

## Неорганічна хімія

УДК 548.736.5

### ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Gd–Cu–Ga–Si

О. Михалічко, Р. Гладішевський

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

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів досліджено взаємодію компонентів у потрійній системі Gd–Cu–Ga та квазіпотрійній системі GdCu<sub>2</sub>–GdGa<sub>2</sub>–GdSi<sub>2</sub>. Уточнено області гомогенності та кристалографічні параметри сполук у потрійній системі Gd–Cu–Ga, побудовано переріз діаграми стану системи Gd–Cu–Ga–Si уздовж ізоконцентрати 33,3 ат. % Gd при 870 К. У потрійній системі Gd–Cu–Ga підтверджено існування восьми тернарних фаз та знайдено новий тернарний галід ~Gd<sub>20</sub>Cu<sub>10</sub>Ga<sub>70</sub>, визначено розчинність третього компонента в бінарних сполуках. У квазіпотрійній системі GdCu<sub>2</sub>–GdGa<sub>2</sub>–GdSi<sub>2</sub> утворюються неперервні ряди твердих розчинів GdCu<sub>0,75-0,60</sub>Si<sub>1,25-1,40</sub>–GdGa<sub>2,00-1,43</sub>Si<sub>0,00-0,5</sub> та GdCu<sub>0,56-0,08</sub>Si<sub>1,44-1,92</sub>–GdGa<sub>1,4-1,1</sub>Si<sub>0,6-0,9</sub> зі структурами типів AlB<sub>2</sub> та α-ThSi<sub>2</sub>, відповідно; тетрапних сполук не виявлено.

*Ключові слова:* Гадоліній, Купрум, Галій, Силіцій, багатокомпонентна система, інтерметалічна сполука, кристалічна структура, діаграма стану.

Серед інтерметалічних сполук, які останнім часом активно вивчають, велику увагу приділяють сполукам, що утворюються в багатокомпонентних системах унаслідок взаємодії елементів з різними електронними конфігураціями атомів і вирізняються фізико-хімічними властивостями [1]. Зокрема, вони можуть бути перспективними напівпровідниками, резисторами тощо [2]. З огляду на це ми розпочали вивчення фазових рівноваг у чотирикомпонентній системі, що містить такі *f*-, *d*-, *p*-елементи, як Гадоліній, Купрум, Галій та Силіцій.

Відомостей про вивчення системи Gd–Cu–Ga–Si у літературі не знайдено. Потрійні ж системи Gd–Cu–Si [3], Gd–Ga–Si [4] та Cu–Ga–Si [5] досліджено при 870 К в повному концентраційному інтервалі. Систему Gd–Cu–Ga дотепер вивчали лише стосовно утворення тернарних сполук відомих структурних типів. Для цих потрійних систем Гадолінію характерне утворення значної кількості фаз, твердих розчинів різної протяжності на основі бінарних сполук. Для вивчення системи GdCu<sub>2</sub>–GdGa<sub>2</sub>–GdSi<sub>2</sub> при 870 К необхідно було, насамперед, дослідити переріз GdCu<sub>2</sub>–GdGa<sub>2</sub>, отримати відомості про тернарні сполуки, які утворюються в системі Gd–Cu–Ga, та визначити протяжність твердих розчинів на основі бінарних сполук цієї системи при 870 К.

Унаслідок аналізу літературних даних про потрійні системи, які обмежують систему Gd–Cu–Ga–Si, саме на ізоконцентраті 33,3 ат. % Gd виявлено існування сполук зі схожими структурами та протяжними областями гомогенності.

Для синтезу сплавів використано прості речовини високої чистоти: гадолій (99,86 мас. % Gd), мідь (99,99 мас. % Cu), галій (99,99 мас. % Ga) та кремній (99,99 мас. % Si). Сплави для дослідження отримано сплавленням шихти з вихідних компонентів в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері аргону (99,998 об. % Ar, для додаткового очищення використовували гетер з губчастого титану) під тиском 1 атм. Зразки переплавляли декілька разів для досягнення однорідності сплаву. Втрати під час плавлення не перевищували 1 % від загальної маси шихти (~1 г). Гомогенізувальний відпал проводили у вакуумованих кварцових ампулах у муфельній електропечі VULCAN A-550 при  $870 \pm 5$  К упродовж 1 000 год з подальшим гартуванням у холодній воді без розбивання ампул. Масиви експериментальних інтенсивностей рефлексів від полікристалічних зразків отримано на дифрактометрі ДРОН-2М ( $\text{FeK}_\alpha$ -випромінювання, Mn  $\beta$ -фільтр, крок сканування –  $0,02^\circ 2\theta$ , інтервал –  $20 \leq 2\theta \leq 120^\circ$ , геометрія Брегга–Брентано). Рентгенофазовий аналіз виконано методом порівняння дифрактограм сплавів з еталонними дифрактограмами простих речовин, бінарних і тернарних сполук. Теоретичні інтенсивності рефлексів обчислено за допомогою пакета програм WinXPow [6], параметри елементарної комірки уточнено методом найменших квадратів у разі уточнення структур за допомогою пакета програм FullProf Suite [7].

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем Gd–Cu–Si та Gd–Ga–Si

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Параметри комірки, Å			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
GdCu <sub>1,5</sub> Si <sub>0,5</sub>	A1B <sub>2</sub>	<i>P6/mmm</i>	4,165	–	3,771	[8]
BTM GdCuSi	A1B <sub>2</sub>	<i>P6/mmm</i>	4,20	–	3,76	[9]
HTM GdCuSi	ZrBeSi	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	4,168	–	7,573	[10]
GdCu <sub>1,00-0,67</sub> Si <sub>1,00-1,33</sub>	A1B <sub>2</sub>	<i>P6/mmm</i>	4,044–	–	4,027–	[11]
			4,029	–	4,057	
GdCu <sub>0,75-0,60</sub> Si <sub>1,25-1,40</sub>	A1B <sub>2</sub>	<i>P6/mmm</i>	4,035–	–	4,039–	[3]
			4,016	–	4,089	
GdCu <sub>0,56</sub> Si <sub>1,44</sub>	$\alpha$ -ThSi <sub>2</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	4,039	–	13,889	[3]
Gd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	Gd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub>	<i>Immm</i>	13,940	6,641	4,178	[3]
GdCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	CeAl <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub>	<i>I4/mmm</i>	4,003	–	9,947	[12, 13]
~Gd <sub>25</sub> Cu <sub>61</sub> Si <sub>14</sub>						[14]
~Gd <sub>25</sub> Cu <sub>25</sub> Si <sub>50</sub>		Структура не визначена				[14]
GdCu <sub>1,6</sub> Si <sub>1,4</sub>	CeNiSi <sub>2</sub>	<i>Cmcm</i>	...	...	...	[3]
Gd <sub>3</sub> Cu <sub>11</sub> Si <sub>4</sub>	Sc <sub>3</sub> Ni <sub>11</sub> Si <sub>4</sub>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	8,495	–	8,833	[15]
GdGa <sub>0,1-0,4</sub> Si <sub>0,9-0,6</sub>	CrB	<i>Cmcm</i>	4,3126	10,6794	3,8831	[16]
GdGa <sub>1,4-1,1</sub> Si <sub>0,6-0,9</sub>	$\alpha$ -ThSi <sub>2</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	4,127–	–	14,295–	[4]
			4,125	–	14,347	

Таблиця 2

Кристалграфічні характеристики тернарних сполук системи Gd–Cu–Ga

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Параметри комірки, Å (±0,001)	
			<i>a</i>	<i>c</i>
GdCu <sub>0,39-0,60</sub> Ga <sub>1,61-1,40</sub>	CaIn <sub>2</sub>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	4,364-4,384	7,211-7,306
GdCu <sub>0,21-0,30</sub> Ga <sub>1,79-1,70</sub>	CeCd <sub>2</sub>	<i>P-3m1</i>	4,342-4,350	3,763-3,781
Gd <sub>14</sub> Cu <sub>47,86-46,23</sub> Ga <sub>3,14-4,77</sub>	Gd <sub>14</sub> Ag <sub>51</sub>	<i>P6/m</i>	11,673-11,687	8,754-8,765
GdCu <sub>1,82-1,28</sub> Ga <sub>2,18-2,72</sub>	BaAl <sub>4</sub>	<i>I4/mmm</i>	4,134-4,114	10,309-10,569
~Gd <sub>20</sub> Cu <sub>10</sub> Ga <sub>70</sub>	Структура не визначена			
GdCu <sub>4,54-3,88</sub> Ga <sub>0,46-1,12</sub>	CaCu <sub>5</sub>	<i>P6/mmm</i>	5,076-5,093	4,104-4,142
Gd <sub>2</sub> Cu <sub>12,38-8,19</sub> Ga <sub>4,62-8,81</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	<i>R-3m</i>	8,699-8,803	12,639-12,813
GdCu <sub>7,13-6,23</sub> Ga <sub>3,87-4,77</sub>	BaCd <sub>11</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	10,248-10,337	6,598-6,583
GdCu <sub>6,41-4,98</sub> Ga <sub>5,59-7,02</sub>	ThMn <sub>12</sub>	<i>I4/mmm</i>	8,624-8,631	5,139-5,172

Згідно з літературними відомостями, у системі Gd–Cu–Si існує значна кількість тернарних сполук: GdCu<sub>1,5</sub>Si<sub>0,5</sub> (CT AlB<sub>2</sub>), BTM GdCuSi (AlB<sub>2</sub>), HTM GdCuSi (ZrBeSi), GdCu<sub>1-0,67</sub>Si<sub>1-1,33</sub> (AlB<sub>2</sub>), GdCu<sub>0,75-0,60</sub>Si<sub>1,25-1,40</sub> (AlB<sub>2</sub>), GdCu<sub>0,56</sub>Si<sub>1,44</sub> (α-ThSi<sub>2</sub>), Gd<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> (Gd<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>), GdCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (CeAl<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>), ~Gd<sub>25</sub>Cu<sub>61</sub>Si<sub>14</sub>, GdCu<sub>1,6</sub>Si<sub>1,4</sub> (CeNiSi<sub>2</sub>), ~Gd<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub>Si<sub>50</sub>, Gd<sub>3</sub>Cu<sub>11</sub>Si<sub>4</sub> (Sc<sub>3</sub>Ni<sub>11</sub>Si<sub>4</sub>) [3, 8–15]; у системі Gd–Ga–Si [4, 16] утворюються дві фази: GdGa<sub>0,1-0,4</sub>Si<sub>0,9-0,6</sub> (CrB), GdGa<sub>1,4-1,1</sub>Si<sub>0,6-0,9</sub> (α-ThSi<sub>2</sub>). Кристалграфічні характеристики тернарних сполук наведені в табл. 1. У системі Gd–Cu–Si значну кількість третього компонента розчиняють такі бінарні сполуки: Gd<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) – 9 ат. % Cu, Gd<sub>2</sub>Cu<sub>9</sub> (структура не визначена) – 7 ат. % Si, GdCu<sub>5</sub> (AuBe<sub>5</sub>) – 10 ат. % Si, GdCu<sub>7</sub> (TbCu<sub>7</sub>) – 10 ат. % Si; у системі Gd–Ga–Si: Gd<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub> (Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>) – 12 ат. % Si, Gd<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub> (Zr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>) – 16 ат. % Si, GdGa (CrB) – 15 ат. % Si, GdGa<sub>2</sub> (AlB<sub>2</sub>) – 19 ат. % Si, Gd<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) – 15 ат. % Ga, β-GdSi<sub>2-x</sub> (α-ThSi<sub>2</sub>) – 15 ат. % Ga. Автори праці [5] у системі Cu–Ga–Si не виявили тернарних сполук та значної розчинності третього компонента в бінарних галідах і силіцидах Купруму при 870 К.

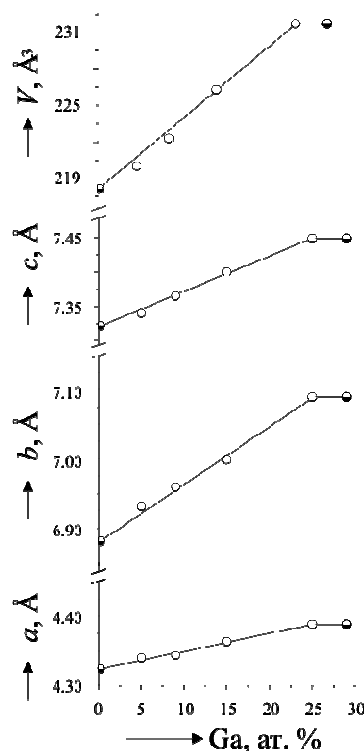


Рис. 1. Параметри комірок для твердого розчину на основі бінарної сполуки GdCu<sub>2</sub> (CT KHg<sub>2</sub>) у системі Gd–Cu–Ga при 870 К

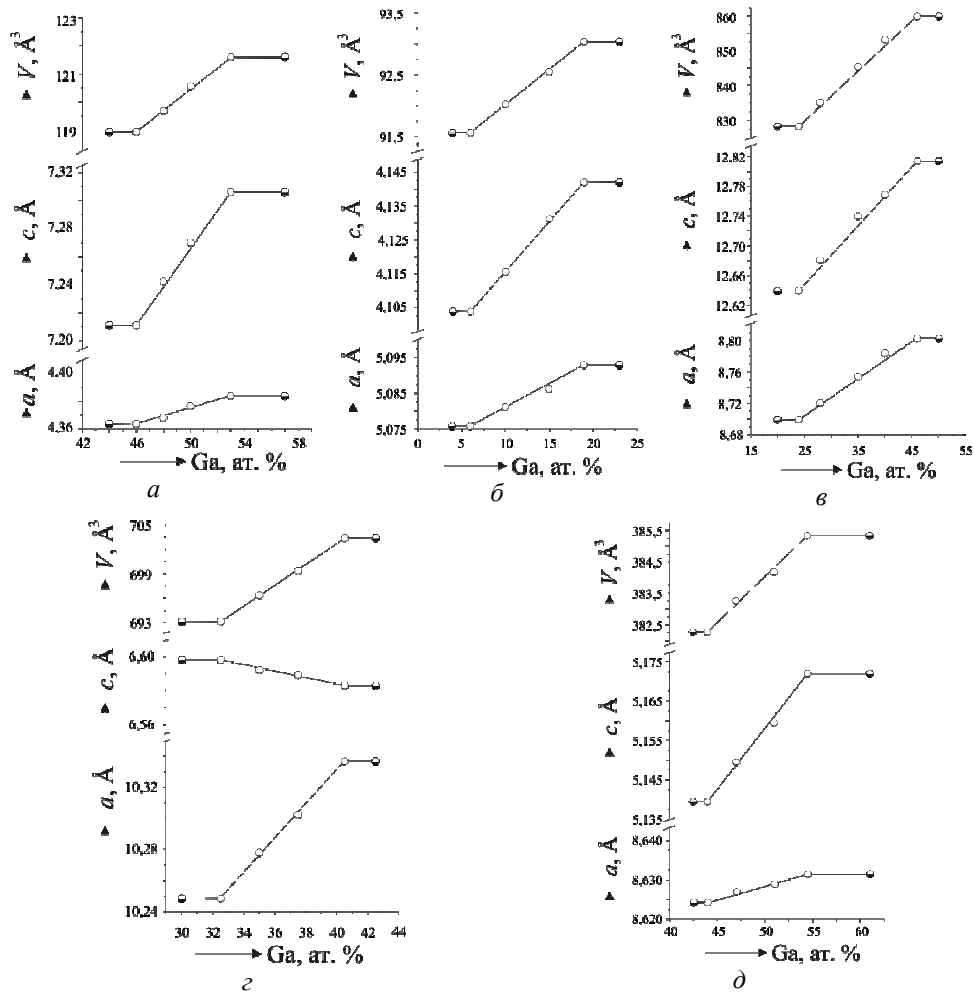


Рис. 2. Параметри комірок в областях гомогенності сполук  $GdCu_{0,39-0,60}Ga_{1,61-1,40}$  (СТ CaIn<sub>2</sub>) (а),  $GdCu_{4,54-3,88}Ga_{0,46-1,12}$  (CaCu<sub>5</sub>) (б),  $Gd_2Cu_{12,38-8,19}Ga_{4,62-8,81}$  (Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>) (в),  $GdCu_{7,13-6,23}Ga_{3,87-4,77}$  (BaCd<sub>11</sub>) (г),  $GdCu_{6,41-4,98}Ga_{5,59-7,02}$  (ThMn<sub>12</sub>) (д) при 870 К

Систему Gd–Cu–Ga досліджували з метою синтезу тернарних сполук таких структурних типів: CeCd<sub>2</sub>, CaIn<sub>2</sub>, Gd<sub>14</sub>Ag<sub>51</sub>, BaAl<sub>4</sub>, BaNiSn<sub>3</sub>, CaCu<sub>5</sub>, BaCd<sub>11</sub>, GdCu<sub>6,2</sub>Ga<sub>4,8</sub>, Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>, ThMn<sub>12</sub> [17–22]. У літературі наведено суперечливі дані, тому ми також дослідили цю систему з огляду на реалізацію тернарних сполук та їхні області гомогенності.

Для вивчення системи Gd–Cu–Ga синтезовано 80 зразків. У подвійних системах, що обмежують потрійну, при 870 К виявлено такі бінарні сполуки: Gd<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub> (СТ Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>), Gd<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub> (Zr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>), GdGa (CrB), GdGa<sub>2</sub> (AlB<sub>2</sub>), GdCu (CsCl), GdCu<sub>2</sub> (KHg<sub>2</sub>), GdCu<sub>5</sub> (AuBe<sub>5</sub>), GdCu<sub>6</sub> (CeCu<sub>6</sub>), Cu<sub>0,78</sub>Ga<sub>0,22</sub> (Mg), Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub> (Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>/Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>) [23, 24]. Значною розчинністю третього компонента вирізняються сполуки GdCu<sub>2</sub> (25 ат. % Ga) (рис. 1) і Gd<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub> (20 ат. % Cu), тоді як розчинність третього компонента в інших сполуках не

перевищує 5 ат. %. Область рідкого стану в системі при 870 К з кута Ga простягається до 2 ат. % Gd та 43 ат. % Cu. За температури дослідження підтверджено існування восьми тернарних сполук і визначено їхні області гомогенності, характеристики яких наведено в табл. 2. Зміну параметрів елементарних комірок та їхніх об'ємів у межах областей гомогенності сполук показано на рис. 2. Для складу  $\sim\text{Gd}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ga}_{70}$  знайдено нову тернарну сполуку; характер розміщення та інтенсивності рефлексів на її дифрактограмі дають нам підстави припустити спорідненість її структури зі структурою типу  $\text{BaAl}_4$ . При 870 К ми не виявили сполук  $\text{GdCu}_{6,2}\text{Ga}_{4,8}$  (власний структурний тип) та  $\text{GdCuGa}_3$  (СТ  $\text{BaNiSn}_3$ ) [21, 25].

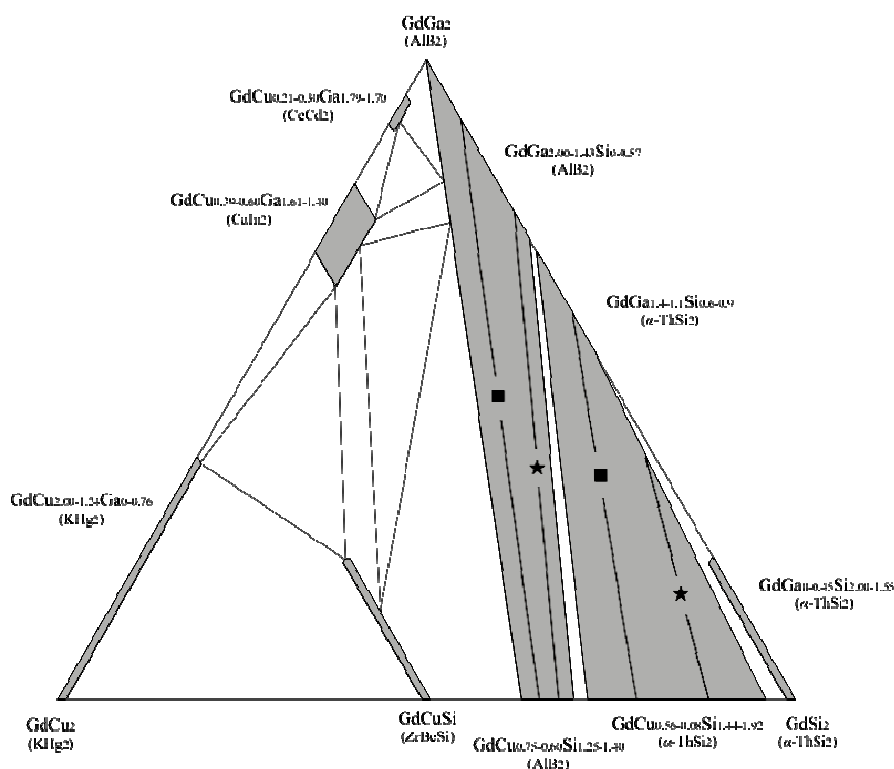


Рис. 3. Ізотермічний переріз діаграми стану квазіпотрійної системи  $\text{GdCu}_2\text{-GdGa}_2\text{-GdSi}_2$  при 870 К

Система  $\text{Gd-Cu-Ga}$  за складом та структурою сполук є дуже подібною до потрійної системи  $\text{Dy-Cu-Ga}$  (ізотермічний переріз її діаграми стану в інтервалі 0–33,3 ат. % Dy при 773 К наведений у праці [26]), у якій утворюються такі тернарні сполуки:  $\text{DyCu}_{0,44-0,12}\text{Ga}_{1,56-1,88}$  (СТ  $\text{CaIn}_2$ ),  $\text{DyCu}_{0,65-0,47}\text{Ga}_{1,35-1,53}$  ( $\text{CaIn}_2$ ),  $\sim\text{Dy}_{23}\text{Cu}_{27}\text{Ga}_{50}$ ,  $\text{Dy}_{14}\text{Cu}_{44,5}\text{Ga}_{6,5}$  ( $\text{Gd}_{14}\text{Ag}_{51}$ ),  $\text{Dy}_3\text{Cu}_{4,0-2,6}\text{Ga}_{7,0-8,4}$  ( $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ ),  $\text{DyCu}_{0,88-0,25}\text{Ga}_{3,12-3,75}$  (ромб.),  $\text{DyCu}_{1,00-0,94}\text{Ga}_{3,00-3,06}$  (ромб.),  $\text{DyCu}_{1,15}\text{Ga}_{2,85}$  (ромб.),  $\text{DyCu}_{1,25-1,18}\text{Ga}_{2,75-2,82}$  ( $\text{BaAl}_4$ ),  $\text{DyCu}_{4,40-2,75}\text{Ga}_{0,60-2,25}$  ( $\text{CaCu}_5$ ),  $\text{Dy}_2\text{Cu}_{12,25-8,45}\text{Ga}_{4,75-8,55}$  ( $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ),  $\text{DyCu}_{6,8}\text{Ga}_{4,2}$  ( $\text{BaCd}_{11}$ ),  $\text{DyCu}_{6,15-5,50}\text{Ga}_{5,85-6,50}$  ( $\text{ThMn}_{12}$ ). Бінарні сполуки подвійних систем  $\text{Dy-Cu}$  та  $\text{Dy-Ga}$  не розчиняють значної кількості третього компонента, за винятком сполуки  $\text{DyCu}_2$ , твердий розчин на основі якої простягається до 40 ат. % Ga [23, 24, 26].

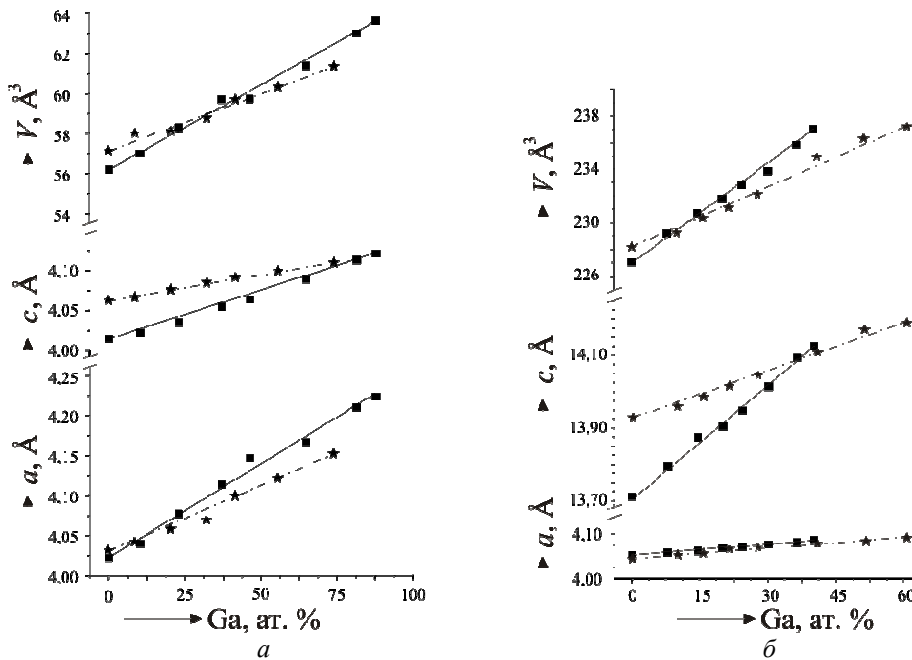


Рис. 4. Параметри комірок для неперервних рядів твердих розчинів  $\text{GdCu}_{0,75-0,60}\text{Si}_{1,25-1,40}-\text{GdGa}_{2,00-1,43}\text{Si}_{0,00-0,57}$  (СТ  $\text{AlB}_2$ ) (а) та  $\text{GdCu}_{0,56-0,08}\text{Si}_{1,44-1,92}-\text{GdGa}_{1,4-1,1}\text{Si}_{0,6-0,9}$  (СТ  $\alpha\text{-ThSi}_2$ ) (б) при 870 К (■, ★ – два різні напрями вздовж НРТР, див. рис. 3)

У системі  $\text{Gd-Cu-Ga-Si}$  на ізоконцентраційному перерізі 33,3 ат. %  $\text{Gd}$  синтезовано 60 сплавів. Система  $\text{GdCu}_2\text{-GdGa}_2\text{-GdSi}_2$  при 870 К є квазіпотрійною, оскільки всі рівноваги лежать на перерізі (рис. 3).

На квазібінарному перерізі  $\text{GdCu}_2\text{-GdSi}_2$  утворюється сполука еквіатомного складу  $\text{GdCuSi}$  зі структурою типу  $\text{ZrBeSi}$ , що узгоджується з результатами автора праці [10], проте не виявлено ще однієї сполуки зі структурою типу  $\text{AlB}_2$  ( $\text{GdCu}_{1,5}\text{Si}_{0,5}$ ) [3].

Система  $\text{Gd-Cu-Ga-Si}$  на ізоконцентраті 33,3 ат. %  $\text{Gd}$  складається з семи однофазових, дев'яти двофазових та трьох трифазових областей. Тут утворюються два неперервні ряди твердих розчинів на основі сполук зі структурами типів  $\text{AlB}_2$  та  $\alpha\text{-ThSi}_2$ . Для них характерна лінійна зміна параметрів елементарних комірок, що узгоджується з правилом Вегарда (рис. 4). Параметри  $a$  і  $c$  закономірно зростають зі збільшенням вмісту  $\text{Ga}$ , що можна пояснити різним розміром атомів, які заміщаються. Сполуки  $\text{GdCu}_{2,00-1,24}\text{Ga}_{0-0,76}$  (СТ  $\text{KHg}_2$ ),  $\text{GdCu}_{0,21-0,30}\text{Ga}_{1,79-1,70}$  ( $\text{CeCd}_2$ ) та  $\text{GdGa}_{0-0,45}\text{Si}_{2,00-1,55}$  ( $\alpha\text{-ThSi}_2$ ), що обмежують цей ізоконцентраційний переріз, при 870 К розчиняють незначну кількість четвертого компонента, тоді як сполуки  $\text{GdCuSi}$  ( $\text{ZrBeSi}$ ) та  $\text{GdCu}_{0,39-0,60}\text{Ga}_{1,61-1,40}$  ( $\text{CaIn}_2$ ) розчиняють 22 ат. %  $\text{Ga}$  та 11,5 ат. %  $\text{Si}$ , відповідно. Зміна параметрів елементарних комірок залежно від складу для них зображена на рис. 5. На основі сполуки  $\text{GdCuSi}$  існує протяжний твердий розчин заміщення атомів  $\text{Si}$  на атоми  $\text{Ga}$  (за сталого вмісту  $\text{Gd}$  та  $\text{Cu}$ ), що можна пояснити більшою схильністю до взаємозаміщення атомів двох  $p$ -елементів.

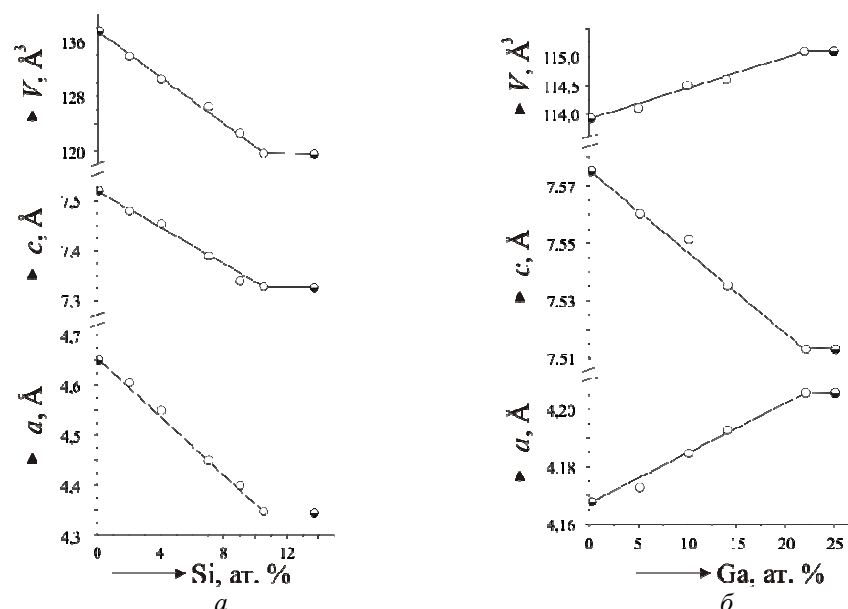


Рис. 5. Параметри комірок для твердих розчинів на основі тернарних сполук  $GdCu_{0.39-0.60}Ga_{1.61-1.40}$  (CT  $CaIn_2$ ) (а) та  $GdCuSi$  (CT  $ZrBeSi$ ) (б) у системі  $GdCu_2-GdGa_2-GdSi_2$  при 870 К

Отже, взаємодія компонентів у квазіпотрійній системі  $GdCu_2-GdGa_2-GdSi_2$  не приводить до утворення тетраарних сполук за температури 870 К. Реалізація однакових структурних типів у квазіподвійних системах, які обмежують систему  $GdCu_2-GdGa_2-GdSi_2$ , зумовлює появу неперервних рядів твердих розчинів.

1. Kinney W.I., Wolf W.P. Magnetic interactions and short range order in gadolinium gallium garnet // J. Appl. Phys. 1979. Vol. 50. P. 2115–2118.
2. Dargys A., Kundrotas J. Handbook on physical properties of Ge, Si, GaAs and InP // Vilnius: Science and Encyclopedia Publishers, 1994.
3. Чорнобривець Л., Бодак О., Березюк Д. Система Gd–Cu–Si // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2001. Вип. 40. С. 44–47.
4. Головата Н., Білобородова О., Марків В., Белявіна Н. Фазові рівноваги, кристалічна структура і термодинамічні властивості рідких сплавів потрійних систем Gd–Ga–Al, Gd–Ga–Ge і Gd–Ga–Si // Матеріали II Міжнар. конф. “Конструкційні та функціональні матеріали”. Львів. 1997. С. 80–81.
5. Лютій П., Мокра І., Токайчук Я., Федорчук А. Потрійна система Cu–Ga–Si при 870 К // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2010. Вип. 51. С. 3–9.
6. STOE WinXPow (2.21). Hilpertstr. 10, D-64295 Darmstadt.
7. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FullProf // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.

8. *Baran S., Leciejewicz J., Szytula A.* et al. Spin glass behaviour observed in the  $RGa_{1.7}Ni_{0.3}$  ( $R = Gd-Ho$ ) and  $RGa_{1.5}Cu_{0.5}$  ( $R = Gd, Tb$ ) phases // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 256. P. 18–21.
9. *Kido H., Hoshikawa T., Shimada M., Koizumi M.* Synthesis and magnetic properties of  $RCuSi$  ( $R = Y, Ce, Nd, Sm, Gd, Ho$ ) // *Phys. Stat. Sol.* 1983. Vol. 77. P. K121–K123.
10. *Iandelli A.* Low temperature crystal modification of the rare earth ternary compounds  $RCuSi$  // *J. Less-Common Met.* 1983. Vol. 90. P. 121–126.
11. *Rieger W., Parthé E.* Ternäre Erdalkali- und Seltene Erd-Silicide und Germanide mit  $AlB_2$ -Struktur // *Monatsh. Chem.* 1969. Bd. 100. S. 439–443.
12. *Rieger W., Parthé E.* Ternäre Erdalkali- und Seltene Erdmetall-Silicide und Germanide mit  $ThCr_2Si_2$ -Struktur // *Monatsh. Chem.* 1969. Bd. 100. S. 444–454.
13. *Buschow K.H.J., de Mooij D.B.* Structural and magnetic properties of the intermetallic phases  $GdX_2Si_2$  and  $UX_2Si_2$  ( $X = 3d, 4d, \text{ or } 5d$  metal) // *Philips J. Res.* 1986. Vol. 41. P. 55–76.
14. *Бодак О., Чорнобривець Л., Березюк Д., Герман Н.* Діаграма фазових рівноваг системи  $Y-Cu-Si$  при 870 К // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2002. Вип. 41. С. 55–62.
15. *Чорнобривець Л.Д., Бодак О.І.* Кристалічна структура сполуки  $Tb_3Cu_{11}Si_4$  // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2000. Вип. 39. С. 104–106.
16. *Головата Н.В.* Характер фазових рівноваг та термодинамічні властивості сплавів потрійних систем  $Gd-Al-Ga$ ,  $Gd-Ge-Ga$  і  $Gd-Si-Ga$ : Автореф. дис. ... канд. хім. наук. К., 1999. 20 с.
17. *Гуменюк Р., Стельмахович Б., Кузьма Ю.* Нові галіди  $Gd_2Cu_{9.5}Ga_{7.5}$  і  $Tb_2Cu_{9.5}Ga_{7.5}$  та їхня кристалічна структура // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2002. Вип. 41. С. 67–69.
18. *Гуменюк Р.В., Кузьма Ю.Б.* Структура фаз  $Gd_{14}Cu_{48}Ga_3$  і  $Tb_{14}Cu_{48}Ga_3$  // *Неорган. матеріали.* 2007. Т. 43. С. 175–177.
19. *Bobev S., Fritsch V., Thompson J.D., Sarrao J.L.* Synthesis, structure and physical properties of  $GdCu_4Al$  and  $GdCu_4Ga$  // *Solid State Chem.* 2006. Vol. 179. P. 1035–1040.
20. *Марків В.Я., Белявина Н.Н., Жунковская Т.И.* Рентгеноструктурное исследование сплавов системы  $Y-Cu-Ga$  и разрезом  $P3MCu_2-P3MGe_2$  // *Докл. АН УССР. Сер. А.* 1982. № 2. С. 84–88.
21. *Шевченко И.П., Марків В.Я., Кузьменко П.П.* Изотермическое сечение (500 °С) диаграмм состояния систем  $\{La, Ce, Pr, Nd\}-Cu-Ga$  // *Вестн. Киев. ун-та. Физика.* 1987. Вып. 28. С. 7–16.
22. *Villars P., Cenzual K.* (Eds.) *Pearson's Crystal Data, Crystal Structure Database for Inorganic Compounds.* Materials Park (OH): ASM International, 2007.
23. *Dwight A.E.* Intermetallic compounds in  $R.E.(Al,Ga)_2$  and  $R.E.(Cu,Ga)_2$  alloys // *Rare earth in modern science and technology, rare earths research conference.* 1980. Vol. 2. P. 39–44.
24. *Binary Alloy Phase Diagrams* (Editor-in-chief Massalski T.B.). 2<sup>nd</sup> Edition, Plus Updates, CD version 1.0, Ohio: ASM International. 1996.
25. *Mulder F.M., Thiel R.C., Buschow K.H.J.* (155)Gd Mossbauer effect in several  $BaNiSn_3$ -type compounds // *J. Alloys Comp.* 1994. Vol. 216. P. 95–98.
26. *Марків В.Я., Шевченко И.П., Белявина Н.Н., Кузьменко П.П.* Фазовые равновесия (500 °С) в системе  $Dy-Cu-Ga$  и новые соединения со структурой типа  $BaAl_4$  и его производных в системах  $P3M-Cu-Ga$  // *Докл. АН УССР. Сер. А.* 1985. № 7. С. 79–84.



## INTERACTION BETWEEN THE COMPONENTS IN THE SYSTEM Gd–Cu–Ga–Si

O. Mykhalichko, R. Gladyshevskii

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

The interaction of the components in the ternary system Gd–Cu–Ga and the quasiternary system GdCu<sub>2</sub>–GdGa<sub>2</sub>–GdSi<sub>2</sub> was investigated by X-ray diffraction, phase and structural analyses. The homogeneity ranges and crystallographic parameters of the ternary compounds in the system Gd–Cu–Ga were determined, and the phase diagram of the system Gd–Cu–Ga–Si along 33.3 at.% Gd at 870 K was constructed. The existence of eight ternary phases was confirmed in the ternary system Gd–Cu–Ga, and a new ternary gallide, ~Gd<sub>20</sub>Cu<sub>10</sub>Ga<sub>70</sub>, was found; the solubility of the third component in binary compounds was determined. In the quasiternary system GdCu<sub>2</sub>–GdGa<sub>2</sub>–GdSi<sub>2</sub> solid solutions GdCu<sub>0,75-0,60</sub>Si<sub>1,25-1,40</sub>–GdGa<sub>2,00-1,43</sub>Si<sub>0,00-0,5</sub> and GdCu<sub>0,56-0,08</sub>Si<sub>1,44-1,92</sub>–GdGa<sub>1,4-1,1</sub>Si<sub>0,6-0,9</sub> with structures of the types AlB<sub>2</sub> and α-ThSi<sub>2</sub>, respectively, form; no quaternary compounds were detected.

*Key words:* gadolinium, copper, gallium, silicon, multicomponent system, intermetallic compound, crystal structure, phase diagram.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ Gd–Cu–Ga–Si

O. Мыхалічко, Р. Гладышевський

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

Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов исследовано взаимодействие компонентов в тройной системе Gd–Cu–Ga и квазитройной системе GdCu<sub>2</sub>–GdGa<sub>2</sub>–GdSi<sub>2</sub>. Уточнено области гомогенности и кристаллографические параметры соединений тройной системы Gd–Cu–Ga, построено сечение диаграммы состояния системы Gd–Cu–Ga–Si вдоль изоконцентрации 33,3 ат. % Gd при 870 К. В тройной системе Gd–Cu–Ga подтверждено существование восьми тройных фаз и найдено новый тройной галлид ~Gd<sub>20</sub>Cu<sub>10</sub>Ga<sub>70</sub>, установлено растворимость третьего компонента в двойных соединениях. В квазитройной системе GdCu<sub>2</sub>–GdGa<sub>2</sub>–GdSi<sub>2</sub> образуются непрерывные ряды твердых растворов GdCu<sub>0,75-0,60</sub>Si<sub>1,25-1,40</sub>–GdGa<sub>2,00-1,43</sub>Si<sub>0,00-0,5</sub> и GdCu<sub>0,56-0,08</sub>Si<sub>1,44-1,92</sub>–GdGa<sub>1,4-1,1</sub>Si<sub>0,6-0,9</sub> со структурами типов AlB<sub>2</sub> и α-ThSi<sub>2</sub>, соответственно; тетрарных соединений не обнаружено.

*Ключевые слова:* гадолиний, медь, галлий, кремний, многокомпонентная система, интерметаллическое соединение, кристаллическая структура, диаграмма состояния.

Стаття надійшла до редколегії 19.10.2011  
Прийнята до друку 21.12.2011