–Si–Sb – при 827 °C [2]. Загалом, у системах R–Si–Sb (R – рідкісноземельний метал) з'ясовано існування 14 тернарних сполук, для 13 з них визначено кристалічні структури, що належать до п'яти структурних типів [8]: La_3InGe (R = Ce; СП $tI80$, ПГ $I4/mcm$) [7], Sm_5Ge_4 (R = Gd, Dy; СП $oP36$, ПГ $Pnma$) [2–4], Eu_5As_4 (R = Gd; СП $oS36$, ПГ $Cmce$) [4], $Tm_2Sb_2Si_2$ (R = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm; СП $oS36$, ПГ $Cmce$) [5, 9] і Yb_5Sb_3 (R = La, Ce, Pr, Nd; СП $oP32$, ПГ $Pnma$) [6].

Діаграми стану подвійних систем Gd–Si, Gd–Sb і Si–Sb, що обмежують досліджувану потрібну систему Gd–Si–Sb, побудовано в повних концентраційних інтервалах [10]. Загалом, для системи Gd–Si повідомлено про існування восьми бінарних сполук, а для системи Gd–Sb – семи сполук [8]; кристалічні структури усіх сполук встановлені. Для кожного з двох дефектних дисиліцидів гадолінію $GdSi_{2-x}$ повідомлено різні склади і по дві поліморфні модифікації. У системі Si–Sb проміжні фази не утворюються.

Мета цієї праці – побудова ізотермічного перерізу діаграми стану потрібної системи Gd–Si–Sb при 600 °C у повному концентраційному інтервалі, визначення розчинності третього компонента у бінарних сполуках, а також визначення кристалічної структури та областей гомогенності тернарних сполук.

2. Матеріали та методика експерименту

Сплави для дослідження синтезували сплавлянням шихти вихідних простих речовин (вміст основного компонента (мас. %): Gd \geq 99,9, Si \geq 99,999, Sb \geq 99,97) в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з використанням вольфрамового електрода. Синтез проводили в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували пористий титан). Для досягнення однорідності сплави переплавляли двічі. Для гомогенізації сплави були запаяні у вакуумовані кварцові ампули та відпалені при 600 °C впродовж 720 год у муфельній електроречі VULKAN A-550 з подальшим гартуванням у холодній воді без розбивання ампул. Втрати маси під час синтезу сплавів не перевищували 2 %. З огляду на нестабільність сплавів на повітрі, їх зберігали під шаром індиферентної олії. Рентгенофазовий аналіз виконували за масивами порошкових дифракційних даних, отриманими за кімнатної температури на дифрактометрі ДРОН-2.0М (проміння Fe $K\alpha$). Його проводили порівнянням експериментальних дифрактограм синтезованих зразків з розрахованими дифрактограмами простих речовин, бінарних і тернарних сполук системи Gd–Si–Sb за допомогою пакета програм STOE WinXPow [11]. Кристалічну структуру тернарних фаз визначили рентгенівським дифракційним методом порошку за масивами даних, отриманими на дифрактометрі STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$). Уточнення параметрів дифракційного профілю і кристалічної структури виконували методом Рітвельда за допомогою пакета програм FullProf Suite [12].

Визначення хімічного складу фаз у полікристалічних зразках проводили методом локального рентгеноспектрального аналізу на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3 LMU, оснащеному детекторами вторинних електронів (SE) та зворотно розсіяних електронів (BSE). Сплави для аналізу заплавляли в металічні кільця сплавом Вуда, після чого шліфували та полірували до дзеркальної поверхні, застосовуючи наждачний папір з різною величиною зерен, а також дрібнодисперсний порошок Cr_2O_3 . Локальний хімічний склад фази одержували усередненням точкових складів 4–5 зерен. Фото поверхні шліфів окремих сплавів у вторинних електронах зображено на рис. 1, а результати визначення хімічного складу окремих фаз – у табл. 1.

3. Результати дослідження та їх обговорення

Для дослідження фазових рівноваг у системі Gd–Si–Sb синтезовано 10 двокомпонентних та 30 трикомпонентних сплавів. Двокомпонентні сплави синтезували з метою визначення існування бінарних сполук при 600 °C та підтвердження типу їхньої структури, з огляду на літературні відомості щодо різного складу чи поліморфізму окремих сполук.

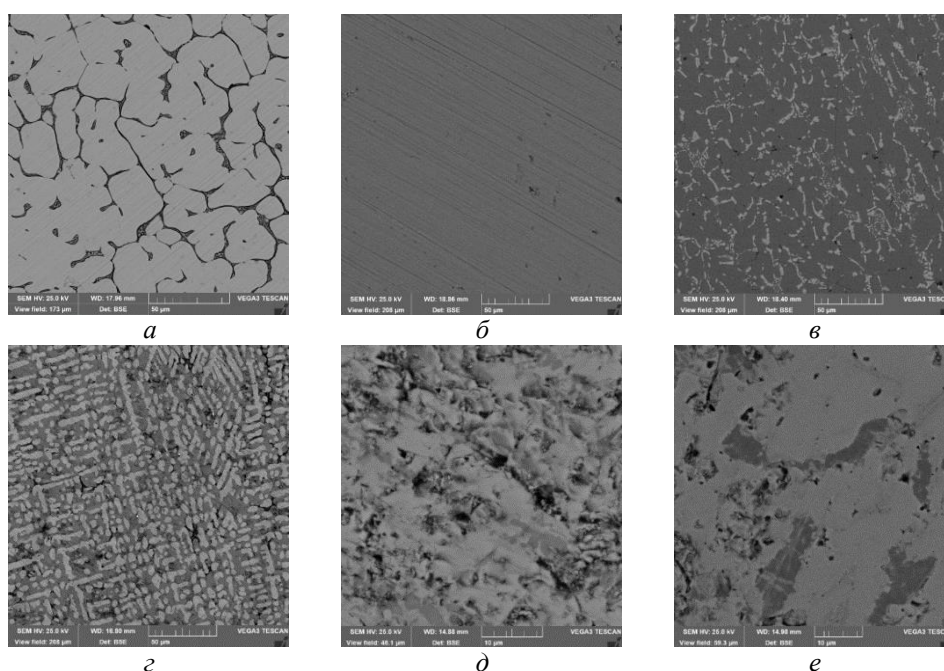


Рис. 1. Фотографії у вторинних електронах шліфів поверхонь зразків: *a* – $\text{Gd}_{35}\text{Si}_{65}$; *b* – $\text{Gd}_{37,5}\text{Si}_{62,5}$; *c* – $\text{Gd}_{35}\text{Si}_{60}\text{Sb}_5$; *d* – $\text{Gd}_{40}\text{Si}_{50}\text{Sb}_{10}$; *e* – $\text{Gd}_{55,5}\text{Si}_{34,5}\text{Sb}_{10}$; *f* – $\text{Gd}_{55,5}\text{Si}_{11,1}\text{Sb}_{33,4}$
Fig. 1. Secondary electron image of polished surfaces of the samples: *a* – $\text{Gd}_{35}\text{Si}_{65}$; *b* – $\text{Gd}_{37,5}\text{Si}_{62,5}$; *c* – $\text{Gd}_{35}\text{Si}_{60}\text{Sb}_5$; *d* – $\text{Gd}_{40}\text{Si}_{50}\text{Sb}_{10}$; *e* – $\text{Gd}_{55,5}\text{Si}_{34,5}\text{Sb}_{10}$; *f* – $\text{Gd}_{55,5}\text{Si}_{11,1}\text{Sb}_{33,4}$

У подвійних системах Gd–Si і Gd–Sb підтверджено існування при 600 °C дев'яти бінарних сполук: GdSi_{1,88} (CT GdSi_{1,4}), GdSi_{1,66} (CT AlB₂), GdSi (CT FeB), Gd₅Si₄ (CT Gd₅Si₄), Gd₅Si₃ (CT Mn₅Si₃), Gd₂Sb₅ (CT Dy₂Sb₅), GdSb (CT NaCl), Gd₄Sb₃ (CT Th₃P₄) і Gd₅Sb₃ (CT Mn₅Si₃). У літературі повідомлено про різні склади для дефектних бінарних дисиліцидів гадолінію зі структурами типів GdSi_{1,4} і AlB₂. Ми з'ясували, що при 600 °C ці сполуки існують за складів GdSi_{1,88(1)} (CT 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)} (CT AlB₂, СП *hP3*, ПГ *R6/mmm*, $a = 3,8789(2)$, $c = 4,1852(3)$ Å), що підтверджено результатами енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізу (рис. 1, *a* і 1, *б*, табл. 1). Склад темної фази на фото поверхні шліфа сплаву вихідного складу Gd₃₅Si₆₅ відповідає складу евтектичного перетворення $L \leftrightarrow \text{GdSi}_{2-x} (\text{GdSi}_{1,88}) + \text{Si}$ у системі Gd–Si при 1 200 °C.

Таблиця 1
Результати енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу сплавів (рис. 1)
Table 1

Results of EDXS analyses of the alloys (Fig. 1)

Вихідний склад сплаву – Gd ₃₅ Si ₆₅ (рис. 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. 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)})
Вихідний склад сплаву – Gd ₃₅ Si ₆₀ Sb ₅ (рис. 1, <i>в</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. 1, <i>г</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. 1 <i>д</i>), 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 ₅ Si _{1,2} Sb _{2,8})
Світла фаза (домішкова)	Gd _{55,4(5)} Si _{39,7(5)} Sb _{4,9(6)} (Gd ₅ Si _{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. 1, <i>е</i>), 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 ₅ SiSb ₃)
Сіра фаза (домішкова)	Gd _{57,3(4)} Si _{9,8(4)} Sb _{32,9(4)} (Gd ₄ Si _{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)})

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Si–Sb при 600 °C побудовано в повному концентраційному інтервалі (рис. 2). Він характеризується 13 однофазними, 24 двофазними і 12 трифазними областями. Найбільшою кількістю двофазних рівноваг (7) характеризується бінарний моностибід GdSb зі структурою типу NaCl.

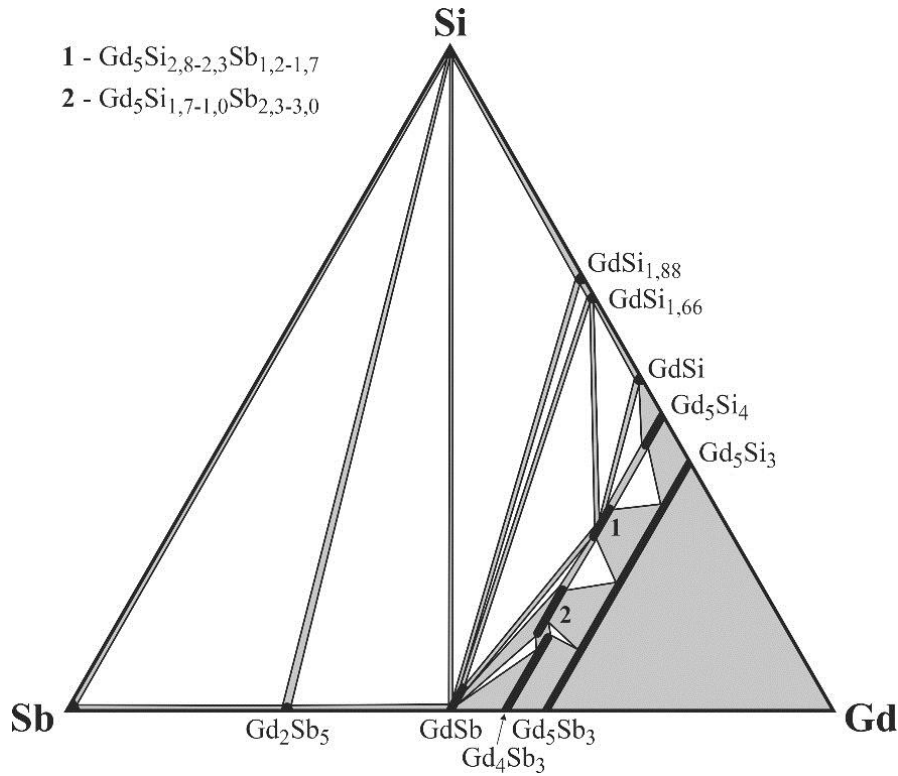


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Gd–Si–Sb при 600 °C
 Fig. 2. Isothermal section of the phase diagram of the ternary system Gd–Si–Sb at 600 °C

Між ізоструктурними бінарними сполуками Gd_5Si_3 і Gd_5Sb_3 (СТ Mn_5Si_3 , СП $hP16$, ПГ $R6_3/mcm$) утворюється неперервний ряд твердих розчинів. У його межах, під час заміщення атомів Si на атоми Sb параметр a гексагональної елементарної комірки збільшується ($a = 8,5113(5)–8,9745(6)$ Å), тоді як параметр c – зменшується ($c = 6,4206(3)–6,3431(4)$ Å); об'єм елементарної комірки при цьому збільшується ($V = 402,79(4)–442,43(5)$ Å³).

Графіки зміни параметрів елементарної комірки в межах НРТР $Gd_5Si_{3-0}Sb_{0-3}$ зображено на рис. 3. Простежуються незначні відхилення від правила Вегарда: негативне для параметра a та позитивне для параметрів c і V .

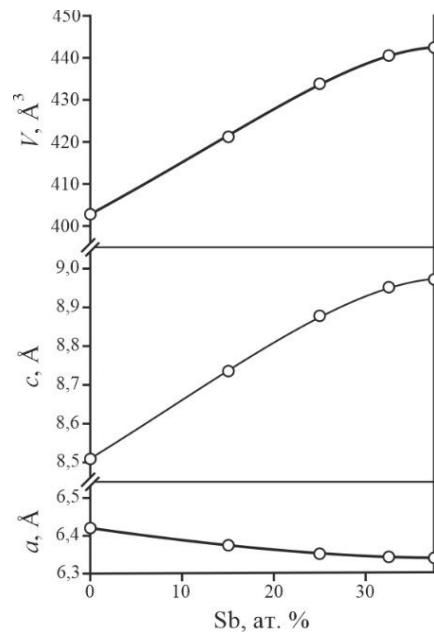


Рис. 3. Залежність параметрів елементарної комірки від вмісту Sb для НРПТ $\text{Gd}_5\text{Si}_{3.0}\text{Sb}_{0.3}$
Fig. 3. Unit-cell parameters vs Sb content for the continuous solid solution $\text{Gd}_5\text{Si}_{3.0}\text{Sb}_{0.3}$

На основі бінарного силіциду Gd_5Si_4 утворюється обмежений твердий розчин заміщення протяжністю до 5 ат. % Sb, а на основі бінарних стибідів GdSb і Gd_3Sb_4 – обмежені тверді розчини заміщення протяжністю до 4 і 11,5 ат. % Si, відповідно. Інші бінарні сполуки розчиняють < 1 ат. % третього компонента. Розчинність третього компонента у бінарних сполуках $\text{GdSi}_{1.88}$, $\text{GdSi}_{1.66}$, GdSi , Gd_5Si_4 , GdSb і граничні склади відповідних твердих розчинів підтверджено енергодисперсійним рентгенівським спектральним аналізом трикомпонентних сплавів $\text{Gd}_{35}\text{Si}_{60}\text{Sb}_5$, $\text{Gd}_{40}\text{Si}_{50}\text{Sb}_{10}$, $\text{Gd}_{55.5}\text{Si}_{34.5}\text{Sb}_{10}$ і $\text{Gd}_{55.5}\text{Si}_{11.1}\text{Sb}_{33.4}$ (див. рис. 1, в–е, табл. 1). Кристалічну структуру твердого розчину на основі сполуки Gd_4Sb_3 уточнено для складу $\text{Gd}_4\text{Si}_{0.60(12)}\text{Sb}_{2.40(12)}$ методом Рітвельда за дифрактограмою зразка $\text{Gd}_{60}\text{Si}_{10}\text{Sb}_{30}$, отриману на дифрактометрі STOE Stadi P (рис. 4, а, табл. 2 і 3).

У системі Gd-Si-Sb при 600 °С визначено існування двох тернарних сполук змінного складу на ізоконцентраті 55,6 ат. % Gd: $\text{Gd}_5\text{Si}_{2.8-2.3}\text{Sb}_{1.2-1.7}$ і $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.7-1.0}\text{Sb}_{2.3-3.0}$, склади яких узгоджуються з результатами праць [2–4]. Параметри їхніх кристалічних структур уточнено методом Рітвельда за дифрактограмою двофазного зразка складу $\text{Gd}_{55.5}\text{Si}_{22}\text{Sb}_{22.5}$, що містив обидві тернарні фази (рис. 3, б, табл. 2 і 3), підтверджуючи двофазну рівновагу між ними. Отже, кристалічну структуру уточнено для крайніх складів областей гомогенності тернарних сполук – $\text{Gd}_5\text{Si}_{2.3}\text{Sb}_{1.7}$ (СТ Sm_5Ge_4 , СП $oP36$, ПГ $Prma$, $a = 7,863(4)$, $b = 15,070(9)$, $c = 7,894(4)$ Å) і $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.7}\text{Sb}_{2.3}$ (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 впорядкованим розміщенням атомів р-елементів. Повне впорядкування атомів у структурі сполуки $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.7-1.0}\text{Sb}_{2.3-3.0}$ привело б до реалізації тернарної надструктури $\text{Tm}_5\text{Si}_2\text{Sb}_2$ (СП $oS36$, ПГ $Cmce$) [9], однак склад $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Sb}_2$ не входить до області гомогенності тернарної фази при 600 °С.

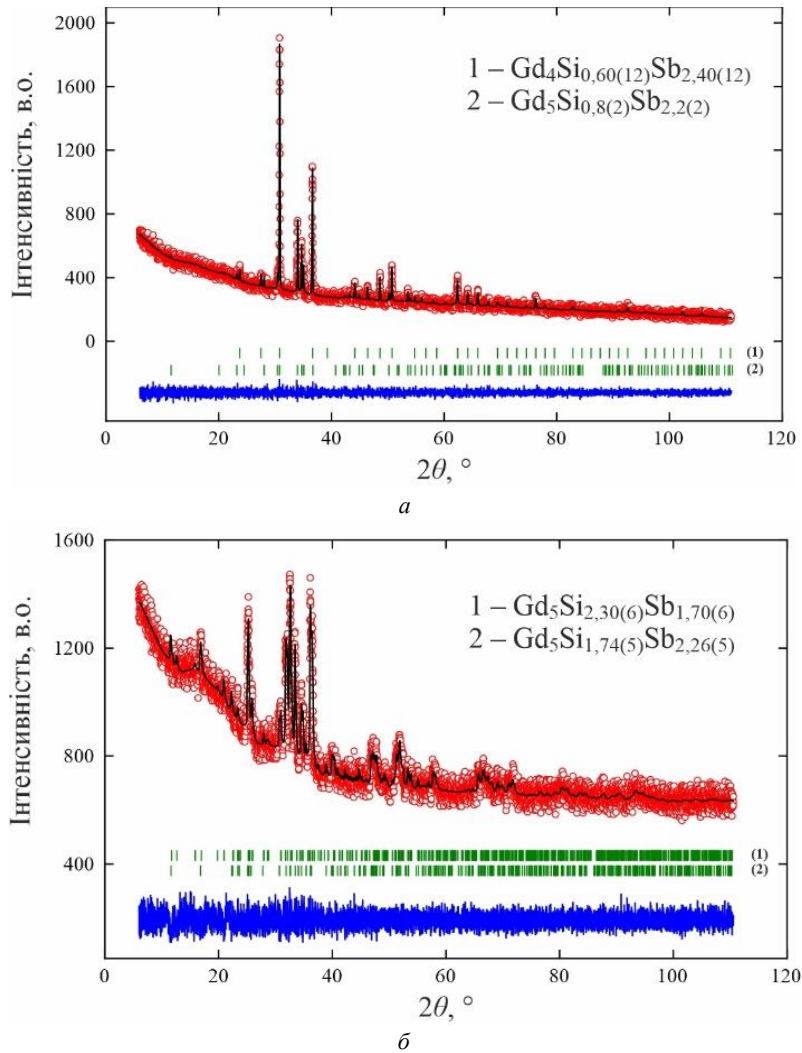


Рис. 4. Експериментальні (кружки), розраховані (лінії) та різниці між експериментальними та розрахованими (знизу) дифрактограми зразків:
 $a - \text{Gd}_{60}\text{Si}_{10}\text{Sb}_{30}$; $b - \text{Gd}_{55,5}\text{Si}_{22}\text{Sb}_{22,5}$ (проміння $\text{Cu } K\alpha_1$).
Вертикальні риси вказують на положення відбиттів індивідуальних фаз

Fig. 4. Experimental (circles), calculated (line) and difference (bottom) X-ray powder diffraction patterns of the samples: $a - \text{Gd}_{60}\text{Si}_{10}\text{Sb}_{30}$; $b - \text{Gd}_{55,5}\text{Si}_{22}\text{Sb}_{22,5}$ ($\text{Cu } K\alpha_1$ radiation).
Vertical bars indicate the positions of reflections of the different compounds

Таблиця 2
Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури фаз $Gd_4Si_{0,60}Sb_{2,4}$,
 $Gd_5Si_{0,8}Sb_{2,2}$, $Gd_5Si_{2,3}Sb_{1,7}$ та $Gd_5Si_{1,7}Sb_{2,3}$

Table 2
Experimental conditions and results of the refinements of the crystal structures of $Gd_4Si_{0,60}Sb_{2,4}$,
 $Gd_5Si_{0,8}Sb_{2,2}$, $Gd_5Si_{2,3}Sb_{1,7}$, and $Gd_5Si_{1,7}Sb_{2,3}$

Склад зразка, ат. %	$Gd_{60}Si_{10}Sb_{30}$		$Gd_{55,5}Si_{22}Sb_{22,5}$	
	$Gd_4Si_{0,60(12)}Sb_{2,40(12)}$	$Gd_5Si_{0,8(2)}Sb_{2,2(2)}$	$Gd_5Si_{2,30(6)}Sb_{1,70(6)}$	$Gd_5Si_{1,74(5)}Sb_{2,26(5)}$
Фаза				
Вміст фази, мас. %	62(1)	38(1)	52(2)	48(2)
Структурний тип	Th_3P_4	Mn_5Si_3	Sm_5Ge_4	Eu_5As_4
Символ Пірсона	<i>cI28</i>	<i>hP16</i>	<i>oP36</i>	<i>oS36</i>
Просторова група	<i>I-43d</i>	<i>P6₃/mcm</i>	<i>Pnma</i>	<i>Cmce</i>
Параметри елементарної комірки:				
<i>a</i> , Å	9,1667(18)	8,929(2)	7,863(4)	15,205(8)
<i>b</i> , Å	–	–	15,070(9)	7,913(5)
<i>c</i> , Å	–	6,3481(15)	7,894(4)	7,959(4)
Об'єм комірки <i>V</i> , Å ³	770,3(3)	438,29(17)	935,4(9)	957,7(9)
Кількість формульних одиниць <i>Z</i>	4	2	4	4
Густина <i>D_x</i> , г·см ⁻³	8,092	8,160	7,514	7,703
Параметр текстури <i>G</i> [напряж]	–	0,93(2) [001]	0,85(3) [101]	0,91(3) [011]
Параметри профілю:				
<i>U</i>		0,039(2)		0,054(6)
<i>V</i>		0,021(2)		0,043(7)
<i>W</i>		0,0093(4)		0,013(3)
Параметр змішування <i>η</i>		0,413(3)		0,77(2)
Параметри асиметрії <i>P1, P2</i>		0,074(3), 0,0120(4)		0,049(13), 0,034(5)
Фактори достовірності:				
<i>R_B</i>	0,0360	0,0715	0,076	0,071
<i>R_F</i>	0,0466	0,0752	0,081	0,077
<i>R_p</i>		0,0441		0,0387
<i>R_{wp}</i>		0,0564		0,0462
<i>χ²</i>		0,913		1,04

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 елементарної комірки. Структура типу Sm_5Ge_4 є деформованим варіантом СТ Eu_5As_4 і формується шляхом зміщення положень частини атомів, унаслідок чого комірка з гранецентрованої стає примітивною. Вміст елементарних комірок (36 атомів у шести чи чотирьох правильних системах точок (ПСТ)) 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. 5 і 6, відповідно.

Поліедри навколо атомів у обох структурах є подібними: атоми Gd оточено 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.

Значення міжатомних віддалей у межах координаційних многогранників атомів для $Gd_5Si_{2,30}Sb_{1,70}$ і $Gd_5Si_{1,74}Sb_{2,26}$ ($\delta_{Gd-Gd} = 3,489(6)–4,217(7)$ Å і $3,56(5)–4,186(7)$ Å, $\delta_{Gd-Si(M)} = 2,997(18)–3,134(13)$ Å і $3,081(16)–3,129(13)$ Å), $\delta_{Gd-Sb(M)} = 3,078(15)–4,157(16)$ Å і $3,140(6)–3,156(6)$ Å, $\delta_{Si(M)-Si(M)} = 2,80(3)$ Å і $2,98(2)$ Å, $\delta_{Sb(M)-Sb(M)} = 3,80(2)–4,157(2)$ Å і $4,206(6)–4,227(5)$ Å) відповідають сумах відповідних атомних радіусів Gd ($r = 1,80$ Å), Si ($r = 1,17$ Å) і Sb ($r = 1,41$ Å) [13], що свідчить про домінування металічного типу зв'язку.

Таблиця 3

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів і коефіцієнти заповнення позицій у структурах фаз $Gd_4Si_{0,60}Sb_{2,40}$, $Gd_5Si_{0,8}Sb_{2,2}$, $Gd_5Si_{2,3}Sb_{1,7}$ та $Gd_5Si_{1,7}Sb_{2,3}$

Table 3

Atom coordinates, isotropic displacement parameters, and site occupancies in the structures of the phases $Gd_4Si_{0,60}Sb_{2,40}$, $Gd_5Si_{0,8}Sb_{2,2}$, $Gd_5Si_{2,3}Sb_{1,7}$, and $Gd_5Si_{1,7}Sb_{2,3}$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{iso}, \text{Å}^2$
$Gd_4Si_{0,60(12)}Sb_{2,40(12)}$, СТ Th_3P_4 , СП $cI28$, ПГ $I-43d$, $a = 9,1667(18)$ Å, $M = 0,20(4)$ Si + $0,80(4)$ Sb					
Gd	16c	0,0702(4)	0,0702(4)	0,0702(4)	0,58(5)
M	12a	3/8	0	1/4	0,79(6)
$Gd_5Si_{0,8(2)}Sb_{2,2(2)}$, СТ Mn_5Si_3 , СП $hP16$, ПГ $P6_3/mcm$, $a = 8,929(2)$, $c = 6,3481(15)$ Å, $M = 0,27(7)$ Si + $0,73(7)$ Sb					
Gd1	6g	0,2407(8)	0	1/4	0,51(9)
Gd2	4d	1/3	2/3	0	0,59(10)
M	6g	0,6051(11)	0	1/4	0,79(6)
$Gd_5Si_{2,30(6)}Sb_{1,70(6)}$, СТ Sm_5Ge_4 , СП $oP36$, ПГ $Pnma$, $a = 7,863(4)$, $b = 15,070(9)$, $c = 7,894(4)$ 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 $Cmce$, $a = 15,205(8)$, $b = 7,913(5)$, $c = 7,959(4)$ 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)

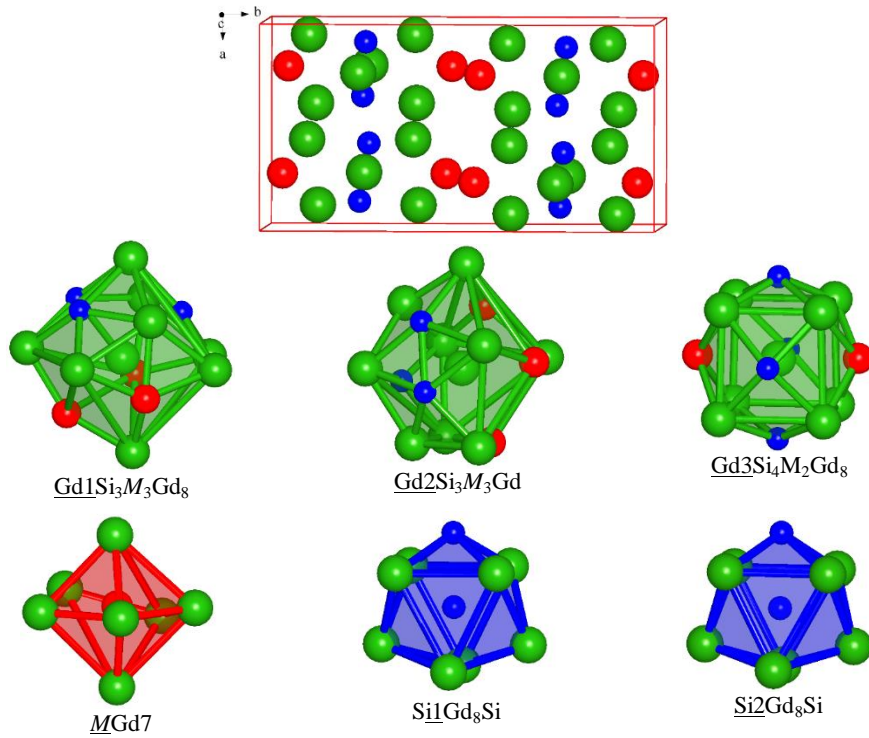


Рис. 5. Вміст елементарної комірки та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $Gd_5Si_{2.30}Sb_{1.70}$
 Fig. 5. Unit-cell content and coordination polyhedra in the structure of $Gd_5Si_{2.30}Sb_{1.70}$

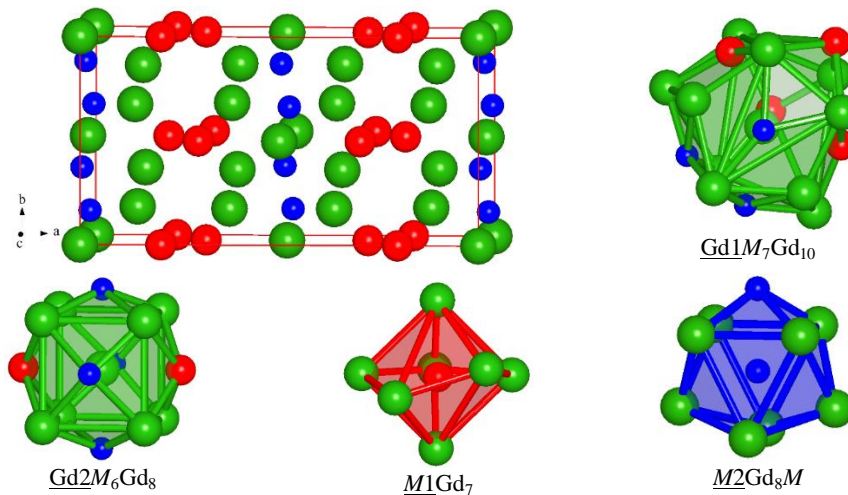


Рис. 6. Вміст елементарної комірки та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $Gd_5Si_{1.74}Sb_{2.26}$
 Fig. 6. Unit-cell content and coordination polyhedra in the structure of $Gd_5Si_{1.74}Sb_{2.26}$

Порівнюючи ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd–Si–Sb при 600 °C з діаграмами стану інших потрійних систем R–Si–Sb, можна констатувати його подібність до ізотермічних перерізів діаграм стану систем з рідкісноземельними металами ітрієвої підгрупи – Y–Si–Sb при 400 °C [5] та Dy–Si–Sb при 827 °C [2]. Так, у цих системах між ізоструктурними бінарними силіцидами та стибідами зі структурою типу Mn₅Si₃ на ізоконцентрах 62,5 ат. % R утворюються неперервні ряди твердих розчинів, а на ізоконцентрах 55,6 ат. % R існують тернарні сполуки R₅(Si,Sb)₄ зі структурами типів Sm₅Ge₄ (R = Gd, Dy) [2–4], Eu₅As₄ (R = Gd) [4] і Tm₂Sb₂Si₂ (R = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) [5, 9]. Натомість у системах R–Si–Sb з рідкісноземельними металами церієвої підгрупи (R = La, Ce, Pr, Nd) на ізоконцентрах 62,5 ат. % R існують тернарні сполуки зі структурою типу Yb₅Sb₃ [6], а на ізоконцентрах 55,6 ат. % R утворення тернарних сполук не простежували.

4. Висновки

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Gd–Si–Sb при 600 °C характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів між бінарними сполуками Gd₅Si₃ і Gd₅Sb₃ зі структурою типу Mn₅Si₃ та обмежених твердих розчинів заміщення на основі бінарних силіциду Gd₅Si₄ (розчиняє 5 ат. % Sb) та стибідів GdSb і Gd₃Sb₄ (4 і 11,5 ат. % Si, відповідно). Розчинність третього компонента в інших бінарних сполуках є меншою 1 ат.%. На ізоконцентраті 55,6 ат. % Gd існують дві тернарні сполуки змінного складу – Gd₅Si_{2,8-2,3}Sb_{1,2-1,7} і Gd₅Si_{1,7-1,0}Sb_{2,3-3,0} зі структурами типів Sm₅Ge₄ і Eu₅As₄, відповідно, які характеризуються частковим упорядкуванням атомів р-елементів у певних правильних системах точок. За характером фазових рівноваг, а також складом і кристалічною структурою тернарних сполук потрібна система Gd–Si–Sb є подібною до інших систем R–Si–Sb з рідкісноземельними металами ітрієвої підгрупи.

1. Pecharsky V. K., Gschneidner, Jr. K. A. Giant magnetocaloric effect in Gd₅(Si₂Ge₂) // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 78. P. 4494–4497.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4494>
2. 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. Vol. 358. P. L6–L8.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00080-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00080-X)
3. Nirmala R., Morozkin A. V., Malik S. K. Magnetocaloric effect in the intermetallic compound Gd₅Si₂Sb₂ // Europhys. Lett. 2005. Vol. 72. P. 652–657.
DOI: <https://doi.org/10.1209/epl/i2005-10268-x>
4. Svitlyk V. O., Cheung Y. Y. J., Mozharivskyy Yu. A. Structural, magnetic and magnetocaloric properties of the Gd₅Si_{4-x}Sb_x (x = 0.5–3.5) phases // J. Magn. Mater. 2010. Vol. 322. P. 2558–2566.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.03.020>
5. Kozlov A. Yu., Pavlyuk V. V. Investigation of the interaction of the components in the Y–Si–Sb system at 670 K // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 370. P. 192–197.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.09.023>
6. Bie H., Mar A. Rare-earth tetrel antimonides RE₅Tt_xSb_{3-x} (RE = La–Nd; Tt = Si, Ge) // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. P. 3403–3413.
DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.200900336>

7. Stetskiv A. O., Pavlyuk V. V., Bodak O. I. Phase equilibria in the ternary Ce–Si–Sb system at 670 K // Ukr. Khim. Zh. 1999. Vol. 65, No. 4. P. 87–89 (in Ukrainian).
8. Villars P., Cenzual K. (Eds.). Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Materials Park: ASM International (OH), Release 2021/2022.
9. Kozlov A. Yu., Pavlyuk V. V., Davydov V. M. The crystal structure of the new ternary compounds $RE_5Sb_2X_2$ ($RE = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm; X = Si \text{ or } Ge$) // Intermetallics. 2004. Vol. 12. P. 151–155. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2003.09.010>
10. Pauling File. Binaries Edition / Eds. P. Villars, K. Cenzual, J. L. C. Daams, F. Hulliger, T. B. Massalski, H. Okamoto, K. Osaki, A. Prince. Materials Park (Ohio): ASM International, 2002.
11. STOE WinXPow (Version 2.21). – Darmstadt: Stoe & Cie, 2005.
12. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
13. Gladyshevskii R. E., Pukas S. Ya. Applied Crystal Chemistry. Practicum. Tutorial. 4th Edition // Ivan Franko Lviv National University. 2022. 126 p.

ISOTHERMAL SECTION OF THE PHASE DIAGRAM OF THE TERNARY SYSTEM Gd–Si–Sb AT 600 °C

R. Dankevych, Ya. Tokaychuk*, R. Gladyshevskii

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

The interaction of the components in the ternary system Gd–Si–Sb was studied by X-ray diffraction and energy-dispersive X-ray spectroscopy, and the isothermal section of the phase diagram at 600 °C was constructed in the full concentration range. The compositions and crystal structures of nine binary compounds in the systems Gd–Si and Gd–Sb were confirmed. Binary gadolinium silicides with $GdSi_{1.4}$ - and AlB_2 -type structures at 600°C were found to exist at the compositions $GdSi_{1.88(1)}$ (structure type $GdSi_{1.4}$, Pearson symbol $oI12$, space group $Imma$, $a = 4.0095(2)$, $b = 4.0895(2)$, $c = 13.4601(9)$ Å) and $GdSi_{1.66(1)}$ (AlB_2 , $hP3$, $P6/mmm$, $a = 3.8789(2)$, $c = 4.1852(3)$ Å). The formation of a continuous solid solution between the binary compounds Gd_5Si_3 and Gd_5Sb_3 (structure type Mn_5Si_3 , $hP16$, $P6_3/mcm$, $a = 8.5113(5)$ – $8.9745(6)$, $c = 6.4206(3)$ – $6.3431(4)$ Å) was revealed. The plots of the unit-cell parameters vs the Sb content showed deviations from Vegard's law: a negative deviation for the a -parameter and positive deviations for the c -parameter and the cell volume. The binary compounds Gd_5Si_4 , $GdSb$, and Gd_3Sb_4 dissolve 5 at. % Sb, 4, and 11.5 at. % Si, respectively, at 600 °C, forming limited solid solutions of the substitution type. The crystal structure of the solid solution based on Gd_3Sb_4 was studied by X-ray powder diffraction: structure type Th_3P_4 , $cI28$, $I-43d$, $a = 9.1667(18)$ Å for $Gd_4Si_{0.60(12)}Sb_{2.40(12)}$.

The other binary compounds dissolve less than 1 at. % of the third component.

The existence of two ternary compounds, $Gd_5Si_{2.8-2.3}Sb_{1.2-1.7}$ and $Gd_5Si_{1.7-1.0}Sb_{2.3-3.0}$, was established at 600 °C. The crystal structures were determined by X-ray powder diffraction: structure

type Sm_5Ge_4 , *oP36*, *Pnma*, $a = 7.863(4)$, $b = 15.070(9)$, $c = 7.894(4)$ Å for the composition $\text{Gd}_5\text{Si}_{2.30(6)}\text{Sb}_{1.70(6)}$, and structure type Eu_5As_4 , *oS36*, *Cmce*, $a = 15.205(8)$, $b = 7.913(5)$, $c = 7.959(4)$ Å for the composition $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.74(5)}\text{Sb}_{2.26(5)}$. The structures are closely related (the structure type Sm_5Ge_4 is a deformation derivative of the structure type Eu_5As_4) and both compounds show partial ordering of the *p*-element atoms.

By the character of the phase equilibria, compositions and crystal structures of the ternary compounds, the ternary system Gd–Si–Sb is similar to the *R*–Si–Sb systems with rare-earth metals of the yttrium subgroup.

Keywords: gadolinium, silicon, antimony, ternary system, phase diagram, X-ray powder diffraction, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2022

Прийнята до друку 17.05.2023