

## Неорганічна хімія

УДК 546.3–866.711.682

### ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ {Gd, Tb}–Fe–In

І. Бігун, М. Демчина, М. Дзевенко, Б. Белан, М. Маняко, Ю. Тиванчук,  
Я. Каличак

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: biguinna@gmail.com*

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів досліджено взаємодію компонентів та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем {Gd, Tb}–Fe–In у повному концентраційному інтервалі при 870 К. У системі Tb–Fe–In виявлено існування обмеженого твердого розчину заміщення Tb(Fe<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>)<sub>2</sub> ( $x = 0-0,08$ ) та методом монокристала вивчено його структуру (структурний тип TbFe<sub>2</sub>). Методом монокристала уточнено кристалічну структуру сполуки GdFe<sub>2</sub> (структурний тип MgCu<sub>2</sub>). Уперше виявлено існування нових сполук у області, багатій на рідкісноземельні метали. Наведено можливий варіант уточнення їхньої структури методом порошку як бінарних сполук, стабілізованих домішками заліза або кисню, зі структурою типу AuCu<sub>3</sub>:  $a = 4,844(1) - 4,856(2)$  Å для Gd;  $a = 4,8079(4)$  Å для Tb.

*Ключові слова:* Гадоліній, Тербій, Індій, Ферум, кристалічна структура, фазові рівноваги.

Дослідження потрійних систем рідкісноземельних металів з 3d-металами, особливо Co, Ni, Cu, та Індієм, проводять доволі інтенсивно. Для багатьох систем побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану, загалом виявлено декілька сотень інтерметалічних сполук різноманітної стехіометрії та кристалохімічної будови. Низка сполук має комплекс цікавих фізико-хімічних властивостей. Інформація про ці системи та сполуки узагальнена в праці [1]. Натомість системи РЗМ–Fe–In практично не вивчали. Сьогодні досліджено лише ізотермічний переріз діаграми стану системи Pr–Fe–In при 1 050 К [2]. У літературі [3] повідомляють про існування низки ізоструктурних сполук R<sub>6</sub>Fe<sub>13</sub>In ( $R = \text{Pr, Nd, Sm}$ ; структурний тип Nd<sub>6</sub>Fe<sub>13</sub>Si). Раніше ми в системі Er–Fe–In виявили тернарну сполуку Er<sub>12</sub>Fe<sub>2</sub>In<sub>3</sub>, яка кристалізується у власному структурному типі (СТ) та ізоструктурні до неї сполуки з Ho, Tm, Lu [4]. Наша мета – дослідження взаємодії компонентів у системах {Gd, Tb}–Fe–In, що є продовженням робіт з вивчення взаємодії рідкісноземельних металів з Індієм і 3d-металами.

Подвійні системи {Gd, Tb}–In, {Gd, Tb}–Fe та Fe–In, які обмежують досліджувану потрійну, вивчені досить повно. Для них побудовано діаграми стану та визначено кристалічні структури сполук. Системи {Gd, Tb}–In схожі між собою, у них утворюється по п'ять бінарних сполук такого складу: R<sub>2</sub>In (СТ Ni<sub>2</sub>In), R<sub>5</sub>In<sub>3</sub> (СТ W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>), RIn (СТ CsCl), R<sub>3</sub>In<sub>5</sub> (СТ Pu<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub>), RIn<sub>3</sub> (СТ AuCu<sub>3</sub>) [5, 6]. Подвійні системи {Gd, Tb}–Fe [7, 8] також близькі між собою за характером взаємодії компонентів, у них

утворюється по три та чотири сполуки, відповідно. У системі Gd–Fe–In: GdFe<sub>2</sub> (СТ MgCu<sub>2</sub>), RFe<sub>3</sub> (СТ PuNi<sub>3</sub>) та R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> (поліморфні модифікації з СТ Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> та Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>). У системі Tb–Fe–In: TbFe<sub>2</sub> (СТ MgCu<sub>2</sub>), TbFe<sub>3</sub> (СТ PuNi<sub>3</sub>), Tb<sub>6</sub>Fe<sub>23</sub> (СТ Th<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>) та Tb<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> (поліморфні модифікації з СТ Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> та Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>). Зазначимо, що сполука TbFe<sub>2</sub>, окрім зазначеного СТ, має ще дві поліморфні модифікації з СТ MgZn<sub>2</sub> та TbFe<sub>2</sub>. Існування проміжних фаз у системі Fe–In не простежено [9].

Для дослідження систем Gd–Fe–In та Tb–Fe–In виготовлено 45 та 27 потрійних сплавів, відповідно. Зразки масою близько 1 г синтезували електродуговим плавленням шихти з компактних металів (РЗМ з вмістом 0,998 мас. частки РЗМ; залізо – 0,9999 мас. частки Fe, індій – 0,9999 мас. частки In) у відповідних масових співвідношеннях в атмосфері очищеного аргону (гетер – губчатий титан). Втрати під час плавлення не перевищували 1 мас. % для кожного сплаву, тому склад сплавів приймали таким, що дорівнює складу шихти. Одержані зразки відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах при 870 К протягом місяця. Для отримання монокристалів сполук окремі сплави з високим вмістом рідкісноземельного металу нагрівали до температури 1 070 К, витримували за цієї температури одну годину та повільно охолоджували до 870 К з подальшим відпалюванням протягом двох місяців. Потрійні сплави із вмістом РЗМ від 0,30 до 0,60 ат. часток та Феруму до 0,20 ат. часток активно взаємодіють з вологою повітря.

Фазовий аналіз сплавів виконували за рентгенограмами, отриманими на порошкових дифрактометрах (дифрактометр ДРОН-2.0 М, Fe K $\alpha$ -випромінювання; дифрактометр ДРОН-3 М, Cu K $\alpha$ -випромінювання). Для детальнішого вивчення кристалічної структури використовували масив експериментальних даних, отриманих на дифрактометрі STOE STADI P (метод Брегга–Брентано на проходження). Для розрахунків порошкових дифрактограм застосовували програму FullProf [10]. Монокристали, придатні для рентгеноструктурного аналізу, попередньо досліджували методами Лауе та обертання (камера РКВ-86, Mo K-випромінювання). Експериментальні масиви інтенсивностей для другого етапу досліджень отримували на дифрактометрах Stoe IPDS-II та Xcalibur (CCD детектор). Кристалічну структуру фази GdFe<sub>2</sub> розв'язано прямими методами з використанням програми SHELXS-97 [11] та уточнено за допомогою програми SHELXL-97 [12], а фази TbFe<sub>1,84</sub>In<sub>0,16</sub> – з використанням програми WinCSD [13]. Окремі сплави досліджували на растровому електронному мікроскопі–мікроаналізаторі РЕММА–102–02, обладнаному мікроаналізатором EDX.

За результатами рентгенофазового та, частково, ЕДРС аналізу побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем {Gd, Tb}–Fe–In при 870 К у повному концентраційному інтервалі (рис. 1). У досліджуваних системах підтверджено існування відомих з літератури бінарних сполук, які формують дво- та трифазові області та практично не розчиняють третього компонента. Виняток становить твердий розчин заміщення на основі бінарної сполуки TbFe<sub>2</sub> (власний СТ;  $a = 5,189$ ,  $c = 12,821$  Å [14]), який сягає 0,05 ат. часток Індію. Зафіксовано різке зростання періодів та об'єму комірки в разі заміщення атомів Феруму на атоми Індію ( $\Delta V/V_{\text{TbFe}_2} \cong 24$  %). Його кристалічну структуру досліджено методом монокристала для складу TbFe<sub>1,84</sub>In<sub>0,16</sub> (табл. 1, 3). У структурі фази TbFe<sub>1,84</sub>In<sub>0,16</sub> атоми Fe займають положення 9d та частина їх утворює статистичну суміш (Fe<sub>0,67</sub>In<sub>0,33</sub>) у положенні 3a структури типу TbFe<sub>2</sub>. Міжатомні віддалі добре узгоджуються з розмірами атомів. Віддалі між атомами Fe–Fe/In ( $\delta = 2,7938(2)$  Å) та Fe–Fe ( $\delta = 2,7950(3)$  Å) є найкоротшими в структурі цієї фази.

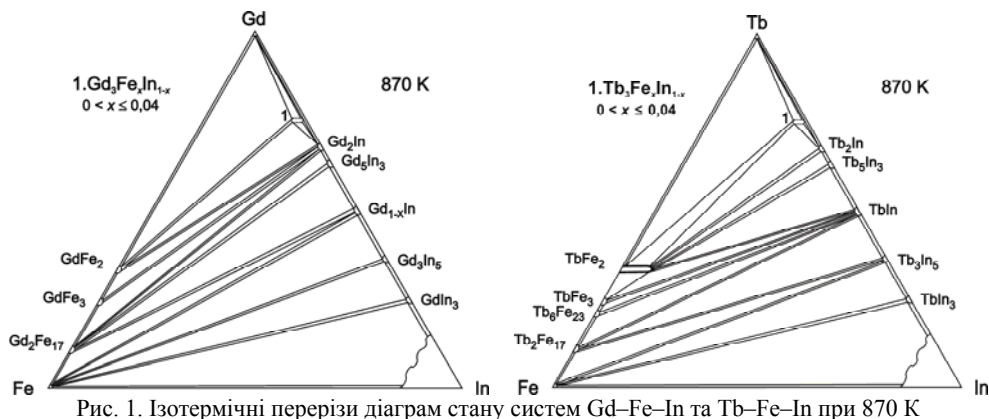


Рис. 1. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Gd–Fe–In та Tb–Fe–In при 870 K

Для перевірки розчинності Індію у бінарній сполуці GdFe<sub>2</sub> (СТ MgCu<sub>2</sub>;  $a = 7,391 \text{ \AA}$  [7]) детально досліджено сплави цієї області. Монокристал, отриманий зі сплаву складу Gd<sub>0,33</sub>Fe<sub>0,63</sub>In<sub>0,04</sub>, виявився бінарною сполукою GdFe<sub>2</sub>, помітної розчинності Індію в якій не виявлено, про що також свідчить незмінність періодів комірки. Деталі експериментального дослідження структури та параметри атомів фази GdFe<sub>2</sub> наведено в табл. 1 і 2, відповідно. Найкоротшими віддальми в структурі сполуки GdFe<sub>2</sub> є віддалі між атомами Феруму ( $\delta = 2,6128(3) \text{ \AA}$ ).

Таблиця 1

Деталі експерименту та результати уточнення структури фаз GdFe<sub>2</sub> та TbFe<sub>1,84</sub>In<sub>0,16</sub>

Фаза	GdFe <sub>2</sub>	TbFe <sub>1,84(1)</sub> In <sub>0,16(1)</sub>
Структурний тип	MgCu <sub>2</sub>	TbFe <sub>2</sub>
Молярна маса, г/моль	268,95	280,06
Просторова група, Z	<i>Fd</i> -3 <i>m</i> , 8	<i>R</i> -3 <i>m</i> , 6
Параметри комірки, Å	$a = 7,3900(9)$	$a = 5,590(8), c = 13,684(3)$
Об'єм, Å <sup>3</sup>	403,58(9)	370,3(2)
Розрахована густина, г/см <sup>3</sup>	8,85	8,07
Коефіцієнт поглинання, мм <sup>-1</sup>	46,15	42,06
F(000)	556	771
Межі $\theta$	4,78° – 28,59°	2,10° – 28,10°
Межі <i>hkl</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 10	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 6, -6 ≤ <i>h</i> ≤ 6, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Загальна кількість рефлексів	481	3465
Рефлекси з $I > 4\sigma(I)$	427	1932
Незалежні рефлекси	39	982
Фактор добротності по F <sup>2</sup>	1,38	1,00
Дифрактометр	Stoe IPDS-II	Xcalibur, CCD детектор
Випромінювання	0,710730 (Mo K $\alpha$ )	0,710730 (Mo K $\alpha$ )
Програма	SHELX-97	WinCSD
Кінцеві R фактори [ $I > 4\sigma(I)$ ]	R1 = 0,0244; wR2 = 0,0600	R1 = 0,0646; wR2 = 0,0661
Найбільша та найменша залишкова електронна густина, e/Å <sup>3</sup>	0,96/-0,74	2,13/-1,57

Таблиця 2

Параметри атомів у структурі фази  $GdFe_2$ 

АТОМ	ПСТ	Заповнення	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{екв}}, \text{\AA}^2$
Gd	8a	1	0	0	0	0,0125(7)
Fe	16d	1	5/8	5/8	5/8	0,0127(7)
АТОМ	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Gd	0,0125(7)	0,0125(7)	0,0125(7)	0	0	0
Fe	0,0127(7)	0,0127(7)	0,0127(7)	-0,0003(5)	-0,0003(5)	-0,0003(5)

Таблиця 3

Параметри атомів у структурі фази  $TbFe_{1,84}In_{0,16}$ 

АТОМ	ПСТ	Заповнення	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{екв}}, \text{\AA}^2$
Tb	6c	1,0	1/3	2/3	0,37459(6)	1,31(1)
Fe	9d	1,0	1/2	0	1/2	0,59(4)
Fe/In	3a	0,67(1)/0,33(1)	0	0	0	2,67(6)
АТОМ	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Tb	1,11(1)	1,11(1)	1,34(2)	0,555(7)	0	0
Fe	0,60(6)	0,50(4)	0,51(6)	0,30(3)	0,02(3)	0,01(1)
In/Fe	1,74(7)	1,74(7)	1,95(13)	0,87(3)	0	0

У кожній із систем виявлено по одній новій тернарній сполуці за складу, близького до  $R_3M_7In_{25}$ . Відомо, що в подвійних системах Індію з легкими РЗМ (La, Ce, Pr, Nd, Sm) існують бінарні сполуки складу  $R_3In$ , які кристалізуються у структурному типі  $AuCu_3$  [15]. Відомостей про утворення таких сполук із важкими РЗМ нема, а стосовно сполуки з Гадолінієм інформація суперечлива. Наприклад, у [6, 16] зазначено, що фазу  $Gd_3In$  вперше синтезовано індукційним плавленням у тиглях з  $MgO$  для проведення магнітних вимірювань. Кристалічну структуру сполуки не досліджували, проте наголошено, що рентгенограма є простою. Пізніше сполуку синтезовано дуговим плавленням, однак досліджень кристалічної структури знову не проводили [17]. Подальші спроби одержати  $Gd_3In$  у чистому вигляді виявились невдалими, продуктом синтезу були багатофазові зразки ( $Gd$ ,  $Gd_2In$ ) [18]. Отже, імовірно, що бінарна сполука  $Gd_3In$  або не існує, або має сильно виражений метастабільний характер, або ж утворюється за наявності стабілізуючих домішок.

Детальне дослідження кристалічної структури нововиявлених фаз виконано для сполуки з Гадолінієм. Індексуювання дифрактограм сплавів в області, близькій до складу  $R_3M_7In_{25}$ , свідчить про кубічну примітивну ґратку структури сполуки (рис. 2). Значення параметрів комірок дещо змінюються ( $a = 4,844(1) - 4,858(1) \text{\AA}$ ), що підтверджує наявність невеликої області гомогенності вздовж ізоконцентрати Гадолінію. Структуру сполуки з Тербієм уточнено за аналогічною моделлю. Умови дослідження і результати уточнення структур сполук наведені в табл. 4.

У ході уточнення структури сполуки розглядали кілька варіантів. У першому випадку вважали, що досліджувана фаза є твердим розчином заміщення Індію на Ферум  $Gd_3(Fe_xIn_{1-x})$  ( $0 < x < 0,04$ ). Як уже зазначено, параметри комірки збільшуються зі збільшенням вмісту Індію. Імовірно, що бінарна сполука  $Gd_3In$  не існує, а додавання незначної кількості заліза стабілізує її утворення. У цьому разі відбувається часткове заміщення Індію Ферумом, унаслідок чого утворюється фаза з незначною областю гомогенності. В такій моделі структури кристалографічне положення 1a

зайнято статистичною сумішшю атомів Індію та Феруму. ЕДРС різних сплавів системи, що містять цю фазу, свідчить, що заліза нема або його вміст становить до 0,04 ат. часток (див. рис. 2).

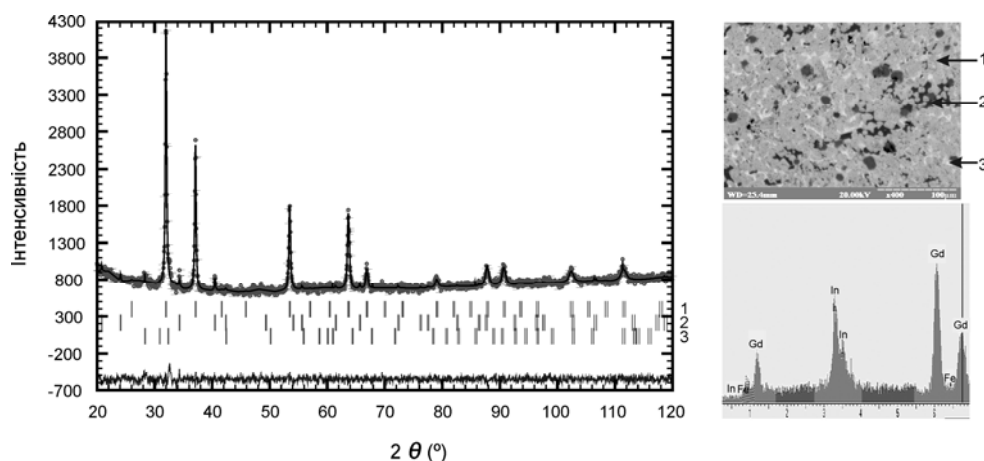


Рис. 2. Експериментальна (1), розрахункова (2) та різницева дифрактограми й ЕДРС сплаву  $Gd_{75}Fe_{10}In_{15}$  (1 – фаза  $Gd_3Fe_{0,04}In_{0,96}$ , 2 –  $GdFe_2$ , 3 – Gd)

Таблиця 4

Деталі експерименту та результати уточнення структури сполук  $Gd_3Fe_xIn_{1-x}$  і  $Tb_3Fe_xIn_{1-x}$  ( $0 < x \leq 0,04$ )

	$Gd_3Fe_xIn_{1-x}$	$Tb_3Fe_xIn_{1-x}$
Емпірична формула	$Gd_3Fe_xIn_{1-x}$	$Tb_3Fe_xIn_{1-x}$
Структурний тип	AuCu <sub>3</sub>	AuCu <sub>3</sub>
Молярна маса (г/моль)	547,63	591,58
ПГ, Z	<i>Pm</i> -3 <i>m</i> , 1	<i>Pm</i> -3 <i>m</i> , 1
Параметри комірки, a, Å	4,8458(1)	4,8079(4)
Об'єм комірки, Å <sup>3</sup>	113,79(1)	111,14(2)
Дифрактометр	ДРОН 3 М	STOE STADI P
Випромінювання	Cu Kα	Cu Kα <sub>1</sub>
Межі 2θ	20,00° – 120,00°	10,00° – 90,00°
Крок, час знімання	0,05°, 8 с	0,015°, 90 с
3c	0 1/2 1/2	Gd
1a	0 0 0	Tb
<i>B</i> <sub>overall</sub> , Å <sup>2</sup>	In	In
<i>R</i> <sub>p</sub> ; <i>R</i> <sub>WP</sub>	0,96(10)	0,93(6)
<i>R</i> <sub>Bragg</sub> ; <i>R</i> <sub>F</sub>	3,19; 4,11	5,00; 6,80
	3,07; 5,39	7,25; 6,90

Згідно з другим варіантом, допускали, що досліджувана фаза є тернарною сполукою включення  $Gd_3InO_x$ . У структурі сполук  $R_3In$ , які кристалізуються у типі AuCu<sub>3</sub>, існують великі октаедричні порожнини у положенні 1*b*, які можуть бути заповнені атомами невеликого розміру. Так одержано численні фази включення  $R_3InN_x$  та  $R_3InC_x$  [19, 20]. З іншого боку, детальне дослідження кристалічної структури сполуки “Pr<sub>3</sub>In” методом монокристала, виконане авторами [21], засвідчує, що утворена сполука насправді має склад Pr<sub>3</sub>InO та, відповідно, кубічну структуру

типу антиперовськіту. Автори припускають, що кисень міг потрапити в реакційну суміш завдяки дифузії через мікротріщини кварцу під час відпалу сплаву. На жаль, контролювати цей процес практично неможливо. Вірогідно, що наш випадок може бути аналогічним до випадку зі сполукою "Pr<sub>3</sub>In".

Визначення таких тонких структурних деталей методами рентгенівської порошкової дифракції не завжди можливе. У нашому випадку це ускладнювалось труднощами приготування ідеального порошку через надзвичайну твердість сплавів. Окрім того, відносна інтенсивність піків дифрактограм була низькою через високий коефіцієнт поглинання сплавів зі значним вмістом рідкісноземельного металу, тому результати уточнення методом Рітвельда за різними моделями не виявляють суттєвих відмінностей. Отже, важко робити однозначні висновки про склад і структуру цих сполук, хоча ми схильні вважати, що стабілізація цих сполук відбувається завдяки домішкам заліза.

1. *Kalychak Ya.M., Zaremba V.I., Pöttgen R.* et al. Rare Earth–Transition Metal–Indides // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Eds. K. A. Gschneider Jr., J.–C. Bünzli, V. K. Pecharsky. Amsterdam: Elsevier, 2004. Vol. 34. Ch. 218. P. 1–133.
2. *Weitzer F., Rogl P.* Phase relations in the ternary systems Pr–Fe–M (M = Ga, In, Tl) // *J. Less–Com. Met.* 1990. Vol. 167. P. 135–142.
3. *Weitzer F., Leithe–Jasper A., Rogl P.* et al. Magnetism of (Fe, Co) – based alloys with the La<sub>6</sub>Co<sub>11</sub>Ga<sub>3</sub>–Type // *J. Solid State Chem.* 1993. Vol. 104. P. 368–376.
4. *Dzevenko M.V., Zaremba R.I., Hlukhyi V.H.* et al. Fe<sub>2</sub> pairs as structural units in the indides RE<sub>12</sub>Fe<sub>2</sub>In<sub>3</sub> (RE = Er, Tm) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2007. Vol. 633. P. 724–728.
5. *Palenzona A., Cirafici S.* Gd–In (Gadolinium–Indium) System // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1989. Vol. 10. P. 234–240.
6. *Yatsenko S.P., Semyanikov A.A., Shakarov H.O., Fedorova E.G.* Phase Diagrams of Binary Rare Earth Metal–Indium // *J. Less-Common Met.* 1983. Vol. 90. N 1. P. 95–108.
7. *Massalski T.B., Subramanian P.R., Okamoto H., Kacprzak. L.* Binary Alloys Phase Diagrams. Ohio: ASM International, 1990. Vol. 1–2. 2223 p.
8. *Dariel M.P.* The terbium–iron phase diagram // *J. Less-Common. Met.* 1976. Vol. 45. P. 91–101.
9. *Okamoto H.* The Fe–In (Iron–Indium) System // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1990. Vol. 11. N 2. P. 143–146.
10. *Rodriguez–Carvajal J.* Recent developments of the program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
11. *Sheldrick G.M.* SHELXS–97, Program for the Solution of Crystal Structures. – University of Goettingen, Germany. 1997.
12. *Sheldrick G.M.* SHELXL–97, Program for Crystal Structure Refinement. – University of Goettingen, Germany. 1997.
13. *Aksel’rud L.G., Grin Yu.N., Pecharsky V.K., Zavalii P.Y.* CSD 97 – Universal program package for single crystal and powder data treatment. Version 7. 1997.
14. *Dwight A.E.* TbFe<sub>2</sub>, a rhombohedral Laves phase // A.E. Dwight, C.W. Kimball. *Acta Crystallogr. B.* 1974. Vol. 30. P. 2791–2793.

15. *Villars P.* Pearson's Handbook Desk Edition, Crystallographic Data for Intermetallic Phases. ASM International, Materials Park (OH 44073). 1997. Vol. 1–2. 2886 p.
16. *Hutchens R.D., Wallace W.E.* Magnetic Properties of  $\text{Ln}_3\text{In}$  Intermetallic Compounds // *J. Solid State Chem.* 1974. Vol. 9. P. 152–154.
17. *Parviainen S., Penttila S.* On the Magnetic Properties of Rare Earth Intermetallics  $\text{R}_2\text{In}$  and  $\text{R}_3\text{In}$  // *Phys. Status Solidi (a)*. 1980. Vol. 60. P. K119–K122.
18. *McAlister S.P.* Magnetic and Electrical Properties of  $\text{Gd}_2\text{In}$  // *J. Phys. F., Met. Phys.* 1984. Vol. 14. P. 2167–2175.
19. *Kirchner M., Schnelle W., Wagner F.R., Niewa R.* Preparation, crystal structure and physical properties of ternary compounds  $(\text{R}_3\text{N})\text{In}$ ,  $\text{R}$  = rare-earth metal // *Solid State Science*. 2003. Vol. 5. P. 1247–1257.
20. *Ravindran P., Asokamani R.* Suppression of superconductivity by carbon addition to  $\text{La}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$  or  $\text{Tl}$ ) // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1995. Vol. 7. P. 5567–5577.
21. *Christianson A.D., Bobev S.*  $\text{Pr}_3\text{InO}$ : re-assessment of the cubic  $\text{Pr}_3\text{In}$  Structure // *Acta Cryst.* 2007. Vol. E63. P. i184.

## THE COMPONENT INTERACTION IN {Gd, Tb}–Fe–In SYSTEMS

**I. Bigun, M. Demchyna, M. Dzevenko, B. Belan, M. Manyako, Yu. Tyvanchuk,  
Ya. Kalychak**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: biguinna@gmail.com*

Interaction of the components in {Gd, Tb}–Fe–In systems was investigated by means of X-ray methods and isothermal section of phase diagrams were constructed at 870 K in full concentration range. In the Tb–Fe–In system the existence of substitution type solid solution  $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x)_2$  ( $x = 0\text{--}0.08$ ) was found and its crystal structure was determined by X-ray single crystal method ( $\text{TbFe}_2$  structure type). The crystal structure of  $\text{GdFe}_2$  ( $\text{MgCu}_2$  structure type) was examined by means of X-ray single crystal method. The formation of the new ternary compounds in the rare-earth metal region was revealed for the first time. It is proposed the possible variant of the structure refinement as binary compounds with  $\text{AuCu}_3$  structure type by X-ray powder method:  $a = 4.844(1) - 4.856(2)$  Å for Gd;  $a = 4.8079(4)$  Å for Tb.

*Key words:* gadolinium, terbium, indium, iron, crystal structure, phase equilibrium.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ {Gd, Tb}–Fe–In****И. Бігун, М. Демчина, М. Дзевенко, Б. Белан, М. Маняко,  
Ю. Тыванчук, Я. Калычак***Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина  
e-mail: biguinna@gmail.com*

Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов исследовано взаимодействие компонентов и построено изотермические сечения диаграмм состояния систем {Gd, Tb}–Fe–In в полном концентрационном интервале при 870 К. В системе Tb–Fe–In уставлено существование ограниченного твердого раствора замещения Tb(Fe<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>)<sub>2</sub> (x = 0–0,08), кристаллическую структуру которого изучено методом монокристалла (структурный тип TbFe<sub>2</sub>). Методом монокристалла уточнено кристаллическую структуру соединения GdFe<sub>2</sub> (структурный тип MgCu<sub>2</sub>). Впервые обнаружено существование новых соединений в области, богатой РЗМ. Подано возможный вариант уточнения их структуры методом порошка как бинарных соединений со структурой типа AuCu<sub>3</sub>: a = 4,844(1) – 4,856(2) Å для Gd; a = 4,8079(4) Å для Tb.

*Ключевые слова:* гадолиний, тербий, индий, железо, кристаллическая структура, фазовые равновесия.

Стаття надійшла до редколегії 17.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012