

УДК 548.736.4

**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ {Ce,Yb}–Fe–Ge–Sb ПРИ 500 °С.
КРИСТАЛОГРАФІЧНІ ПАРАМЕТРИ СПОЛУК CeFe_2Ge_2 ТА $\text{CeFe}_{0,72}\text{Ge}_2$**

В. Гвоздецький, Н. Герман, Р. Гладішевський

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

Досліджено фазові рівноваги в системах {Ce,Yb}–Fe–Ge–Sb у концентраційній області вмісту рідкісноземельного металу $\leq 33,3$ ат.% при 500 °С та побудовано відповідні ізотермічні перерізи. Визначено кристалографічні параметри сполук CeFe_2Ge_2 та $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ge}_2$. Параметри елементарної комірки для фази CeFe_2Ge_2 (структурний тип CeAl_2Ga_2 , $I10$, $I4/mmm$, $a = 4,0713(3)$, $c = 10,496(1)$ Å) добре узгоджуються з літературними даними, тоді як вміст феруму та параметри для фази $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ge}_2$ ($x = 0,28$, структурний тип CeNiSi_2 , $oS16$, $Cmcm$, $a = 4,2830(3)$, $b = 16,549(2)$, $c = 4,1665(6)$ Å) є більшими, ніж повідомлено раніше.

Ключові слова: церій, ферум, германій, фазові рівноваги, кристалічна структура.

У потрійній системі Ce–Fe–Sb [1–4] утворюються такі сполуки: $\text{Ce}_{0,892}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ (структурний тип (СТ) $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$, символ Пірсона $cI34$, просторова група $Im-3$, параметр комірки $a = 9,136$ Å), $\text{CeFe}_{1-x}\text{Sb}_2$ (СТ HfCuSi_2 , $tP8$, $P4/nmm$, $a = 4,3751$, $c = 9,8218$ Å для сплаву складу $\text{Ce}_{30}\text{Fe}_{13}\text{Sb}_{57}$, $a = 4,3768$, $c = 9,8271$ Å для сплаву складу $\text{Ce}_{28}\text{Fe}_{17}\text{Sb}_{55}$), $\text{Ce}_2\text{Fe}_{3,84}\text{Sb}_{4,92}$ (СТ $\text{La}_2\text{Fe}_{3,88}\text{Sb}_{4,92}$, $tI32$, $I4/mmm$, $a = 4,3098$, $c = 25,994$ Å, вперше знайдена на ізотермічному перерізі діаграми стану системи Ce–Fe–Sb при 625 °С за приблизного складу $\text{Ce}_2\text{Fe}_4\text{Sb}_5$ авторами праці [1]). У системі Ce–Fe–Ge [5,6] при 600 °С визначено існування тернарних сполук $\text{CeFe}_{0,53}\text{Ge}_2$ (СТ CeNiSi_2 , $oS16$, $Cmcm$, $a = 4,278$, $b = 16,608$, $c = 4,150$ Å), CeFeGe_3 (СТ BaNiSn_3 , $tI10$, $I4/mmm$, $a = 4,339$, $c = 9,974$ Å), CeFe_2Ge_2 (СТ CeAl_2Ga_2 , $tI10$, $I4/mmm$, $a = 4,070$, $c = 10,483$ Å), а також виявлено невідомі фази такого складу: $\text{CeFe}_{10}\text{Ge}_9$, $\text{Ce}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_7$, Ce_2FeGe_4 та $\text{Ce}_6\text{FeGe}_{13}$. У системі Yb–Fe–Sb при 530 °С [7] знайдено тернарну сполуку $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ (СТ $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$, $cI34$, $Im-3$, $a = 9,1571$ Å), склад якої уточнено до $\text{Yb}_{0,93}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ ($a = 9,154$ Å) [8]. У системі Yb–Fe–Ge [9] при 400 °С визначено існування таких тернарних сполук: YbFe_4Ge_2 (СТ ZrFe_4Si_2 , $tP14$, $P4_2/mnm$, $a = 7,206$, $c = 3,859$ Å), $\text{Yb}_{0,5}\text{Fe}_3\text{Ge}_3$ (СТ $\text{Y}_{0,5}\text{Co}_3\text{Ge}_3$, $hP8$, $P6/mmm$, $a = 5,093$, $c = 4,038$ Å), $\text{YbFe}_{0,43}\text{Ge}_{2,15}$ (СТ CeNiSi_2 , $oS16$, $Cmcm$, $a = 4,070$, $b = 15,475$, $c = 3,961$ Å), YbFe_2Ge_2 (СТ CeAl_2Ga_2 , $tI10$, $I4/mmm$, $a = 3,906$, $c = 10,408$ Å) та $\text{Yb}_9\text{Fe}_{10}\text{Ge}_{10}$ (структура не визначена, припущено ізоструктурність до СТ $\text{Tm}_9\text{Fe}_{10}\text{Ge}_{10}$, $Immm$). Сполуку, близьку за складом до останньої фази, знайдено авторами праці [9] – YbFeGe (СТ YbFeGe , $mS12$, $C2/m$, $a = 10,607$, $b = 3,904$, $c = 6,715$ Å, $\beta = 127,58$ °). У праці [11] повідомлено про сполуку YbFe_6Ge_6 (СТ MgFe_6Ge_6 , $hP13$, $P6/mmm$, $a = 5,097$, $c = 8,092$ Å). У системі Ce–Ge–Sb [12] при 400 °С визначено існування тернарних сполук Ce_2GeSb_3 (СТ Ag_3TiTe_2 , $oS12$, $Cmmm$, $a = 4,650$, $b = 18,894$, $c = 4,299$ Å) та $\text{Ce}_5\text{Ge}_3\text{Sb}_2$ (структура не розшифрована), Ce_3GeSb (СТ Gd_3Ga_2 , $tI80$, $I4/mcm$, $a = 12,012$, $c = 15,485$ Å).

У праці [13] є відомості щодо існування фаз $\text{Ce}_6\text{Ge}_{3,6}\text{Sb}_{12,4}$ (СТ $\text{Gd}_6\text{Ge}(\text{Ge}_{0,83}\text{Sb}_{0,17})_4\text{Sb}_{11}$, $oI46$, $Immm$, $a = 4,2972$, $b = 10,740$, $c = 26,791$ Å). Автори праці [14] подали інформацію стосовно сполуки $\text{Ce}_{12}\text{Ge}_{5,2}\text{Sb}_{26,8}$ (СТ $\text{Ce}_{12}\text{Ge}_{5,2}\text{Sb}_{26,8}$, $oS184$, $C222$, $a = 8,6075$, $b = 21,5154$, $c = 26,8227$ Å). У системі Yb–Ge–Sb [15] знайдено тернарну сполуку $\text{Yb}_8\text{Ge}_3\text{Sb}_5$ (СТ $\text{Yb}_8\text{Ge}_3\text{Sb}_5$, $tI64$, $I4/mmm$, $a = 15,8965$, $c = 6,8206$ Å). У системі Fe–Ge–Sb [16] визначено існування тернарних сполук $\text{FeGe}_{0,3}\text{Sb}_{0,7}$ (СТ NiAs , $hP4$, $P6_3/mmc$, $a = 4,025$, $c = 5,09$ Å), $\text{Fe}_3\text{Ge}_2\text{Sb}$ (СТ $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{Sb}$, $hP36$, $P6/mmm$, $a = 8,9885$, $c = 7,9043$ Å) та $\text{Fe}_3\text{Ge}_{2,4}\text{Sb}_{0,6}$ (СТ власний $\text{Fe}_3\text{Ge}_{2,4}\text{Sb}_{0,6}$, $hP44$, $P6_3/mmc$, $a = 8,7958$, $c = 8,0042$ Å). Ми вивчили взаємодію компонентів у чотириккомпонентних системах Ce–Fe–Ge–Sb та Yb–Fe–Ge–Sb з вмістом рідкісноземельного металу (РЗМ) до 33,3 ат. %.

Для дослідження синтезували 22 сплави із вмістом РЗМ $\leq 33,3$ ат. %. Зразки готували сплавлянням шихти з компактних металів (вміст основного компонента $\text{Ce} \geq 99,4$ мас. %, $\text{Yb} \geq 99,4$ мас. %, $\text{Fe} \geq 99,985$ мас. %, $\text{Ge} \geq 99,999$ мас. %, $\text{Sb} \geq 99,999$ мас. %) в електродуговій печі в атмосфері аргону під тиском ~ 50 кПа. Сплави гомогенізували у вакуумованих кварцових ампулах при 500 °C впродовж 1 440 год у печі Vulcan A-550 з автоматичним регулюванням температури ± 1 – 2 °C. Відпалені сплави гартували в холодній воді без попереднього розбивання ампул. Рентгенівський фазовий і структурний аналізи проведено за масивами дифрактограм, одержаних на дифрактометрах ДРОН-2.0 М та ДРОН-4.0 (проміння Fe K α). Для індексування порошкограм використано теоретичні дифрактограми, розраховані за допомогою програми POWDER CELL-2.4 [17] та баз даних TYPX [18] (структурні типи неорганічних сполук) і PEARSON'S CRYSTAL DATA [19] (структурні характеристики неорганічних сполук). Параметри структури уточнено методом Рітвельда з використанням програм DBWS-9807 [20] та FullProf [21].

За результатами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів визначено фазові рівноваги в певних концентраційних інтервалах чотириккомпонентних систем Ce–Fe–Ge–Sb та Yb–Fe–Ge–Sb при 500 °C (рис. 1, 2). Тетрарних сполук не знайдено. На дифрактограмах переважної більшості зразків домінують відбиття фази CeSb із кубічною структурою типу NaCl ($Fm-3m$, $a = 6,4216(6)$ Å) і твердого розчину на основі $\text{Yb}_{11}\text{Sb}_{10}$ із тетрагональною структурою типу $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$ ($I4/mmm$, $a = 11,871(5)$ – $11,93(1)$, $c = 17,070(9)$ – $17,22(2)$ Å). У фазових рівновагах також беруть участь такі бінарні та тернарні сполуки: FeGe_2 (СТ CuAl_2 , $I4/mcm$), FeGe (СТ CoSn , $P6/mmm$), $\text{Fe}_{1,7}\text{Ge}$ (СТ Ni_2In , $P6_3/mmc$), Fe_3Ge (СТ Mg_3Cd , $P6_3/mmc$), $\text{Ce}_2\text{Fe}_{3,84}\text{Sb}_{4,92}$ (СТ $\text{La}_2\text{Fe}_{3,88}\text{Sb}_{4,92}$, $I4/mmm$), CeFe_2Ge_2 (СТ CeAl_2Ga_2 , $I4/mmm$), CeFeGe_3 (СТ BaNiSn_3 , $I4mm$), $\text{CeFe}_{0,72}\text{Ge}_2$ (СТ CeNiSi_2 , $Cmcm$), YbSb (СТ NaCl , $Fm-3m$), твердий розчин на основі YbSb_2 (СТ ZrSi_2 , $Cmcm$, $a = 4,543(1)$ – $4,564(6)$, $b = 16,711(6)$ – $16,753(6)$, $c = 4,250(6)$ – $4,265(1)$ Å), $\text{Yb}_8\text{Ge}_3\text{Sb}_5$ (СТ $\text{Yb}_8\text{Ge}_3\text{Sb}_5$, $I4/mmm$), $\text{YbFe}_{0,33}\text{Ge}_2$ (СТ CeNiSi_2 , $Cmcm$), $\text{Yb}_{0,5}\text{Fe}_3\text{Ge}_3$ (СТ $\text{Y}_{0,5}\text{Co}_3\text{Ge}_3$, $P6/mmm$). Хімічний та фазовий склад для деяких синтезованих сплавів, а також уточнені параметри елементарних комірок індивідуальних фаз наведено в табл. 1.

Для тернарних сполук CeFe_2Ge_2 та $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ge}_2$ були відомі лише параметри елементарних комірок. Ми визначили координати атомів у відповідних структурах (рис. 2) на підставі рентгенівських порошкових дифракційних даних (рис. 3) для багатофазового зразка із вмістом основних фаз CeFe_2Ge_2 (СТ CeAl_2Ga_2 , $I4/mmm$) та $\text{CeFe}_{0,72}\text{Ge}_2$ (СТ CeNiSi_2 , $Cmcm$) – 33,9 і 37,9 мас. %, відповідно. Параметри

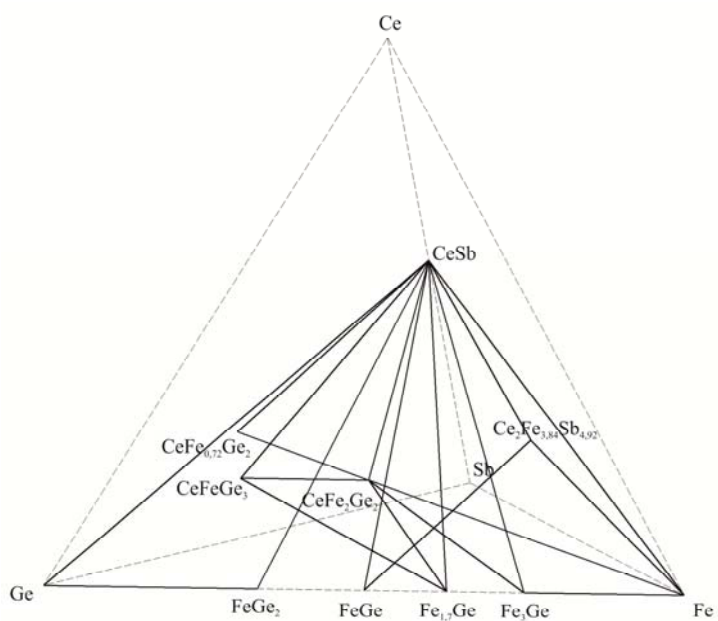


Рис. 1. Окремі фазові рівноваги в системі Ce–Fe–Ge–Sb при 500 °C

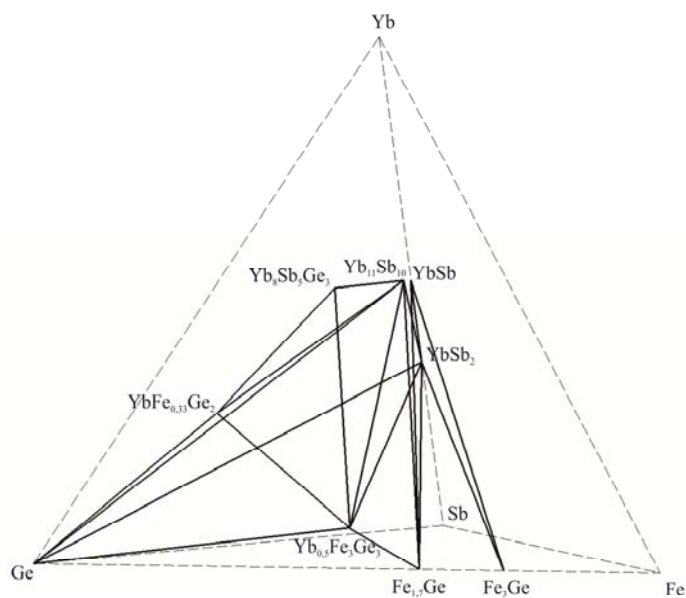


Рис. 2. Окремі фазові рівноваги в системі Yb–Fe–Ge–Sb при 500 °C

Таблиця 1

Фазовий склад зразків систем Ce–Yb–Fe–Ge–Sb

Хімічний склад, ат. %					Фазовий склад	Вміст фази, мас. %	Структурний тип	Параметри комірки, Å		
Ce	Yb	Fe	Ge	Sb				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
20,0	–	40,0	20,0	20,0	CeSb	33,7(1)	NaCl	6,4246(3)	–	–
					Fe _{1,7} Ge	27,4(1)	Ni ₂ In	4,0140(3)	–	5,0214(6)
					Fe ₃ Ge	25,1(1)	Mg ₃ Cd	5,1787(5)	–	4,2266(6)
					CeFe ₂ Ge ₂	13,8(1)	CeAl ₂ Ga ₂	4,0657(8)	–	10,519(3)
20,0	–	20,0	40,0	20,0	FeGe ₂	83(2)	CuAl ₂	5,9052(8)	–	4,968(1)
					CeSb	15,6(2)	NaCl	6,4226(3)	–	–
					Ge	1,4(1)	C	5,661(2)	–	–
20,0	–	36,0	36,0	8,0	CeFe ₂ Ge ₂	46,7(4)	CeAl ₂ Ga ₂	4,0731(2)	–	10,5021(9)
					Fe _{1,7} Ge	18,4(2)	Ni ₂ In	3,9991(3)	–	5,0106(6)
					CeSb	18,2(1)	NaCl	6,262(9)	–	–
					CeFeGe ₃	16,7(2)	BaNiSn ₃	4,3032(4)	–	10,123(3)
33,3	–	16,7	33,3	16,7	CeFe _{0,72} Ge ₂	37,9(3)	CeNiSi ₂	4,2830(3)	16,549(2)	4,1665(6)
					CeFe ₂ Ge ₂	33,9(3)	CeAl ₂ Ga ₂	4,0713(3)	–	10,496(1)
					CeSb	28,2(2)	NaCl	6,4211(2)	–	–
25,0	–	25,0	25,0	25,0	CeSb	55,5(5)	NaCl	6,4233(3)	–	–
					FeGe	44,5(7)	CoSn	5,0155(5)	–	4,0568(8)
33,3	–	33,3	16,7	16,7	CeFe ₂ Ge ₂	43,2(9)	CeAl ₂ Ga ₂	4,0640(8)	–	10,520(3)
					CeSb	29,9(5)	NaCl	6,4190(7)	–	–
					Fe	26,9(8)	W	2,8757(5)	–	–
25,0	25,0	–	25,0	25,0	Yb _{0,5} Fe ₃ Ge ₃	43(2)	Y _{0,5} Co ₃ Ge ₃	5,103(1)	–	4,042(2)
					Yb ₁₁ Sb ₁₀	25(1)	Ho ₁₁ Ge ₁₀	11,908(4)	–	17,174(9)
					YbSb ₂	23(1)	ZrSi ₂	4,547(2)	16,743(8)	4,257(2)
					Fe _{1,7} Ge	9(1)	Ni ₂ In	4,012(1)	–	5,023(2)
20,0	40,0	–	20,0	20,0	YbSb	59(2)	NaCl	6,0910(8)	–	–
					YbSb ₂	25(1)	ZrSi ₂	4,547(2)	16,740(7)	4,256(2)
					Fe _{1,7} Ge	9(1)	Ni ₂ In	4,025(2)	–	5,029(5)
20,0	36,0	36,0	–	8,0	Yb _{0,5} Fe ₃ Ge ₃	74(2)	Y _{0,5} Co ₃ Ge ₃	5,1025(2)	–	4,0413(2)
					Yb ₁₁ Sb ₁₀	11,8(4)	Ho ₁₁ Ge ₁₀	11,909(2)	–	17,114(6)
					Yb ₈ Sb ₅ Ge ₃	10,0(4)	Yb ₈ Ge ₃ Sb ₅	16,338(3)	–	6,830(2)
					YbFe _{0,33} Ge ₂	4,2(3)	CeNiSi ₂	4,070(2)	15,59(1)	3,973(2)
33,3	16,7	–	33,3	16,7	Yb ₁₁ Sb ₁₀	47(1)	Ho ₁₁ Ge ₁₀	11,872(2)	–	17,105(4)
					Yb _{0,5} Fe ₃ Ge ₃	37(2)	Y _{0,5} Co ₃ Ge ₃	5,0977(8)	–	4,048(1)
					YbFe _{0,33} Ge ₂	13(1)	CeNiSi ₂	4,078(2)	15,467(9)	3,968(2)
					Ge	3(1)	C	5,6530(7)	–	–
16,7	50,0	–	16,7	16,7	Fe ₃ Ge	61(2)	Mg ₃ Cd	5,181(2)	–	4,226(3)
					YbSb ₂	16(1)	ZrSi ₂	4,564(6)	16,73(2)	4,250(6)
					YbSb	13(1)	NaCl	6,080(4)	–	–
					Yb ₁₁ Sb ₁₀	10(1)	Ho ₁₁ Ge ₁₀	11,93(1)	–	17,22(2)

елементарної комірки для фази CeFe₂Ge₂ (СТ CeAl₂Ga₂, *I*10, *I4/mmm*, *a* = 4,0713(3), *c* = 10,496(1) Å) добре узгоджуються з літературними даними, тоді як вміст Феруму та параметри комірки для фази CeFe_{1-x}Ge₂ (*x* = 0,28, СТ CeNiSi₂, *o*S16, *Стст*, *a* = 4,2830(3), *b* = 16,549(2), *c* = 4,1665(6) Å) є більшими, ніж повідомлено раніше.

Зазначимо, що ми досліджували зразок, відпалений при 500 °С, а автори праць [5,6] – при 600 °С. Наведені вище параметри комірки фази $\text{CeFe}_{0,72}\text{Ge}_2$ добре узгоджуються з параметрами для складу $\text{CeFe}_{0,63}\text{Ge}_2$ ($a = 4,285$, $b = 16,55$, $c = 4,170$ Å) зі зразка, відпаленого при 900 °С [22].

Таблиця 2

Результати уточнення кристалічної структури сполук CeFe_2Ge_2 та $\text{CeFe}_{0,72}\text{Ge}_2$					
Сполука CeFe_2Ge_2 , структура типу CeAl_2Ga_2 , просторова група $I4/mmm$, $a = 4,0713(3)$, $c = 10,496(1)$ Å, $R_B = 0,0739$					
Атом	ПСТ	x	y	z	B_{130} , нм ²
Ce	$2a$	0	0	0	0,004(1)
Fe	$4d$	0	1/2	1/4	0,007(1)
Ge	$4e$	0	0	0,3728(3)	0,005(1)
Сполука $\text{CeFe}_{0,72(2)}\text{Ge}_2$, структура типу CeNiSi_2 , просторова група $Cmcm$, $a = 4,2830(3)$, $b = 16,549(2)$, $c = 4,1665(6)$ Å, $R_B = 0,0829$					
Атом	ПСТ	x	y	z	B_{130} , нм ²
Ce	$4c$	0	0,3937(3)	1/4	0,004(1)
Fe ¹	$4c$	0	0,1952(9)	1/4	0,007(2)
Ge1	$4c$	0	0,0452(4)	1/4	0,005(1)
Ge2	$4c$	0	0,7560(4)	1/4	0,005(1)

¹ Коefіцієнт заповнення позиції 0,72(2).

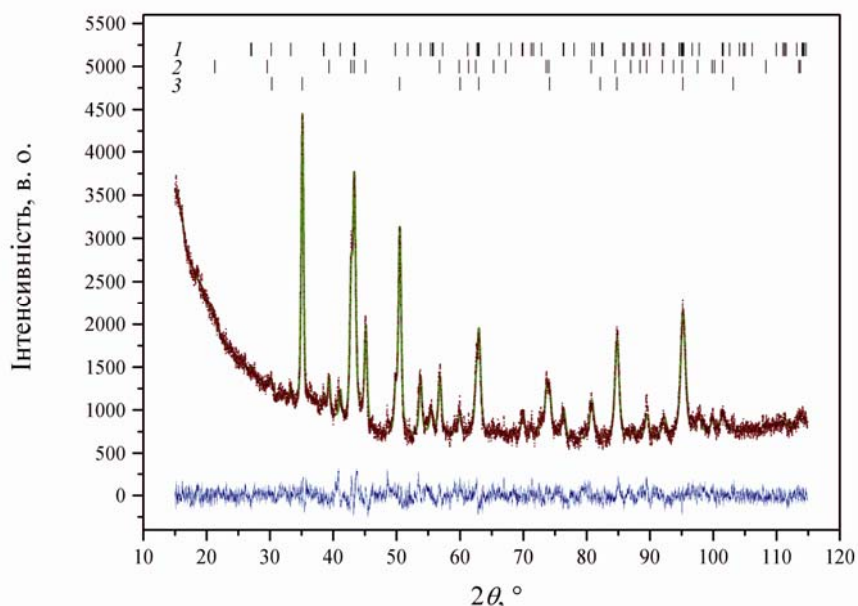


Рис. 3. Дифрактограма зразка $\text{Ce}_{33,3}\text{Fe}_{16,7}\text{Ge}_{33,3}\text{Sb}_{16,7}$, що містить фази:
1 – $\text{CeFe}_{0,72}\text{Ge}_2$ (СТ CeNiSi_2 , $Cmcm$); 2 – CeFe_2Ge_2 (СТ CeAl_2Ga_2 , $I4/mmm$);
3 – CeSb (СТ NaCl , $Fm-3m$)

1. *Raghavan V.* Ce–Fe–Sb (Cerium–Iron–Antimony) // *J. Phase Equilib.* 1972. Vol. 22/6. P. 666–667.
2. *Leithe-Jasper A., Rogl P.* The crystal structure of $\text{NdFe}_{1-x}\text{Sb}_2$ and isotypic compounds $\text{RE}(\text{Fe},\text{Co})_{1-x}\text{Sb}_2$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$) // *J. Alloys Compd.* 1994. Vol. 203. P. 133–136.
3. *Braun D.J., Jeitschko W.* Preparation and structural investigations of antimonides with the $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ structure // *J. Less-Common Met.* 1980. Vol. 72. P. 147–156.
4. *Kaiser J.W., Jeitschko W.* The antimony-rich parts of the ternary systems calcium, strontium, barium and cerium with iron and antimony: structure refinements of the $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ type compounds $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$ and $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$; the new compounds $\text{CaOs}_4\text{Sb}_{12}$ and $\text{YbOs}_4\text{Sb}_{12}$ // *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 291. P. 66–72.
5. *Печарський В.К., Мруз О.Я., Коньк М.Б.* и др. Кристаллохимия тернарных германидов $\text{RM}_{1-x}\text{Ge}_2$ ($1 > x \geq 0$) // *Ж. структ. хим.* 1989. Т. 30. № 5. С. 96–101.
6. *Salamakha P., Konyk M., Sologub O., Bodak O.* Ce–Fe–Ge, Nd–Fe–Ge and Ho–Fe–Ge phase diagrams: systematics of rare-earth–germanium compounds // *J. Alloys Compd.* 1996. Vol. 234/1. P. 151–156.
7. *Liu J., Su K., Yang X.* et al. Phase relationship in the Yb–Fe–Sb system at 530 °C // *J. Rare Earth.* 2009. Vol. 27/1. P. 104–108.
8. *Bérardan D., Godart C., Alleno E.* et al. Chemical properties and thermopower of the new series of skutterudite $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ // *J. Alloys Compd.* 2003. Vol. 351. P. 18–23.
9. *Дзяный П.Б., Бодак О.И., Павлюк В.В.* Фазовые равновесия в системе Yb–Fe–Ge при 670 K // *Изв. РАН. Металлы.* 1995. Т. 2. С. 173–174.
10. *Sologub O., Salamakha P., Bocelli G.* et al. YbFeGe , a new structure type of equiatomic ternary germanides // *J. Alloys Compd.* 2000. Vol. 312. P. 196–200.
11. *Venturini G., Welter R., Malaman B.* Crystallographic data and magnetic properties of RT_6Ge_6 compounds ($R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Lu}$; $T = \text{Mn}, \text{Fe}$) // *J. Alloys Compd.* 1992. Vol. 185. P. 99–107.
12. *Stetskiv A.O., Pavlyuk V.V., Bodak O.I.* Interaction of the components in the Ce–Ge–Sb system // *Pol. J. Chem.* 1998. Vol. 72. P. 956–958.
13. *Lam R., McDonald R., Mar A.* Rare-earth germanium antimonides $\text{RE}_6\text{Ge}_{5-x}\text{Sb}_{11+x}$ ($\text{RE} = \text{La-Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Dy}$). Synthesis and structures // *Inorg. Chem.* 2001. Vol. 40. P. 952–959.
14. *Nasir N., Grytsiv A., Rogl P.* et al. Phase equilibria in systems Ce–M–Sb ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) and superstructure $\text{Ce}_{12}\text{Ge}_{9-x}\text{Sb}_{23+x}$ ($x = 3.8 \pm 1$) // *J. Solid State Chem.* 2009. Vol. 182. P. 645–656.
15. *Salvador J.R., Bilec D., Mahanti S.D.* et al. $\text{Yb}_8\text{Ge}_3\text{Sb}_5$ a metallic mixed-valent Zintl phase containing the polymeric $\infty[\text{Ge}_3^{4-}]$ anions // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 4474–4475.
16. *Mills A.M., Mar A.* Structures of the ternary iron germanium pnictides $\text{FeGe}_{1-x}\text{Pn}_x$ ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) // *J. Alloys Compd.* 2000. Vol. 298. P. 82–92.
17. *Kraus W., Nolze G.* PowderCell for Windows. Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.

18. Parthé E., Gelato L., Chabot B. et al. TYPIX. Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types. Berlin: Springer-Verlag, 1993/1994. Vol. 1–4.
19. Villars P., Cenzual K. (Eds.) Pearson's Crystal Data, Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Materials Park (OH): ASM International, 2011.
20. Young R.A., Larson A.C., Paiva-Santos C.O. User's Guide to Program DBWS-9807a for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. Atlanta (GA): School of Physics, Georgia Institute of Technology, 1999.
21. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FullProf. Commission on Powder Diffraction // IUCr Newsletter. 2001. Vol. 26.
22. Francois M., Venturini G., Malaman B., Roques B. Nouveaux isotopes de CeNiSi₂ dans les systemes R–M–X (R = La–Lu, M = métaux des groupes 7 A 11 et X = Ge, Sn). I Compositions et parametres cristallins // J. Less-Common Met. 1980. Vol. 160. P. 197–213.

**PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEMS {Ce,Yb}–Fe–Ge–Sb AT 500 °C.
CRYSTALLOGRAPHIC PARAMETERS OF THE COMPOUNDS
CeFe₂Ge₂ AND CeFe_{0.72}Ge₂**

V. Gvozdetskyi, N. German, R. Gladyshevskii

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

The phase equilibria in the systems {Ce,Yb}–Fe–Ge–Sb were investigated for ≤ 33.3 at. % of rare-earth metal at 500 °C, and the corresponding phase diagrams were constructed. Crystal structure refinements were carried out for the compounds CeFe₂Ge₂ and CeFe_{1-x}Ge₂. The unit-cell parameters of CeFe₂Ge₂ (structure type CeAl₂Ge₂, *I10*, *I4/mmm*, $a = 4.0713(3)$, $c = 10.496(1)$ Å) are in good agreement with literature data, while the iron content and cell parameters of CeFe_{1-x}Ge₂ ($x = 0.28$, structure type CeNiSi₂, *oS16*, *Cmcm*, $a = 4.2830(3)$, $b = 16.549(2)$, $c = 4.1665(6)$ Å) are larger than previously reported.

Key words: cerium, iron, germanium, phase equilibria, crystal structure.

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ {Ce,Yb}-Fe-Ge-Sb ПРИ 500 °С.
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОЕДИНЕНИЙ
CeFe₂Ge₂ И CeFe_{0,72}Ge₂**

В. Гвоздецкий, Н. Герман, Р. Гладышевский

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: aaaddad@gmail.com*

Исследовано фазовые равновесия в системах {Ce,Yb}-Fe-Ge-Sb в концентрационной области содержания редкоземельного металла $\leq 33,3$ ат. % при 500 °С и построено соответствующие пространственные диаграммы состояния. Определены кристаллографические параметры соединений CeFe₂Ge₂ и CeFe_{1-x}Ge₂. Параметры элементарной ячейки для фазы CeFe₂Ge₂ (структурный тип CeAl₂Ga₂, *I10, I4/mmm*, $a = 4,0713(3)$, $c = 10,496(1)$ Å) хорошо согласуются с литературными данными, в то время как содержание железа и параметры ячейки для фазы CeFe_{1-x}Ge₂ ($x = 0,28$, структурный тип CeNiSi₂, *oS16, Cmc21*, $a = 4,2830(3)$, $b = 16,549(2)$, $c = 4,1665(6)$ Å) являются большими по сравнению с приведенными ранее.

Ключевые слова: церий, железо, германий, фазовые равновесия, кристаллическая структура.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012