

УДК 548.736.4

**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ Gd–Fe–{Ga,Ge}–Sb ПРИ 500 °С.
КРИСТАЛОГРАФІЧНІ ПАРАМЕТРИ СПОЛУК $GdFe_2Ge_2$ ТА $GdFe_{0,52}Ge_2$**

В. Гвоздецький, Н. Герман, Р. Гладішевський

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

Досліджено фазові рівноваги у системах Gd–Fe–{Ga,Ge}–Sb в концентраційній області вмісту Gd $\leq 33,3$ ат.% при 500 °С та побудовано відповідні діаграми стану. Визначено кристалографічні параметри сполук $GdFe_2Ge_2$ та $GdFe_{1-x}Ge_2$. Параметри елементарної комірки для фази $GdFe_2Ge_2$ (структурний тип $CeAl_2Ga_2$, $I10$, $I4/mmm$, $a = 3,9867(2)$, $c = 10,4798(7)$ Å) добре узгоджуються з літературними даними, тоді як вміст феруму та параметри комірки для фази $GdFe_{1-x}Ge_2$ ($x = 0,48$, структурний тип $CeNiSi_2$, $oS16$, $Cmcm$, $a = 4,169(1)$, $b = 16,055(5)$, $c = 4,049(1)$ Å) є більшими, ніж повідомлено раніше.

Ключові слова: гадоліній, германід, фазові рівноваги, кристалічна структура.

У потрійній системі Gd–Fe–Sb [1] утворюється сполука $GdFe_{1-x}Sb_2$ (склад сплаву $Gd_{35}Fe_{10}Sb_{55}$, структурний тип (CT) $HfCuSi_2$, символ Пірсона $tP8$, просторова група $P4/nmm$, $a = 4,3080$ c = 9,4125 Å). У системі Gd–Fe–Ga [2, 3] при 500°C визначено існування двох тернарних сполук: $GdFe_{5,3}Ga_{6,7}$ (CT $ScFe_6Ga_6$, $oI26$, $Immm$, $a = 5,0782$, $b = 8,5676$, $c = 8,6960$ Å), $GdFe_{5,0,4,3}Ga_{7,0,7,7}$ (CT $ThMn_{12}$, $tI26$, $I4/mmm$, $a = 8,651$, $c = 5,0834$ Å для $GdFe_5Ga_7$). Також у літературі є відомості щодо існування фази $GdFe_{11-10}Ga_{1-2}$ [3] (CT $ThMn_{12}$, $tI26$, $I4/mmm$, $a = 8,5752$, $c = 4,7697$ Å для $GdFe_{10,5}Ga_{1,5}$). На основі бінарної сполуки Gd_2Fe_{17} утворюється твердий розчин заміщення $Gd_2Fe_{17-x}Ga_x$ до $x = 8,4$ [3, 5, 6] (CT Th_2Zn_{17} , $hR57$, $R\bar{3}m$, $a = 8,774$, $c = 12,67$ Å для $Gd_2Fe_{10}Ga_7$). У системі Gd–Fe–Ge [7–11] при 500°C виявлено існування чотирьох тернарних сполук: $GdFe_2Ge_2$ (CT $CeAl_2Ga_2$, $tI10$, $I4/mmm$, $a = 3,989$, $c = 10,48$ Å), $Gd_{0,5}Fe_3Ge_3$ (CT $Y_{0,5}Co_3Ge_3$, $hP8$, $P6/mmm$, $a = 5,118$, $c = 4,056$ Å), $GdFe_{1-x}Ge_2$ ($0,64 \leq x \leq 0,75$, CT $CeNiSi_2$, $oS16$, $Cmcm$, $a = 4,124$ – $4,156$, $b = 16,06$ – $16,08$, $c = 3,998$ – $4,046$ Å) та $Gd_{117}Fe_{52}Ge_{112}$ (CT $Tb_{117}Fe_{52}Ge_{112}$, $cF1124$, $Fm\bar{3}m$, $a = 8,711$ Å). Відомостей про дослідження системи Gd–Ga–Sb ми не знайшли. В системі Gd–Ge–Sb [12] визначено існування однієї тернарної сполуки, $Gd_6Ge_{4,3}Sb_{11,7}$ (CT власний $Gd_6Ge(Ge_{0,83}Sb_{0,17})_4Sb_{11}$, $oI46$, $Immm$, $a = 4,1509$, $b = 10,4438$, $c = 26,24$ Å). У потрійній системі Fe–Ga–Sb [13] при 600°C на основі бінарної сполуки $Fe_{1,27}Sb$ утворюється твердий розчин $Fe_tGa_{2-x}Sb_x$ ($2,15 \leq t \leq 2,8$, $1,2 \leq x \leq 2$, CT Ni_2In , $hP6$, $P6_3/mmc$, $a = 4,086$ – $4,114$, $c = 5,116$ – $5,160$ Å). У системі Fe–Ge–Sb [14] виявлено існування тернарних сполук $FeGe_{0,3}Sb_{0,7}$ (CT $NiAs$, $hP4$, $P6_3/mmc$, $a = 4,025$, $c = 5,09$ Å), Fe_3Ge_2Sb (CT Co_3Ge_2Sb , $hP36$, $P6/mmm$, $a = 8,9885$, $c = 7,9043$ Å) та $Fe_3Ge_{2,4}Sb_{0,6}$ (CT власний $Fe_3Ge_{2,4}Sb_{0,6}$, $hP44$, $P6_3/mmc$, $a = 8,7958$, $c = 8,0042$ Å).

Відкриття в 2008 р. надпровідного переходу ($T_c \sim 26$ К) для легованого флуором оксиарсеніду $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ [15] стимулювало появу численних праць із вивчення надпровідності та інших фізичних властивостей цієї та споріднених сполук, які належать до нового класу надпровідників – Fe-вмісних оксипніктидів. Заміна лантану на самарій зумовила підвищення T_c до 55 К. Іншим класом надпровідників є арсеніди AFe_2As_2 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Наприклад, T_c для $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,04}\text{Fe}_2\text{As}_2$ становить 38 К. Спільною характеристикою структур зазначених класів сполук є чергування сіток атомів оксигену та рідкісноземельних чи тільки лужноземельних металів із легувальними домішками з шарами тетраедричних конгломератів FeAs_4 . Схожі структурні деталі трапляються в структурах сполук потрійних систем, що обмежують системи Gd-Fe-Ga-Ge-Sb . Ми вивчили взаємодію компонентів у наведених чотириккомпонентних системах.

Для дослідження ми синтезували 23 сплави із вмістом $\text{Gd} \leq 33,3$ ат. %. Зразки готували сплавлянням шихти з компактних металів (вміст основного компонента $\text{Gd} \geq 99,4$ мас. %, $\text{Fe} \geq 99,985$ мас. %, $\text{Sb} \geq 99,999$ мас. %, $\text{Ga} \geq 99,999$ мас. %, $\text{Ge} \geq 99,999$ мас. %) в електродуговій печі в атмосфері аргону під тиском ~ 50 кПа. Сплави гомогенізували у вакуумованих кварцових ампулах при 500°C упродовж 720 год у печі Vulcan A-550 з автоматичним регулюванням температури $\pm 1-2^\circ\text{C}$. Відпалені сплави гартували в холодній воді без попереднього розбивання ампул. Рентгенівський фазовий та структурний аналізи проведено на підставі дифрактограм, одержаних на дифрактометрах ДРОН-2.0М та ДРОН-4.0 (проміння $\text{FeK}\alpha$). Для індексування порошкограм використано теоретичні дифрактограми, розраховані за допомогою програми POWDER CELL-2.4 [16] та баз даних TYPHIX [17] (стандартизовані дані структурних типів неорганічних сполук) і PEARSON'S CRYSTAL DATA [18] (структурні характеристики неорганічних сполук). Параметри структури уточнено методом Рітвельда з використанням програм DBWS-9807 [19] та FullProf [20].

За результатами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів визначено фазові рівноваги в певних концентраційних інтервалах чотириккомпонентних систем Gd-Fe-Ge-Sb та Gd-Fe-Ga-Sb при 500°C (рис. 1, 2). Тетрарних сполук не знайдено. На дифрактограмах переважної більшості зразків домінують відбиття фази GdSb із кубічною структурою типу NaCl (просторова група $Fm\bar{3}m$, $a = 6,2151(8)$ Å). У фазових рівновагах також беруть участь такі бінарні та тернарні сполуки: FeGa (СТ MnGa , $R\bar{3}m$), $\text{Fe}_{2,8}\text{Ga}_{1,2}$ (СТ Cu_3Au , $Pm\bar{3}m$), FeGa_3 (СТ IrIn_3 , $P4_2/mnm$), GdGa_2 (СТ AlB_2 , $P6/mmm$), $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ (СТ $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, $R\bar{3}m$), GaSb (СТ ZnS , $F\bar{4}3m$), $\text{Gd}_{0,5}\text{Fe}_3\text{Ge}_3$ (СТ $\text{Y}_{0,5}\text{Co}_3\text{Ge}_3$, $P6/mmm$), Fe_3Ge (СТ Cu_3Au , $Pm\bar{3}m$), $\text{Fe}_{1,7}\text{Ge}$ (СТ Ni_2In , $P6_3/mmc$), $\text{Gd}_6\text{Ge}_{4,3}\text{Sb}_{11,7}$ (СТ $\text{Gd}_6\text{Ge}(\text{Ge}_{0,83}\text{Sb}_{0,17})_4\text{Sb}_{11}$, $Immm$), GdFe_2Ge_2 (СТ CeAl_2Ga_2 , $I4/mmm$), Gd_5Ge_3 (СТ Mn_5Si_3 , $P6_3/mcm$), $\text{GdFe}_{0,52}\text{Ge}_2$ (СТ CeNiSi_2 , $Cmcm$). Додатково виявлено існування високотемпературних фаз $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$ (СТ W , $Im\bar{3}m$), Fe_3Ga та Fe_3Ge (СТ Mg_3Cd , $P6_3/mmc$) одночасно з відповідними низькотемпературними, що може свідчити про стабілізацію високотемпературних фаз при 500°C невеликою кількістю третього компонента. Хімічний та фазовий склад для деяких синтезованих сплавів, а також уточнені параметри елементарних комірок індивідуальних фаз наведено в табл. 1.

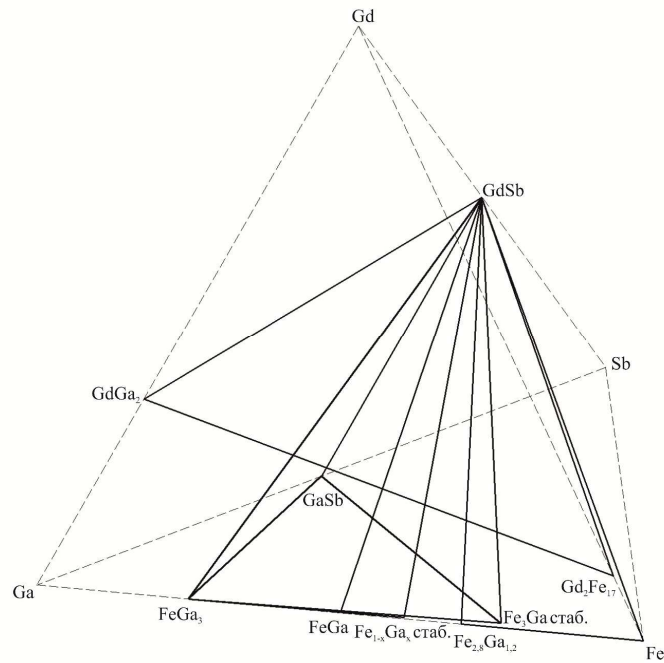


Рис. 1. Окремі фазові рівноваги в системі Gd–Fe–Ga–Sb при 500 °C

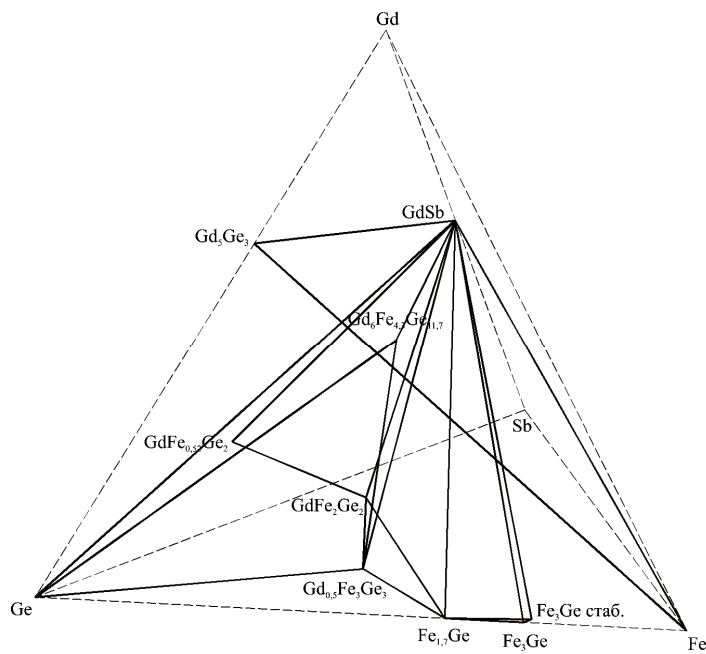


Рис. 2. Окремі фазові рівноваги в системі Gd–Fe–Ge–Sb при 500 °C

Таблиця 1

Фазовий склад зразків систем Gd-Fe-{Ga,Ge}-Sb

Хімічний склад, ат.%					Фазовий склад	Вміст фази, мас.%	Структурний тип	Параметри комірки, Å		
Gd	Fe	Ga	Ge	Sb				a	b	c
25,0	25,0	25,0	-	25,0	GdSb	75(2)	NaCl	6,2178(7)	-	-
					FeGa	25(1)	MnGa	12,294(6)	-	7,793(6)
20,0	20,0	40,0	-	20,0	GdSb	56(2)	NaCl	6,2169(7)	-	-
					FeGa ₃	35(2)	IrIn ₃	6,261(2)	-	6,559(4)
					Fe _{1-x} Ga _x	9(1)	W	2,902(1)	-	-
16,7	16,7	33,3	-	33,3	GaSb	40(2)	ZnS	6,0954(9)	-	-
					GdSb	39(2)	NaCl	6,2211(8)	-	-
					FeGa ₃	13(3)	IrIn ₃	6,262(9)	-	6,55(1)
					Fe ₃ Ga	8(2)	Mg ₃ Cd	5,163(7)	-	4,23(1)
33,3	16,7	33,3	-	16,7	GdGa ₂	41(1)	AlB ₂	4,2217(4)	-	4,1300(7)
					GdSb	37(1)	NaCl	6,2184(5)	-	-
					Gd ₂ Fe ₁₇	22(1)	Th ₂ Zn ₁₇	8,636(3)	-	12,534(7)
16,7	49,9	16,7	-	16,7	GdSb	57(2)	NaCl	6,2172(7)	-	-
					Fe _{1-x} Ga _x	34(2)	W	2,9044(5)	-	-
					Fe _{2,8} Ga _{1,2}	9(1)	Cu ₃ Au	3,680(2)	-	-
25,0	25,0	-	25,0	25,0	Gd _{0,5} Fe ₃ Ge ₃	63(2)	Y _{0,5} Co ₃ Ge ₃	5,1176(8)	-	4,067(1)
					GdSb	37(1)	NaCl	6,2194(7)	-	-
20,0	40,0	-	20,0	20,0	GdSb	60(2)	NaCl	6,2188(8)	-	-
					Fe _{1,7} Ge	24(1)	Ni ₂ In	4,0256(7)	-	5,021(1)
					Fe _{1,8} Ge _{1,2}	8(1)	Cu ₃ Au	3,666(1)	-	-
					Fe ₃ Ge	8(1)	Mg ₃ Cd	5,185(2)	-	4,219(4)
20,0	20,0	-	40,0	20,0	Gd _{0,5} Fe ₃ Ge ₃	59(2)	Y _{0,5} Co ₃ Ge ₃	5,1197(7)	-	4,0701(8)
					GdSb	25(1)	NaCl	6,2165(6)	-	-
					Ge	9(1)	C	5,6549(5)	-	-
					Gd ₈ Ge _{4,3} Sb _{11,7}	7(1)	Gd ₈ Ge _{4,3} Sb _{11,7}	4,147(4)	10,471(2)	26,22(3)
20,0	36,0	-	36,0	8,0	Gd _{0,5} Fe ₃ Ge ₃	43(1)	Y _{0,5} Co ₃ Ge ₃	5,1266(5)	-	4,0714(6)
					GdFe ₂ Ge ₂	39(1)	CeAl ₂ Ga ₂	3,987(3)	-	10,47(1)
					GdSb	18(1)	NaCl	6,2143(4)	-	-
33,3	33,3	-	16,7	16,7	GdSb	46(2)	NaCl	6,212(1)	-	-
					Fe _{1-x} Ge _x	37(2)	W	2,8778(6)	-	-
					Gd ₃ Ge ₃	17(1)	Mn ₅ Si ₃	8,593(4)	-	6,377(4)
33,3	16,7	-	33,3	16,7	GdFe _{1-x} Ge ₂	46(3)	CeNiSi ₂	4,169(1)	16,055(5)	4,049(1)
					GdSb	32(2)	NaCl	6,212(1)	-	-
					GdFe ₂ Ge ₂	22(4)	CeAl ₂ Ga ₂	3,986(1)	-	10,469(4)
20,0	40,0	-	35,0	5,0	GdFe ₂ Ge ₂	79(5)	CeAl ₂ Ga ₂	3,9867(2)	-	10,4798(7)
					GdSb	11(1)	NaCl	6,2103(4)	-	-
					Fe _{1,7} Ge	10(2)	Ni ₂ In	4,0193(6)	-	5,028(1)

Для тернарних сполук GdFe_2Ge_2 та $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ge}_2$ були відомі лише параметри елементарних комірок. Ми визначили координати атомів у відповідних структурах (табл. 2) на підставі рентгенівських порошкових дифракційних даних (рис. 3, 4).

Таблиця 2

Результати уточнення кристалічної структури сполук GdFe_2Ge_2 та $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ge}_2$

Сполука GdFe_2Ge_2 , структура типу CeAl_2Ga_2 , просторова група $I4/mmm$, $a = 3,987(3)$, $c = 10,47(1)$ Å, $R_B = 0,0562$					
Атом	ПСТ	x	y	z	$V_{\text{фо}}, \text{нм}^2$
Gd	$2a$	0	0	0	0,004(1)
Fe	$4d$	0	1/2	1/4	0,009(1)
Ge	$4e$	0	0	0,3774(6)	0,009(1)
Сполука $\text{GdFe}_{0,52(6)}\text{Ge}_2$, структура типу CeNiSi_2 , просторова група $Cmcm$, $a = 4,169(1)$, $b = 16,055(5)$, $c = 4,049(1)$ Å, $R_B = 0,0887$					
Атом	ПСТ	x	y	z	$V_{\text{фо}}, \text{нм}^2$
Gd	$4c$	0	0,397(2)	1/4	0,005(2)
Fe*	$4c$	0	0,180(4)	1/4	0,009(4)
Ge1	$4c$	0	0,044(3)	1/4	0,009(4)
Ge2	$4c$	0	0,744(3)	1/4	0,009(4)

* Примітка. Коефіцієнт заповнення позиції 0,52(6).

Відповідні зразки виявилися багатофазовими із вмістом основних фаз GdFe_2Ge_2 (CeAl_2Ga_2 , $I4/mmm$) та $\text{GdFe}_{0,52}\text{Ge}_2$ (CeNiSi_2 , $Cmcm$) – 39 і 46 мас. %, відповідно. Параметри елементарної комірки для фази GdFe_2Ge_2 (CeAl_2Ga_2 , $I4/mmm$, $a = 3,9867(2)$, $c = 10,4798(7)$) добре узгоджуються з літературними даними, тоді як вміст заліза та параметри комірки для фази $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ge}_2$ ($x = 0,48$, СТ CeNiSi_2 , $oS16$, $Cmcm$, $a = 4,169(1)$, $b = 16,055(5)$, $c = 4,049(1)$ Å) є більшими.

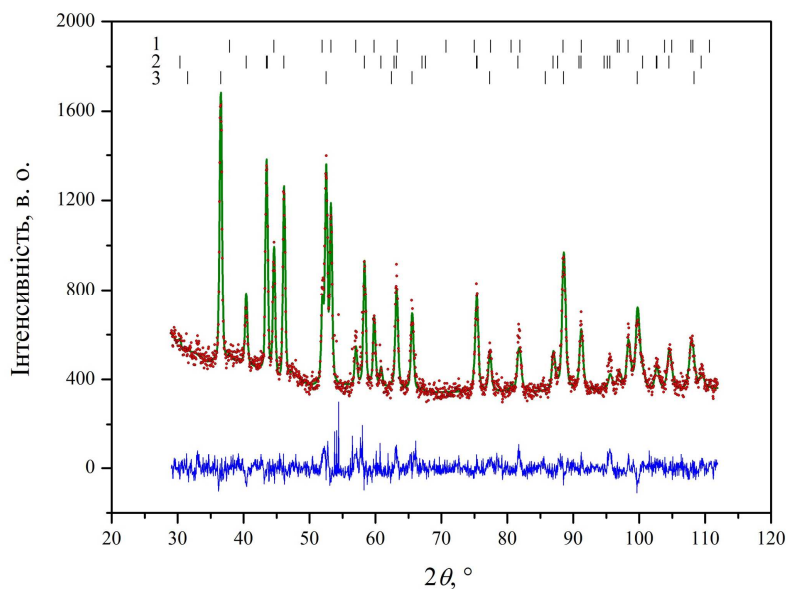


Рис. 3. Дифрактограма зразка $Gd_{20}Fe_{36}Ge_{36}Sb_8$, що містить фази: 1 – $Gd_{0.5}Fe_3Ge_3$ (CT $Y_{0.5}Co_3Ge_3, P6/mmm$), 2 – $GdFe_2Ge_2$ (CT $CeAl_2Ga_2, I4/mmm$), 3 – $GdSb$ (CT $NaCl, Fm\bar{3}m$)

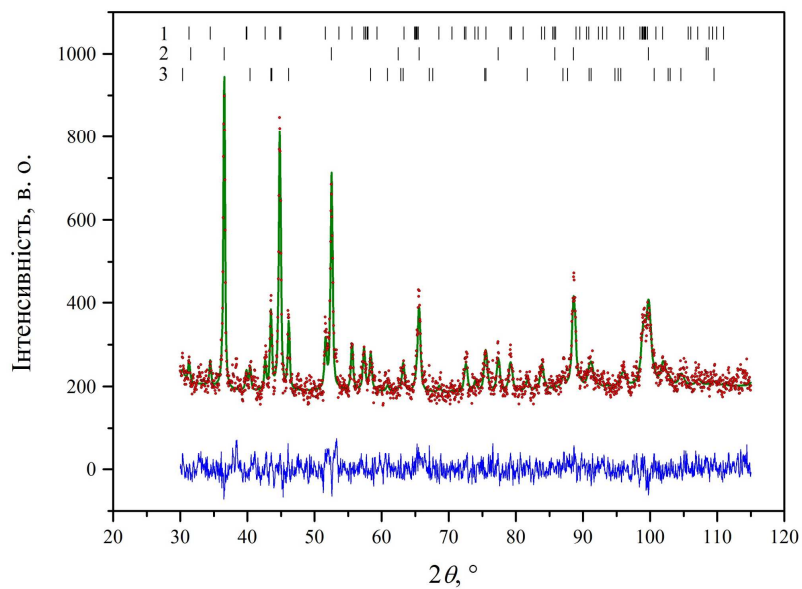


Рис. 4. Дифрактограма зразка $Gd_{33.3}Fe_{16.7}Ge_{33.3}Sb_{16.7}$, що містить фази: 1 – $GdFe_{0.52}Ge_2$ (CT $CeNiSi_2, Cmc21$), 2 – $GdSb$ (CT $NaCl, Fm\bar{3}m$), 3 – $GdFe_2Ge_2$ (CT $CeAl_2Ga_2, I4/mmm$)

1. *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.
2. *Weitzer F., Hiebl K., Rogl P., Grin Y.N.* Magnetizism and crystal chemistry in $\text{REFe}_{12-x}\text{Ga}_x$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ and $\text{MM} = \text{mischmetal}$) and $(\text{ZrPr})(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{12-y}\text{Ga}_y$ // *J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 68. P. 3512–3517.
3. *Liu D.C., Li J.Q., Ouyang M., Liu F.S., Ao W.Q.* The phase relations in the Gd–Fe–Ga ternary system at 500 °C // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 479. P. 134–139.
4. *Burzo E., Valeanu M., Plugaru N.* Magnetic properties of $\text{RFe}_{12-x}\text{Ga}_x$ compounds with $\text{R} = \text{Gd}$ or Y // *Solid State Commun.* 1992. Vol. 83. P. 159–161.
5. *Cheng Z., Shen B., Liang B.* et al. Ga concentration dependence of magnetocrystalline anisotropy in $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ compounds // *J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 78. P. 1385–1387.
6. *Shen B.G., Liang B., Cheng Z.H.* et al. Magnetic properties of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{M}_3$ compounds with $\text{M} = \text{Ga}$ and Si ; $\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ and Tm // *Solid State Commun.* 1997. Vol. 103. P. 71–75.
7. *Rieger W., Lonza A.G., Parthe E.* Ternare Erdalkali- und Seltene Erdmetall-Silicide und -Germanide mit ThSi_2Cr_2 -Struktur // *Monatsh. Chem.* 1969. Vol. 100. P. 444–454.
8. *Mrooz O.Y., Starodub P.K., Bodak O.I.* New representative of the YCo_6Ge_6 structure type // *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR.* 1984. Vol. B. P. 12–44.
9. *Francois M., Venturini G., Malaman B., Roques B.* Nouveaux isotopes de CeNiSi_2 dans les systemes R-M-X ($\text{R} = \text{La-Lu}$, $\text{M} = \text{Metaux des groupes 7 a 11}$ et $\text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}$). I. Compositions et parametres cristallins // *J. Less-Common Met.* 1990. Vol. 160. P. 197–213.
10. *Morozkin A.Y., Seropegin Y.D., Portnoy V.K.* et al. New ternary compounds $\text{R}_{117}\text{Fe}_{52}\text{Ge}_{112}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) and $\text{Sm}_{117}\text{Cr}_{52}\text{Ge}_{112}$ of the $\text{Tb}_{117}\text{Fe}_{52}\text{Ge}_{112}$ -type structure // *Mater. Res. Bull.* 1998. Vol. 33. P. 903–908.
11. *Zhuang Y.H., Li K.F., Ma C.H., Chen X.* The isothermal section of the Gd–Fe–Ge ternary system at 773 K // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 467. P. 251–256.
12. *Lam R., McDonald R., Mar A.* Rare-earth germanium $\text{RE}_6\text{Ge}_{5-x}\text{Sb}_{11+x}$ ($\text{RE} = \text{La-Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Dy}$). Synthesis and structures // *Inorg. Chem.* 2001. Vol. 40. P. 952–959.
13. *Deputier S., Barrier N., Guerin R., Guivarch A.* Solid state phase equilibria in the Fe–Ga–Sb ternary system at 600°C // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 340. P. 132–140.
14. *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.
15. *Kamihara Y.* Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0,05-0,12$) with $T_c = 26 \text{ K}$ // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. P. 3296–3297.
16. *Kraus W., Nolze G.* PowderCell for Windows. Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.
17. *Parthé E., Gelato L., Chabot B.* et al. TYPPIX. Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types. Berlin: Springer-Verlag, 1993/1994. Vol. 1–4.
18. *Villars P., Cenzual K.* (Eds.) Pearson's Crystal Data, Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Materials Park (OH): ASM International, 2011.
19. *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. School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta GA, US, 1999.
20. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent developments of the program FullProf. Commission on Powder Diffraction, IUCr, Newsletter 26, 2001.

**PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEMS Gd–Fe–{Ga,Ge}–Sb AT 500 °C.
CRYSTALLOGRAPHIC PARAMETERS OF THE COMPOUNDS
GdFe₂Ge₂ AND GdFe_{0.52}Ge₂**

V. Gvozdetskyi, N. German, R. Gladyshevskii

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya St. 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: aaadddad@gmail.com*

The phase equilibria in the systems Gd–Fe–{Ga,Ge}–Sb were investigated for the content Gd \leq 33.3 at.% at 500°C and the corresponding isothermal section of the phase diagram was constructed. The crystal structures of the compounds GdFe₂Ge₂ and GdFe_{1-x}Ge₂ were refined. The unit-cell parameters of the phase GdFe₂Ge₂ (structure type CeAl₂Ga₂, *tI10*, *I4/mmm*, *a* = 3.9867(2), *c* = 10.4798(7) Å) are in good agreement with literature data, while the iron content and the cell parameters of the phase GdFe_{1-x}Ge₂ (*x* = 0.48, structure type CeNiSi₂, *oS16*, *Cmcm*, *a* = 4.169(1), *b* = 16.055(5), *c* = 4.049(1) Å) are larger than previously reported.

Key words: gadolinium, germanide, phase equilibria, crystal structure.

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ Gd–Fe–{Ga,Ge}–Sb ПРИ 500 °C.
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОЕДИНЕНИЙ
GdFe₂Ge₂ И GdFe_{0.52}Ge₂**

В. Гвоздецкий, Н. Герман, Р. Гладышевский

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

Исследовано фазовые равновесия в системах Gd–Fe–{Ga,Ge}–Sb в концентрационной области содержания Gd \leq 33,3 ат.% при 500°C и построено соответствующие диаграммы состояния. Определено кристаллографические параметры соединений GdFe₂Ge₂ и GdFe_{1-x}Ge₂. Параметры элементарной ячейки для фазы GdFe₂Ge₂ (структурный тип CeAl₂Ga₂, *tI10*, *I4/mmm*, *a* = 3,9867(2), *c* = 10,4798(7) Å) хорошо согласуются с литературными данными, тогда как содержание железа и параметры ячейки для фазы GdFe_{1-x}Ge₂ (*x* = 0,48, структурный тип CeNiSi₂, *oS16*, *Cmcm*, *a* = 4,169(1), *b* = 16,055(5), *c* = 4,049(1) Å) больше, чем приведенные ранее.

Ключевые слова: гадолиний, германид, фазовые равновесия, кристаллическая структура.

Стаття надійшла до редколегії 20.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011