

С.Я. Пукас, І.О. Данильчук, П.К. Стародуб, Р.Є. Гладишевський
Система GdAl-GdSi при 600 °С

Львівський національний університет імені Івана Франка? вул. Кирила і Мефодія,
6, 79005 Львів, Україна, e-mail: s_pukas@franko.lviv.ua

Перетин GdAl-GdSi вивчено при 600 °С. Встановлено, що бінарна сполука GdAl (структура типу DyAl) розчиняє 2,5 ат.% Si, тоді як розчинність Al в GdSi (FeB) досягає 5 ат.%. Рентгенівським методом монокристалу визначено параметри структури твердого розчину Al у сполуці GdSi: просторова група *Pnma*, $a = 0,7985(2)$, $b = 0,38599(8)$, $c = 0,5747(1)$ нм для складу $GdAl_{0,06}Si_{0,94}$. Підтверджено існування тернарної сполуки із структурою типу CrB (просторова група *Stct*) при 600°С. Рентгенівським методом порошку встановлено, що вона має область гомогенності вздовж ізоконцентрати 50 ат.% Gd: $GdAl_{0,2-0,6}Si_{0,8-0,4}$, $a = 0,43273(6)-0,4357(2)$, $b = 1,0717(2)-1,0882(6)$, $c = 0,38981(6)-0,3975(2)$ нм. В області гомогенності при заміщенні Si на Al в центрах тригональних призм складу Gd_6 співвідношення висота/основа призм зменшується від 1,172 до 1,156.

Ключові слова: гадоліній, алюміній, силіцій, рентгенівська дифракція, твердий розчин, тернарна сполука, кристалічна структура.

Стаття постуила до редакції 17.11.2008; прийнята до друку 15.12.2010.

Вступ

Подвійні системи R-Al та R-Si, де R – ітрій або рідкісноземельний метал, характеризуються утворенням сполук еквіатомного складу (виняток становить система Yb-Al) [1, 2]. Кристалічні структури цих сполук належать до шести структурних типів (таблиця 1). Лише сполуки з Y (YAl та YSi) мають структуру одного й того ж типу, CrB. Кристалічні структури моносиліцидів рідкісноземельних елементів відповідають спорідненим типам CrB і FeB, тоді як структури моноалюмінідів належать до типів CrB, CsCl, або споріднених CeAl, DyAl та EuAl. Тому, утворення

неперервних рядів твердих розчинів між сполуками RAl та RSi (за винятком системи з ітрієм) не спостерігатиметься. Серед алюмінідів рідкісноземельних елементів відомо шість сполук, які існують у двох поліморфних модифікаціях, а серед силіцидів – три сполуки. Введення третього компоненту, при дослідженні перетинів RAl-RSi, може стабілізувати іншу поліморфну модифікацію, або привести до утворення тернарної сполуки з відмінною структурою.

Відомості про взаємодію компонентів у потрійних системах R-Al-Si узагальнено в роботі [3], де представлено ізотермічні перерізи діаграм стану в області 0-33,3 ат.% R для систем із La, Ce, Nd, Eu та

Таблиця 1

Структурні типи моноалюмінідів і моносиліцидів ітрію та рідкісноземельних елементів (НТ – низькотемпературна модифікація; ВТ – високотемпературна модифікація; ст. – стабілізована сполука; ? – модифікація не встановлена)

Тип/R	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
алюмініди															
CeAl		+	+	+НТ				+?							
CrB	+НТ														
CsCl	+		+?	+ВТ		+?		+ст.		+ВТ					
DyAl					+	+		+?	+	+НТ	+	+	+		+
EuAl							+								
силіциди															
CrB	+						+			+НТ	+НТ	+НТ	+	+	+
FeB		+	+	+	+	+		+	+	+ВТ	+ВТ	+ВТ			

Gd (500°C), в області 0- 40 ат.% R для системи з Ho (500 °C) та в області 0 - 50 ат.% R для систем із Pr та Tb (400 °C). Для систем {Sm, Dy, Er}-Al-Si ізотермічні перерізи діаграм стану побудовано в повному концентраційному інтервалі (600 °C) [4 - 6]. Таким чином, взаємодія компонентів на перетинах RAl-RSi досліджена лише у потрійних системах із Pr, Sm, Tb, Dy та Er. Розчинність Si у моноалюмінідах цих рідкісноземельних елементів практично відсутня, за винятком сполуки DyAl (структура власного типу), в якій вона досягає 5 ат.%. На основі моносиліцидів утворюються тверді розчини заміщення різної протяжності: від 2 ат.% Al у випадку сполуки TbSi (структура типу FeB) до 25 ат.% Al у випадку сполуки ErSi (CrB). Сполуки PrSi (FeB), SmSi (FeB) та DySi (CrB) розчиняють 8, 7 і 16 ат.% Al, відповідно. У роботі [7] повідомляється про утворення тернарних сполук складу $RAl_{0,5-x}Si_{0,5+x}$, де R – La, Ce, Pr, Nd, Sm і Gd, із ромбічною структурою типу CrB. Згідно з даними роботи [8], сполука із структурою типу CrB у системі Gd-Al-Si існує при дещо іншому складі – $GdAl_{0,25}Si_{0,75}$. Область гомогенності визначена лише для сполук із Pr та Sm: $PrAl_{0,50-0,36}Si_{0,50-0,64}$ [7] та $SmAl_{0,76-0,30}Si_{0,24-0,70}$ [4].

Мета нашої роботи – дослідження перетину GdAl-GdSi при 600 °C.

I. Методика експерименту

Для дослідження нами синтезовано подвійні сплави еквіатомного складу $Gd_{50}Si_{50}$ і $Gd_{50}Al_{50}$ та 11 потрійних сплавів системи Gd-Al-Si із вмістом 50 ат.% Gd. Зразки готували сплавленням шихти з компактних металів високої чистоти (Gd – 99,86 %, Al – 99,985 %, Si – 99,999 %) в електродуговій печі в атмосфері аргону під тиском 50 кПа. Для приведення сплавів у рівноважний стан проведено гомогенізуючий відпал при 600°C впродовж 350 год. в евакуйованих кварцових ампулах у печі Vulcan A-550. Відпалені сплави гартували в холодній воді без попереднього розбивання ампул. Рентгенограми полікристалічних зразків одержано на дифрактометрі ДРОН-2.0М (проміння Fe K α). Для індексування порошкограм використано теоретичні дифрактограми, розраховані за допомогою програми POWDER CELL-2.4 [9]. Уточнення структурних параметрів здійснено методом Рітвельда з використанням програми DBWS-9807 [10].

Початкове дослідження монокристалу, виділеного із сплаву $Gd_{50}Al_5Si_{45}$, проведено фотографічними методами Лауе та обертання (камера РКВ-86, проміння Mo K α). Повне визначення кристалічної структури здійснено за допомогою програми SHELX-97 [11] на основі масиву даних, отриманого на дифрактометрі STOE IPDS II (проміння Mo K α) в Женевському університеті.

Для підтвердження елементного складу монокристалу проведено дисперсійний рентгеноспектральний мікроаналіз. Загальний склад монокристалу отримано на плоскій ділянці (1×1 мм²). Локальний склад одержано усередненням точкових

складів (чотири точки). Дослідження проведено на скануючому електронному мікроскопі LEO 438VP з Tracor Northern System для дисперсійного рентгеноспектрального мікроаналізу в Женевському університеті.

II. Результати експерименту та їх обговорення

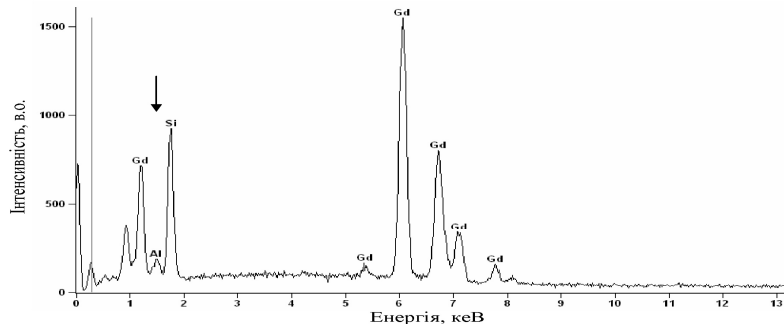
На основі дифрактометричного дослідження полікристалічних зразків нами підтверджено існування при 600 °C силіциду GdSi із структурою типу FeB (символ Пірсона *oP8*, просторова група *Pnma*, $a = 0,79808(8)$, $b = 0,38585(4)$, $c = 0,57446(6)$ нм), алюмініду GdAl із структурою типу DyAl (*oP16*, *Pbcm*, $a = 0,58819(5)$, $b = 1,1523(1)$, $c = 0,56530(5)$ нм) і тернарної сполуки $GdAl_{0,5-x}Si_{0,5+x}$ із структурою типу CrB (*oS8*, *Cmcm*). На дифрактограмах окремих сплавів крім відбиттів вищезгаданих сполук присутні відбиття, які відповідають сполукам $GdSi_{1,5}$ (структура типу AlB_2 , *hP3*, *P6/mmm*, $a = 0,38763(7)$, $c = 0,41735(9)$ нм) та $GdAl_2$ (структура типу $MgCu_2$, *cF24*, *Fd-3m*, $a = 0,78994(7)$ нм). Параметри елементарної комірки для сполуки GdSi у подвійному сплаві $Gd_{50}Si_{50}$ менші в порівнянні з параметрами для цієї фази в потрійних сплавах із невеликою кількістю Al: наприклад, об'єм комірки сполуки GdSi $V = 0,17690(3)$ нм³ (сплав $Gd_{50}Si_{50}$), $0,17726(3)$ нм³ ($Gd_{50}Al_{2,5}Si_{47,5}$) і $0,17776(3)$ нм³ ($Gd_{50}Al_5Si_{45}$). Відбувається часткове заміщення малих за розміром атомів Si ($r = 0,132$ нм) на дещо більші атоми Al ($r = 0,143$ нм). Таким чином, має місце незначна розчинність Al (до 5 ат.%) у бінарній сполуці GdSi. Стосовно алюмінідів гадолінію, то для них простежується закономірне зменшення параметрів елементарних комірок при переході від подвійних зразків до сплавів із невеликою кількістю силіцію: наприклад, об'єм комірки для сполуки GdAl $V = 0,3834(2)$ нм³ (сплав $Gd_{50}Al_{50}$) і $0,3824(1)$ нм³ ($Gd_{50}Al_{47,5}Si_{2,5}$) та об'єм комірки для сполуки $GdAl_2$ $V = 0,4926(2)$ нм³ (сплав $Gd_{50}Al_{50}$), $0,4922(1)$ нм³ ($Gd_{50}Al_{47,5}Si_{2,5}$) і $0,4916(1)$ нм³ ($Gd_{50}Al_{45}Si_5$). Отже, сполуки GdAl та $GdAl_2$ розчиняють відповідно до 2,5 та 5 ат.% Si.

Кристалічну структуру твердого розчину на основі GdSi досліджено рентгенівським методом монокристалу. Із сплаву $Gd_{50}Al_5Si_{45}$ виділено монокристал і проведено дослідження його структури. Структура монокристалу належить до ромбічного типу FeB з двома правильними системами точок 4с просторової групи *Pnma*, в одній з яких знаходяться атоми малого розміру (Si та Al). Умови експерименту та результати уточнення структури наведено в таблиці 2. Локальний рентгеноспектральний аналіз монокристалу підтвердив співвідношення Si/Al вихідного складу сплаву: вміст компонентів згідно з хімічним аналізом – $Gd_{0,509(4)}Al_{0,028(3)}Si_{0,463(5)}$ (рис. 1). Тому, в положенні атомів малого розміру було розміщено статистичну суміш Si/Al у співвідношенні 0,94/0,06. Координати

Таблиця 2

Експериментальні умови та результати дослідження структури монокристалу $GdAl_{0,06}Si_{0,94}$
(метод монокристалу, дифрактометр STOE IPDS II, проміння $Mo\ K\alpha$)

Відносна маса формульної одиниці M_r		185,30
Просторова група		$Pnma$
Параметри комірки	a , нм	0,7985(2)
	b , нм	0,38599(8)
	c , нм	0,5747(1)
Об'єм комірки V , нм ³		0,17713(6)
Кількість формульних одиниць Z		4
Густина D_x , г см ⁻³		6,948
Коефіцієнт абсорбції μ , мм ⁻¹		37,502
Форма кристалу		призма
Розміри кристалу, мм		0,013×0,016×0,038
Колір		сірий з металічним блиском
Метод сканування		φ -обертання
Кількість відбить	заміряних	1969
	незалежних	345
	із $F > 2\sigma(F)$	333
Фактор достовірності усереднення R_{int}		0,0382
Інтервал h, k, l		$-11 \leq h \leq 11, -5 \leq k \leq 5, -8 \leq l \leq 7$
Уточнення на основі		F^2
Фактори достовірності	$R (F > 2\sigma(F))$	0,0172 (0,0156)
	wR	0,0244 (0,0242)
	S	1,264
Кількість уточнених параметрів		14
Вагова схема		$w = 1/[(\sigma F_o)^2 + (0,0072P)^2]$, де $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Різниця електронна густина	$\Delta\rho_{max}$, е Å^{-3}	0,571
	$\Delta\rho_{min}$, е Å^{-3}	-0,573
Коефіцієнт екстинкції		0,155(5)

Рис. 1. Дисперсійний рентгенівський спектр монокристалу $GdAl_{0,06}Si_{0,94}$.

та параметри теплового коливання атомів подано в таблицях 3 і 4. Окремі міжатомні віддалі та координаційні многогранники атомів представлено в таблиці 5.

Тернарний алюмосиліцид гадолінію має область гомогенності вздовж ізоконцентрати 50 ат.% Gd, що простягається при 600°C від 10 до 30 ат.% Al, $GdAl_{0,2-0,6}Si_{0,8-0,4}$ ($a = 0,43273(6)$ - $0,4357(2)$, $b = 1,0717(2)$ - $1,0882(6)$, $c = 0,38981(6)$ - $0,3975(2)$ нм). Параметри елементарної комірки цієї сполуки збільшуються при збільшенні вмісту алюмінію, тобто як і у моносиліциді $GdSi$, відбувається поступове

заміщення малих за розміром атомів Si на дещо більші атоми Al. Параметри елементарної комірки сполуки $GdAl_{0,2-0,6}Si_{0,8-0,4}$ в області її гомогенності представлено на рис. 2.

Дослідження кристалічної структури сполуки $GdAl_{0,2-0,6}Si_{0,8-0,4}$ здійснено рентгенівським методом порошку. Цю фазу ми спостерігали практично в усіх синтезованих потрібних сплавах (8 із 11). Для всіх зразків отримано масиви дифракційних даних, і для уточнення структури використано масив інтенсивностей зразка $Gd_{50}Al_{10}Si_{40}$. Рентгенівський аналіз показав двофазність цього зразка із вмістом

Система GdAl-GdSi при 600 °С

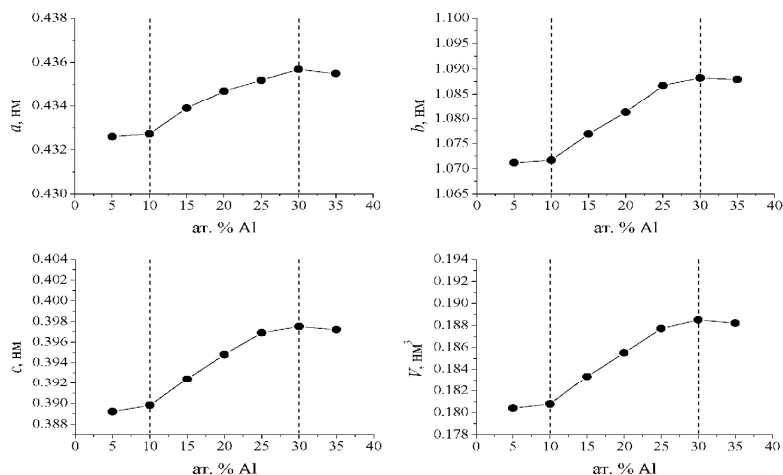


Рис. 2. Параметри елементарної комірки сполуки $GdAl_{0,2-0,6}Si_{0,8-0,4}$ в області її гомогенності при 600 °С.

Таблиця 3

Координати та еквівалентні параметри теплового коливання атомів у структурі $GdAl_{0,06}Si_{0,94}$ (структурний тип FeB, символ Пірсона $oP8$, просторова група $Pnma$, $a = 0,7985(2)$, $b = 0,38599(8)$, $c = 0,5747(1)$ нм, $M = Si_{0,94}Al_{0,06}$)

Атом	ПСТ	Координати атомів			U_{eq} , 10^{-2} нм ²
		x	y	z	
Gd	4c	0,17913(2)	1/4	0,61423(2)	0,00665(8)
M	4c	0,0371(2)	1/4	0,1265(2)	0,0077(2)

Таблиця 4

Анізотропні параметри теплового коливання атомів (10^{-2} нм²) у структурі $GdAl_{0,06}Si_{0,94}$ ($M = Si_{0,94}Al_{0,06}$)

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Gd	0,0065(1)	0,0071(1)	0,0064(1)	0	0,00031(6)	0
M	0,0074(4)	0,0073(4)	0,0083(4)	0	0,0004(3)	0

Таблиця 5

Міжатомні віддалі та координаційні многогранники атомів у структурі $GdAl_{0,06}Si_{0,94}$ ($M = Si_{0,94}Al_{0,06}$)

Атоми		δ , нм	Многогранник
Gd	-2 M	0,2977(1)	
	-2 M	0,2988(1)	
	-1 M	0,3024(1)	
	-1 M	0,3155(2)	
	-1 M	0,3176(1)	
	-4 Gd	0,3642(1)	
	-2 Gd	0,3692(1)	
	-2 Gd	0,3860(1)	
M	-2 Gd	0,4287(1)	
	-2 M	0,2488(1)	
	-2 Gd	0,2977(1)	
	-2 Gd	0,2988(1)	
	-1 Gd	0,3024(1)	
	-1 Gd	0,3176(1)	

основної фази 94 мас.%. Другу фазу (6 мас.%) ідентифіковано як твердий розчин Si в сполуці $GdAl_2$ із кубичною структурою типу $MgCu_2$. Підтверджено, що кристалічна структура тернарної сполуки при

600°С належить до ромбічного типу CrB. У цій структурі атоми малого розміру займають одне кристалографічне положення 4c просторової групи $Стт$. З огляду на близьку розсіювальну здатність

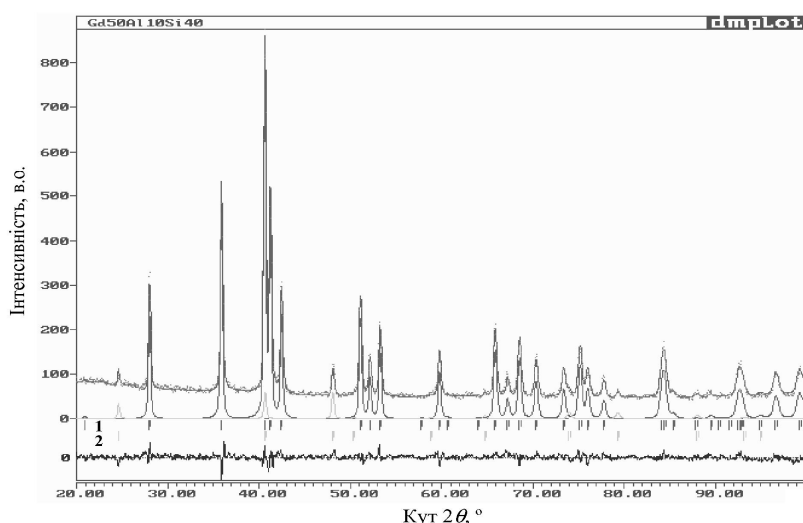


Рис. 3. Спостережувана (точки), розраховані (лінії) та різницева (внизу) дифрактограми зразка $Gd_{50}Al_{10}Si_{40}$; штрихи вказують положення піків для фаз $GdAl_{0,2}Si_{0,8}$ (1) та $GdAl_2$ (2); проміння Fe $K\alpha$.

Таблиця 6

Результати уточнення структури індивідуальних фаз для сплаву $Gd_{50}Al_{10}Si_{40}$ (метод порошку, дифрактометр ДРОН-2.0М, проміння Fe $K\alpha$)

Фаза		$GdAl_{0,2}Si_{0,8}$	$GdAl_2$
Вміст, мас.%		94(2)	6(3)
Просторова група		$Cmcm$	$Fd-3m$
Параметри комірки	a , нм	0,43222(3)	0,7885(1)
	b , нм	1,06998(9)	–
	c , нм	0,38886(3)	–
Об'єм комірки V , нм ³		0,17983(3)	0,4902(1)
Кількість формульних одиниць Z		4	8
Густина D_x , г см ⁻³		6,836	5,724
Фактор шкали SF		$0,156(1) \cdot 10^{-3}$	$0,162(6) \cdot 10^{-5}$
Параметр текстури G [напряв]		0,968(4) [010]	–
Кількість відбить		38	13
Фактор достовірності R_B		0,0605	0,1440
Нульове значення 2θ , °		0,018(5)	
Параметри ширини піків U, V, W		0,43(5), -0,27(5), 0,12(1)	
Параметр змішування η		0,59(2)	
Параметр асиметрії піків C_M		0,16(2)	
Кількість уточнених параметрів		17	
Фактори достовірності	R_p	0,0519	
	R_{wp}	0,0659	
	S	0,59	

Таблиця 7

Координати та параметри теплового коливання атомів у структурі $GdAl_{0,2}Si_{0,8}$ (структурний тип CrB, символ Пірсона $oS8$, просторова група $Cmcm$, $a = 0,43222(3)$, $b = 1,06998(9)$, $c = 0,38886(3)$ нм, $M = Si_{0,8}Al_{0,2}$)

Атом	ПСТ	Координати атомів			B_{iso} , 10^{-2} нм ²
		x	y	z	
Gd	4c	0	0,3589(2)	1/4	0,54(6)
M	4c	0	0,0733(7)	1/4	1,0(4)

атомів алюмінію та силіцію, співвідношення Si/Al зафіксовано у відповідності до вихідного складу сплаву 0,8/0,2. Результати уточнення структури фаз наведено в таблиці 6, координати та параметри теплового коливання атомів у структурі $GdAl_{0,2}Si_{0,8}$ – в таблиці 7. Міжатомні віддалі та координаційні многогранники атомів подано в таблиці 8. Графічний результат уточнення структури представлено на рис. 3, де зображено експериментальну, теоретичні та різницеву дифрактограми сплаву $Gd_{50}Al_{10}Si_{40}$.

Структури типів FeB (сполука GdSi) і CrB ($GdAl_{0,2-0,6}Si_{0,8-0,4}$) споріднені (рис. 4). У цих структурах атоми гадолінію формують тригональні призми (склад Gd_6), в центрах яких розміщуються

атоми Si або Si/Al. Навпроти однієї бокової грані тригональної призми знаходиться атом Gd, тоді як навпроти двох інших – атоми малого розміру; координаційне число атомів $M = Si$ або Si/Al – 9. У структурі типу FeB колони із зв'язаних двома боковими гранями призм Gd_6 утворюють тривимірну укладку за рахунок спільних ребер. Пустоти між колонами – пусті тетраедри Gd_4 ; атоми малого розміру утворюють зигзагоподібні ланцюжки вздовж напрямку [010]. У структурі типу CrB тригональні призми Gd_6 , які зв'язані двома боковими гранями та основами, утворюють стіни. Сусідні стіни розділені між собою пустими тетраедрами Gd_4 і зміщені одна по відношенню до іншої на половину трансляції

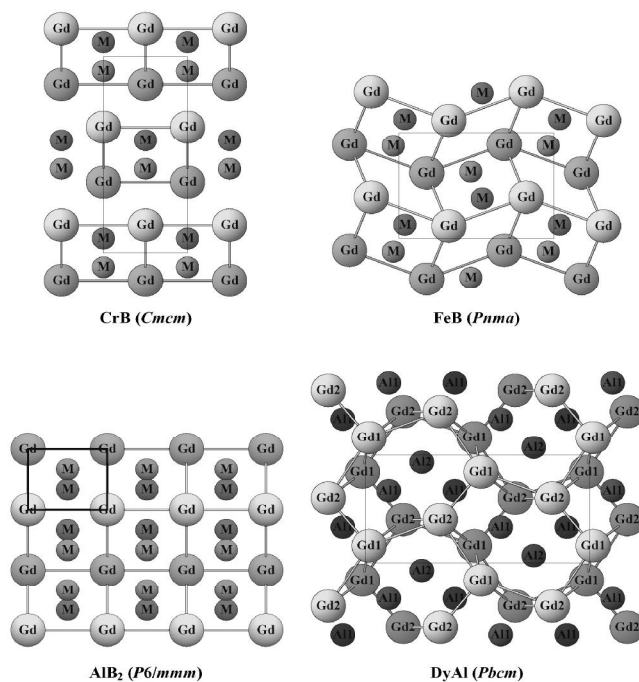


Рис. 4. Проекції структур типів CrB вздовж напрямку [001], FeB – [010], AlB₂ – [010] та DyAl – [001].

Таблиця 8

Міжатомні віддалі та координаційні многогранники атомів у структурі $GdAl_{0,2}Si_{0,8}$ ($M = Si_{0,8}Al_{0,2}$)

Атоми		δ , нм	Многогранник
Gd	-4 M	0,2995(2)	
	-1 M	0,3056(8)	
	-2 M	0,3152(6)	
	-2 Gd	0,3591(3)	
	-4 Gd	0,3726(2)	
	-2 Gd	0,3889(3)	
	-2 Gd	0,4322(4)	
M	-2 M	0,2497(7)	
	-4 Gd	0,2995(2)	
	-1 Gd	0,3056(8)	
	-2 Gd	0,3152(6)	

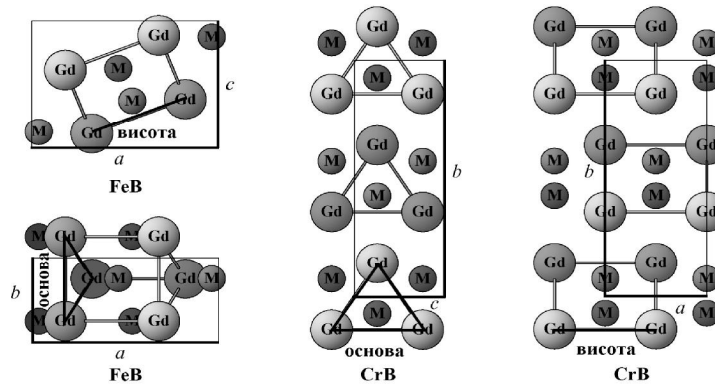


Рис. 5. Проекції тригональних призм Gd_6 , центрованих атомами M , в структурах типів FeB і CrB вздовж різних кристалографічних напрямів.

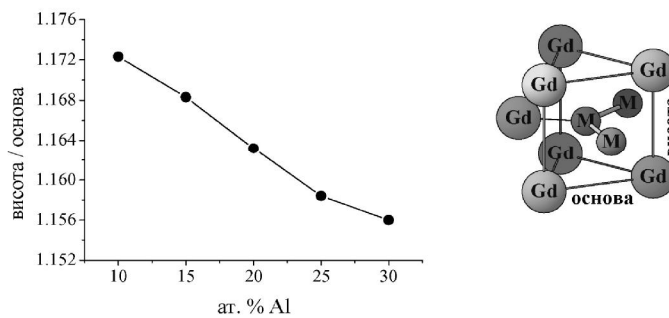


Рис. 6. Зміна форми тригональної призми Gd_6 , центрованої атомами $M = Si/Al$, в області гомогенності сполуки $GdAl_{0,2-0,6}Si_{0,8-0,4}$ при $600^\circ C$.

вздовж напрямку [100]. Атоми малого розміру також утворюють зигзагоподібні ланцюжки, але вздовж напрямку [001]. Атомам Gd характерне координаційне число 17 (пентагональна призма складу Gd_6M_4 , грані якої центровані чотирма атомами Gd і трьома атомами $M = Si$ або Si/Al).

Таким чином, структури типів FeB і CrB відрізняються взаємним розміщенням тригональних призм Gd_6 і простір у них не повністю виповнений тригональними призмами, на відміну від гексагональної структури типу AlB_2 (рис. 4). Атоми малого розміру, які центрують призми, у випадку структури типу AlB_2 , мають три гомоатомні зв'язки та утворюють гексагональні сітки, тоді як для атомів M у структурах типів FeB і CrB характерні зигзагоподібні ланцюжки.

Ромбічна структура типу $DyAl$ притаманна моноалюмініду гадолінію. В його структурі можна виділити деформовані тетрагональні призми Gd_3 з двома додатковими атомами Al та ікосаедри Gd_8Al_4 . В центрах тетрагональних призм знаходяться атоми Al(1), а в ікосаедрах – атоми Al(2) (рис. 4). Координаційне число для атомів Al (10 і 12) є більшим, ніж для атомів Si (9).

Нами проаналізовано деформації тригональних призм складу Gd_6 , в центрах яких знаходяться атоми малого розміру в залежності від співвідношення Si/Al в структурах сполук на ізоконцентраті 50 ат.% Gd. Деформації призм представлено співвідношенням висота/основа призми.

Як видно з рис. 5, у випадку структури типу CrB

висота призми дорівнює параметру комірки a , тоді як усереднене значення основи призми можна розрахувати за формулою:

$$\frac{c + 2\sqrt{(2y-1)^2 b^2 + 0,25c^2}}{3},$$

де y – координата атома Gd.

У випадку структури типу FeB формули для розрахунку висоти та основи призми більш складні:

$$\sqrt{0,25a^2 + (2z - 0,5)^2 c^2}, \quad (\text{висота})$$

$$\frac{b + 2\sqrt{(2x - 0,5)^2 a^2 + 0,25b^2 + 0,25c^2}}{3}, \quad (\text{основа})$$

де x і z – координати атома Gd.

Результати розрахунків подано в таблиці 9. У структурах усіх досліджених сполук тригональні призми видовжені вздовж своїх головних осей, тобто співвідношення висота/основа > 1 . При поступовому заміщенні Si на Al, особливо для тернарної сполуки із структурою типу CrB, спостерігається поступове “сплющення” тригональних призм, тобто співвідношення висота/основа призми зменшується. На рис. 6 таку зміну в області гомогенності сполуки $GdAl_{0,2-0,6}Si_{0,8-0,4}$ при $600^\circ C$ представлено в графічному вигляді. Причиною “сплющення” призм є як і послаблення зв'язку (зменшення його ковалентної складової) між атомами малого розміру в ланцюжках при частковій заміні Si на Al, так і дещо більший розмір атома Al у порівнянні з розміром атома Si. На це також вказує збільшення міжатомної

Таблиця 9

Кристалографічні параметри сполук на перетині GdAl-GdSi при 600°C

Склад сполуки	СТ ПГ	Параметри комірки, нм			Атом	Координати атомів			Віддаль δ_{M-M} нм	Висота призми, нм	Основа призми, нм	Висота/ основа	
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>					
GdSi	FeB <i>Pnma</i>	0,79808(8)	0,38585(4)	0,57446(6)	Gd	0,1797(5)	1/4	0,3811(8)	0,254(2)	0,427	0,371	1,149	
					Si	0,540(2)	1/4	0,633(4)					
GdAl _{0,05} Si _{0,95}			0,79845(6)	0,38615(3)	0,57491(5)	Gd	0,1811(3)	1/4	0,3837(5)	0,244(1)	0,428	0,371	1,153
					<i>M</i>	0,531(1)	1/4	0,622(3)					
GdAl _{0,1} Si _{0,9}		0,79889(8)	0,38667(4)	0,57545(6)	Gd	0,1793(4)	1/4	0,3817(5)	0,241(1)	0,427	0,372	1,149	
					<i>M</i>	0,545(1)	1/4	0,608(3)					
GdAl _{0,2} Si _{0,8}	CrB <i>Cmcm</i>	0,43273(6)	1,0717(2)	0,38981(6)	Gd	0	0,3595(3)	1/4	0,2497(7)	0,433	0,369	1,172	
					<i>M</i>	0	0,073(1)	1/4					
GdAl _{0,3} Si _{0,7}			0,4339(1)	1,0769(3)	0,3924(1)	Gd	0	0,3594(4)	1/4	0,253(1)	0,434	0,371	1,168
						<i>M</i>	0	0,074(1)	1/4				
GdAl _{0,4} Si _{0,6}		0,4347(2)	1,0812(5)	0,3948(2)	Gd	0	0,3590(5)	1/4	0,253(2)	0,435	0,374	1,163	
					<i>M</i>	0	0,073(2)	1/4					
GdAl _{0,5} Si _{0,5}		0,4358(3)	1,0867(1)	0,3969(1)	Gd	0	0,3586(5)	1/4	0,241(2)	0,436	0,376	1,158	
					<i>M</i>	0	0,063(2)	1/4					
GdAl _{0,6} Si _{0,4}		0,4357(2)	1,0882(6)	0,3975(2)	Gd	0	0,3585(6)	1/4	0,243(2)	0,436	0,377	1,156	
					<i>M</i>	0	0,064(2)	1/4					

віддалі $M-M$ при збільшенні вмісту Al. Однак, для складу із еквіатомним співвідношенням Al та Si ($GdAl_{0.5}Si_{0.5}$) характерне менше значення віддалі $M-M$. Це, можливо, пов'язано із впорядкуванням атомів Si та Al з утворенням надструктури.

Пукас С.Я. – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник;
Данильчук І.О. – студентка;
Стародуб П.К. – кандидат хімічних наук, доцент;
Гладисhevський Р.Є. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри.

- [1] H. Okamoto. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys // *Materials Park, OH: American Society for Metals*, 2000, 828 p.
- [2] P. Villars, K. Cenzual, J.L.C. Daams, F. Hulliger, H. Okamoto, K. Osaki, A. Prince, S. Iwata. Pauling File. Inorganic Materials Database and Design System. Binaries Edition // *Bonn, Germany: Crystal Impact (Distributor)*, 2001.
- [3] I. Melnyk, S. Pikus, N. Semus'о, R. Gladyshevskii. Phase Diagrams of the Ln-Al-{Si,Ge} Systems // *Archiwum nauki o materialach*, **25**(2), ss. 113-131 (2004).
- [4] I. Melnyk. *Równowagi Fazowe oraz Struktura Krystaliczna Związków w Układach Potrójnych Sm-Al-{Si,Ge} : Praca doktorska*. UMCS, Lublin, 2005, 171 s.
- [5] V. Kuprysyuk. *Oddziaływanie Wzajemne Komponentów w Układach Potrójnych Dy-Al-{Si,Ge}: Praca doktorska*. UMCS, Lublin, 2005, 148 s.
- [6] S. Pukas, W. Łasocho, R. Gladyshevskii. Phase Equilibria in the Er-Al-Si System at 873 K // *Calphad: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, **33**(1), pp. 23-26 (2008).
- [7] N. Lyaskovska, O. Romaniv, N. Semus'о, E. Gladyshevskii. Crystal Structure of the Compounds $RAl_{0.5-x}Si_{0.5-x}$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$) $R_3Al_4Si_6$ ($R = La, Pr$), and $RAlSi_2$ ($R = Pr, Nd$) // *J. Alloys Compd.*, **367**, pp. 180-184 (2004).
- [8] A. Raman. Ternary FeB- and CrB-Type Phases with Yttrium, Lanthanum, and Some Rare Earths // *Inorg. Chem.*, **7**, pp. 973-976 (1968).
- [9] W. Kraus, G. Nolze. PowderCell for Windows // *Berlin, Germany: Federal Institute for Materials Research and Testing*, 1999.
- [10] R.A. Young, A.C. Larson, C.O. Paiva-Santos. Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns // *Atlanta, GA: School of Physics. Georgia Institute of Technology*, 1998.
- [11] G.M. Sheldrick. A Short History of SHELX // *Acta Crystallogr.*, A64, pp. 112-122 (2008).

S.Ya. Pukas, I.O. Danylchuk, P.K. Starodub, R.E. Gladyshevskii

The System GdAl-GdSi at 600°C

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya St., 6, UA-79005 Lviv, Ukraine, e-mail: s_pukas@franko.lviv.ua

The section GdAl-GdSi was studied at 600°C. The boundary compound GdAl (DyAl-type structure) was found to dissolve 2.5 at.% Si, whereas the solubility of Al in GdSi (FeB) reaches 5 at.%. The crystal structure of the solid solution of Al in the binary compound GdSi was refined from X-ray single-crystal diffraction data, space group $Pnma$, $a = 0.7985(2)$, $b = 0.38599(8)$, $c = 0.5747(1)$ nm for the composition $GdAl_{0.06}Si_{0.94}$. The existence of a ternary compound with a structure of the CrB type (space group $Cmcm$) at 600°C was confirmed. It was found by X-ray powder diffraction that it has a homogeneity range along the line 50 at.% Gd: $GdAl_{0.2-0.6}Si_{0.8-0.4}$, $a = 0.43273(6)-0.4357(2)$, $b = 1.0717(2)-1.0882(6)$, $c = 0.38981(6)-0.3975(2)$ nm. Within the homogeneity range the replacement of Si atoms by Al atoms at the centers of the trigonal prisms Gd_6 leads to a decrease of the ratio height/base of the trigonal prisms from 1.172 to 1.156.

Keywords: gadolinium, aluminum, silicon, X-ray diffraction, solid solution, ternary compound, crystal structure.