

Р.С. Козак, Р.Є. Гладішевський

## Система Sm-Ag-Al-Ge (0,333 ат. частки Sm)

Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна, e-mail: [r-kozak@ukr.net](mailto:r-kozak@ukr.net)

На основі рентгенівських порошкових дифракційних даних у системі Sm-Ag-Al-Ge на ізоконцентраційному перерізі 0,333 ат. частки Sm встановлено фазові рівноваги при 873 К. Виявлено існування тетравної фази змінного складу  $\text{SmAg}_{0,55-0,36}\text{Al}_{0,43-0,80}\text{Ge}_{1,02-0,84}$  із структурою типу  $\text{AlB}_2$  та обмежених твердих розчинів на основі тернарних сполук  $\text{SmAg}_{1,40-0,98}\text{Ge}_{0,60-1,02}$  та  $\text{SmAl}_{1,22-0,95}\text{Ge}_{0,78-1,05}$  із структурами типів  $\text{Fe}_2\text{P}$  та  $\alpha\text{-ThSi}_2$ , відповідно. В межах області гомогенності тетравної фази із структурою типу  $\text{AlB}_2$  та твердого розчину на основі сполуки зі структурою типу  $\alpha\text{-ThSi}_2$  значення співвідношення висота/основа тригональних призм  $\text{Sm}_6$  менше від 1 (призми сплюснені) та зростає зі збільшенням концентрації валентних електронів на один атом статистичної суміші  $M = \text{Ag} + \text{Al} + \text{Ge}$ , розташованої в центрах призм. Значення співвідношення висота/основа тригональних призм  $\text{Sm}_6$  в межах твердого розчину на основі сполуки із структурою типу  $\text{Fe}_2\text{P}$  більше від 1 та зростає при збільшенні вмісту Al та зменшенні вмісту Ge (або Ag) та сталому вмісті Ag (або Ge).

**Ключові слова:** самарій, аргентум, алюміній, германій, рентгенівський метод порошку, твердий розчин, тетравна сполука, кристалічна структура.

Стаття постуила до редакції 17.02.2010; прийнята до друку 15.09.2010.

## Вступ

Одним із напрямків досліджень з метою синтезу нових сполук є вивчення взаємодії металів у багатокомпонентних системах: встановлення фазових рівноваг, визначення кристалічної структури фаз. Завданням нашої роботи було встановлення фазових рівноваг у чотирикомпонентній системі Sm-Ag-Al-Ge на перерізі  $\text{SmAg}_2\text{-SmAl}_2\text{-SmGe}_2$  при 873 К. У цій системі нами раніше виявлено існування тетравної сполуки змінного складу  $\text{SmAg}_{0,55-0,36}\text{Al}_{0,43-0,80}\text{Ge}_{1,02-0,84}$  із гексагональною структурою типу  $\text{AlB}_2$  (символ Пірсона  $hP3$ , просторова група  $P6/mmm$ , параметри елементарної комірки  $a = 0,42756(3)$ ,  $c = 0,41030(4)$  нм для складу  $\text{SmAg}_{0,42}\text{Al}_{0,70}\text{Ge}_{0,88}$ ) [1].

Чотирикомпонентну систему Sm-Ag-Al-Ge обмежують потрійні системи Sm-Ag-Al [2], Sm-Ag-Ge [3] і Sm-Al-Ge [4]. На перетині  $\text{SmAg}_2\text{-SmAl}_2$  реалізується одна з шести відомих тернарних сполук у системі Sm-Ag-Al (873 К), а саме  $\text{SmAg}_{1,72-1,42}\text{Al}_{0,28-0,58}$  (структурний тип  $\text{KAg}_2$ , просторова група  $Imma$ ). На основі діалюмініду самарію утворюється твердий розчин заміщення, який простягається до вмісту Ag  $\sim 0,39$  ат. частки. Фазові рівноваги в системі Sm-Ag-Ge ще не досліджені. Однак, в цій системі при 873 К та вмісті 0,333 ат. частки Sm відома сполука  $\text{SmAg}_{1,4}\text{Ge}_{0,6}$  ( $\text{Fe}_2\text{P}$ ,  $P-62m$ ) [5]. При температурі 973 К та еквіатомному складі в результаті впорядкування атомів малого розміру реалізується структурний тип

$\text{ZrNiAl}$  (надструктура до типу  $\text{Fe}_2\text{P}$ ,  $P-62m$ ) [6]. Найбільша кількість сполук (10) утворюється в системі Sm-Al-Ge (873 К). Три з них існують на ізоконцентраті  $\sim 0,33$  ат. частки Sm:  $\text{SmAl}_{1,22-0,95}\text{Ge}_{0,78-1,05}$  ( $\alpha\text{-ThSi}_2$ ,  $I4_1/amd$ ),  $\text{Sm}_2\text{AlGe}_3$  ( $\text{Y}_2\text{AlGe}_3$ ,  $Pnma$ ) та  $\text{SmAl}_{0,15}\text{Ge}_{1,76}$  ( $\text{PrGe}_{1,91}$ ,  $Cmmm$ ). В межах області гомогенності першої сполуки при однаковому вмісті трьох компонентів реалізується структура типу  $\text{LaPtSi}$  (надструктура до типу  $\alpha\text{-ThSi}_2$ ,  $I4_1md$ ). При вищій температурі, 1273 К, знайдена ще одна сполука:  $\text{SmAl}_{1,5}\text{Ge}_{0,5}$  ( $\text{AlB}_2$ ,  $P6/mmm$ ). Кристалографічні характеристики сполук, які відомі в потрійних системах, наведено в табл. 1.

## I. Методика експерименту

У чотирикомпонентній системі Sm-Ag-Al-Ge методом електродугової плавки полікристалічних металів високої чистоти ( $\text{Sm} \geq 99,83\%$ ,  $\text{Al} \geq 99,985\%$ ,  $\text{Ag}$  та  $\text{Ge} \geq 99,999\%$ ) в атмосфері аргону під тиском 50 кПа нами синтезовано 58 сплавів із вмістом Sm 0,333 ат. частки. Гомогенізуючий відпал зразків проводився при температурі 873 К в евакуйованих кварцових ампулах у муфельній печі Vulcan A-550 з автоматичним регулюванням температури  $\pm 1 - 2$  К

Кристалографічні характеристики сполук систем Sm-Ag-Al, Sm-Ag-Ge та Sm-Al-Ge

Сполука	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Sm <sub>1,6</sub> Ag <sub>9,4-6,5</sub> Al <sub>7,6-10,5</sub> (Sm <sub>1,6</sub> Ag <sub>7,5</sub> Al <sub>9,5</sub> )	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	<i>hP</i> 38	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	0,9318	–	0,9119
Sm <sub>2</sub> Ag <sub>11,4-9,5</sub> Al <sub>5,6-7,5</sub> (Sm <sub>2</sub> Ag <sub>10,9</sub> Al <sub>6,1</sub> )	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	<i>hR</i> 57	<i>R-3m</i>	0,9370	–	1,3641
SmAg <sub>3,65</sub> Al <sub>1,35</sub>	SmAg <sub>3,65</sub> Al <sub>1,35</sub>	<i>hP</i> 12	<i>P-62m</i>	0,54081	–	0,92583
SmAg <sub>2,0-2,6</sub> Al <sub>3,0-2,4</sub> (SmAg <sub>2,6</sub> Al <sub>2,5</sub> )	DyAg <sub>2,4</sub> Al <sub>2,6</sub>	<i>hP</i> 42	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	0,92272	–	0,94821
SmAg <sub>1,15</sub> Al <sub>1,85</sub>	PuNi <sub>3</sub>	<i>hR</i> 36	<i>R-3m</i>	0,55903	–	2,6560
SmAg <sub>1,72-1,42</sub> Al <sub>0,28-0,58</sub> (SmAg <sub>1,5</sub> Al <sub>0,5</sub> )	KHg <sub>2</sub>	<i>oI</i> 12	<i>Imma</i>	0,4656	0,7237	0,7951
SmAg <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	CeAl <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub>	<i>tI</i> 10	<i>I4/mmm</i>	0,4223	–	1,1048
Sm <sub>2</sub> AgGe <sub>6</sub>	Ce <sub>2</sub> CuGe <sub>6</sub>	<i>oS</i> 18	<i>Amm</i> 2	0,42394	0,40956	2,1346
Sm <sub>3</sub> Ag <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub>	Gd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub>	<i>oI</i> 22	<i>Immm</i>	0,4375	0,7096	1,4589
SmAg <sub>1,4</sub> Ge <sub>0,6</sub>	Fe <sub>2</sub> P	<i>hP</i> 9	<i>P-62m</i>	0,7274	–	0,4239
SmAgGe*	ZrNiAl	<i>hP</i> 9	<i>P-62m</i>	0,72005	–	0,42692
SmAl <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	<i>hP</i> 5	<i>P-3m</i> 1	0,4233	–	0,6805
Sm <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> Ge <sub>4</sub>	Hf <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> Si <sub>4</sub>	<i>oS</i> 36	<i>Cmca</i>	0,6007	1,4921	0,782
Sm <sub>2</sub> Al <sub>1,6</sub> Ge <sub>5,4</sub>	La <sub>2</sub> AlGe <sub>6</sub>	<i>mS</i> 36	<i>C2/m</i>	0,8105	0,8458	1,0613
					$\beta = 101,00^\circ$	
SmAl <sub>1,5</sub> Ge <sub>0,5</sub> *	AlB <sub>2</sub>	<i>hP</i> 3	<i>P6/mmm</i>	0,4277	–	0,4132
SmAl <sub>1,22-0,95</sub> Ge <sub>0,78-1,05</sub>	$\alpha$ -ThSi <sub>2</sub>	<i>tI</i> 12	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	0,42033- 0,41892	–	1,4652- 1,4556
SmAlGe	LaPtSi	<i>tI</i> 12	<i>I4<sub>1</sub>md</i>	0,41934	–	1,45571
Sm <sub>2</sub> AlGe <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> AlGe <sub>3</sub>	<i>oP</i> 24	<i>Pnma</i>	0,68152	0,42723	1,7949
SmAl <sub>0,15</sub> Ge <sub>1,76</sub>	PrGe <sub>1,91</sub>	<i>oS</i> 36	<i>Cmmm</i>	0,4192	3,0227	0,4082
SmAl <sub>0,15</sub> Ge <sub>1,56</sub>	$\alpha$ -GdSi <sub>2</sub>	<i>oI</i> 12	<i>Imma</i>	0,41355	0,41734	1,40026
Sm <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> Ge <sub>3</sub>	Pr <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> Ge <sub>3</sub>	<i>oS</i> 20	<i>Cmcm</i>	0,40988	2,5899	0,43036
Sm <sub>11</sub> Al <sub>2</sub> Ge <sub>8</sub>	Sc <sub>11</sub> Al <sub>2</sub> Ge <sub>8</sub>	<i>tI</i> 84	<i>I4/mmm</i>	1,1098	–	1,6788
Sm <sub>3</sub> Al <sub>0,5</sub> Ge <sub>0,5</sub>	Cu <sub>3</sub> Au	<i>cP</i> 4	<i>Pm-3m</i>	0,4855	–	–

\* сполука не існує при 873 К.

впродовж 720 год. Відпалені сплави гартували в холодній воді без попереднього розбивання ампул. Масиви рентгенівських дифракційних даних одержано на порошковому дифрактометрі ДРОН-2.0М (проміння Fe K $\alpha$ ). Уточнення профільних і структурних параметрів здійснено методом Рітвельда за допомогою програми DBWS-9807 [7]. Фазовий склад синтезованих сплавів і визначені параметри елементарних комірок для індивідуальних фаз наведено в таблиці 2.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

На основі рентгенофазового аналізу трикомпонентних сплавів підтверджено існування при 873 К тернарних сполук SmAg<sub>1,72-1,42</sub>Al<sub>0,28-0,58</sub>, Sm<sub>3</sub>Ag<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>, SmAg<sub>1,4</sub>Ge<sub>0,6</sub>, SmAl<sub>0,15</sub>Ge<sub>1,76</sub>, SmAl<sub>1,22-0,95</sub>Ge<sub>0,78-1,05</sub> і твердих розчинів на основі бінарних сполук Sm<sub>14</sub>Ag<sub>51</sub> (структурний тип Gd<sub>14</sub>Ag<sub>51</sub>, просторова група *P6/m*), SmAl<sub>2</sub> (MgCu<sub>2</sub>, *Fd-3m*), SmGe<sub>2-x</sub> (x = 0 - 0,37,  $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub>, *I4<sub>1</sub>/amd*). Визначені параметри елементарних комірок для цих сполук добре узгоджуються з літературними відомостями. В

сплавах № 1, 6, 7, 12, 13, 19 (див. табл. 2) неідентифікованою фазою ймовірно є SmAg<sub>2</sub> із невідомою структурою.

У потрійній системі Sm-Ag-Ge для сполуки SmAg<sub>1,4</sub>Ge<sub>0,6</sub> виявлено існування області гомогенності та встановлено її граничні склади. На рис. 1 зображено залежність параметрів елементарної комірки для SmAg<sub>1,40-0,98</sub>Ge<sub>0,60-1,02</sub> від вмісту Ge.

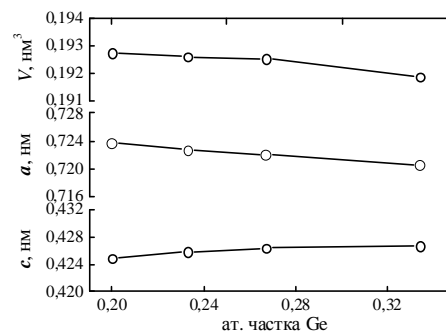


Рис. 1. Параметри елементарної комірки в межах області гомогенності сполуки SmAg<sub>1,40-0,98</sub>Ge<sub>0,60-1,02</sub> із структурою типу Fe<sub>2</sub>P.

Таблиця 2

Фазовий склад сплавів системи Sm-Ag-Al-Ge при 873 К

№	Сплав, ат. частки	Фаза*	Структурний тип	Параметри комірки			
				a, нм	b, нм	c, нм	V, нм <sup>3</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Sm <sub>0,333</sub> Ag <sub>0,467</sub> Ge <sub>0,200</sub>	II	Fe <sub>2</sub> P	0,7237(2)	–	0,4249(1)	0,19274(9)
		Sm <sub>14</sub> Ag <sub>51</sub>	Gd <sub>14</sub> Ag <sub>51</sub>	1,2724(4)	–	0,9361(4)	1,3124(8)
		X	...	...	...	...	...
2	Sm <sub>0,333</sub> Ag <sub>0,434</sub> Ge <sub>0,233</sub>	II	Fe <sub>2</sub> P	0,7227(1)	–	0,42585(9)	0,19261(6)
		Sm <sub>14</sub> Ag <sub>51</sub>	Gd <sub>14</sub> Ag <sub>51</sub>	1,2727(4)	–	0,9359(5)	1,3129(9)
3	Sm <sub>0,333</sub> Ag <sub>0,400</sub> Ge <sub>0,267</sub>	II	Fe <sub>2</sub> P	0,72195(8)	–	0,42623(6)	0,19239(4)
		Sm <sub>14</sub> Ag <sub>51</sub>	Gd <sub>14</sub> Ag <sub>51</sub>	1,2736(5)	–	0,9363(8)	1,315(1)
4	Sm <sub>0,333</sub> Ag <sub>0,334</sub> Ge <sub>0,333</sub>	II	Fe <sub>2</sub> P	0,72059(5)	–	0,42672(4)	0,19189(2)
		Sm <sub>3</sub> Ag <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub>	Gd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub>	0,4376(1)	0,7086(2)	1,4565(3)	0,4517(2)
5	Sm <sub>0,333</sub> Ag <sub>0,267</sub> Ge <sub>0,400</sub>	Sm <sub>3</sub> Ag <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub>	Gd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub>	0,43728(5)	0,70924(7)	1,4566(2)	0,45174(8)
		II	Fe <sub>2</sub> P	0,72022(9)	–	0,42688(9)	0,19176(5)
		SmGe <sub>2-x</sub>	α-ThSi <sub>2</sub>	0,41344(9)	–	1,3896(4)	0,2375(1)
6	Sm <sub>0,333</sub> Ag <sub>0,600</sub> Al <sub>0,033</sub> Ge <sub>0,034</sub>	SmAg <sub>1,72-1,42</sub>	KHg <sub>2</sub>	0,4723(2)	0,7031(3)	0,8077(3)	0,2683(2)
		Al <sub>0,28-0,58</sub>	Gd <sub>14</sub> Ag <sub>51</sub>	1,2724(4)	–	0,9323(4)	1,3072(8)
		Sm <sub>14</sub> Ag <sub>51</sub>	...	...	...	...	...
7	Sm <sub>0,333</sub> Ag <sub>0,467</sub> Al <sub>0,033</sub> Ge <sub>0,167</sub>	II	Fe <sub>2</sub> P	0,7248(2)	–	0,4248(1)	0,19327(8)
		Sm <sub>14</sub> Ag <sub>51</sub>	Gd <sub>14</sub> Ag <sub>51</sub>	1,2726(4)	–	0,9332(3)	1,3089(7)
		X	...	...	...	...	...
8	Sm <sub>0,333</sub> Ag <sub>0,400</sub> Al <sub>0,033</sub> Ge <sub>0,234</sub>	II	Fe <sub>2</sub> P	0,7231(1)	–	0,42561(8)	0,19270(6)
		Sm <sub>14</sub> Ag <sub>51</sub>	Gd <sub>14</sub> Ag <sub>51</sub>	1,2714(3)	–	0,9331(4)	1,3063(7)
9	Sm <sub>0,333</sub> Ag <sub>0,267</sub> Al <sub>0,033</sub> Ge <sub>0,367</sub>	II	Fe <sub>2</sub> P	0,71779(7)	–	0,42822(5)	0,19107(3)
		Sm <sub>3</sub> Ag <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub>	Gd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub>	0,43849(9)	0,7058(2)	1,4497(3)	0,4487(2)
		SmGe <sub>2-x</sub>	α-ThSi <sub>2</sub>	0,41430(8)	–	1,3914(6)	0,2388(1)

1	2	3	4	5	6	7	8
10	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,133}\text{Al}_{0,033}\text{Ge}_{0,501}$	$\text{SmGe}_{2-x}$ $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Ge}_4$	$\alpha\text{-ThSi}_2$ $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$	0,41340(5) 0,43852(7)	– 0,7067(1)	1,3920(2) 1,4508(3)	0,23789(5) 0,4496(1)
11	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,033}\text{Al}_{0,033}\text{Ge}_{0,601}$	$\text{SmAl}_{0,15}\text{Ge}_{1,76}$ $\text{SmGe}_{2-x}$	$\text{PrGe}_{1,91}$ $\alpha\text{-ThSi}_2$	0,41923(7) 0,41727(5)	3,0351(5) –	0,40839(7) 1,3817(2)	0,5196(2) 0,24058(6)
12	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,534}\text{Al}_{0,067}\text{Ge}_{0,066}$	$\text{SmAg}_{1,72-1,42}$ $\text{Al}_{0,28-0,58}$ $\text{Sm}_{14}\text{Ag}_{51}$ X	$\text{KHg}_2$  $\text{Gd}_{14}\text{Ag}_{51}$ ...	0,4700(2)  1,2697(4) ...	0,7090(3)  – ...	0,8027(3)  0,9306(3) ...	0,2675(2)  1,2992(7) ...
13	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,467}\text{Al}_{0,033}\text{Ge}_{0,167}$	II $\text{Sm}_{14}\text{Ag}_{51}$ X	$\text{Fe}_2\text{P}$ $\text{Gd}_{14}\text{Ag}_{51}$ ...	0,7226(1) 1,2708(3) ...	– – ...	0,42667(8) 0,9322(5) ...	0,19296(5) 1,3039(8) ...
14	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,334}\text{Al}_{0,067}\text{Ge}_{0,266}$	II	$\text{Fe}_2\text{P}$	0,71898(6)	–	0,42860(4)	0,19188(3)
15	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,300}\text{Al}_{0,067}\text{Ge}_{0,300}$	II	$\text{Fe}_2\text{P}$	0,7176(1)	–	0,42995(7)	0,19174(5)
16	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,233}\text{Al}_{0,067}\text{Ge}_{0,367}$	II $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Ge}_4$ $\text{SmGe}_{2-x}$	$\text{Fe}_2\text{P}$ $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$ $\alpha\text{-ThSi}_2$	0,71755(9) 0,43929(7) 0,41439(8)	– 0,7056(1) –	0,42885(7) 1,4498(2) 1,4104(3)	0,19122(5) 0,4493(1) 0,24220(9)
17	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,20}\text{Al}_{0,067}\text{Ge}_{0,40}$	II $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Ge}_4$ $\text{SmGe}_{2-x}$	$\text{Fe}_2\text{P}$ $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$ $\alpha\text{-ThSi}_2$	0,7178(1) 0,4396(1) 0,4143(1)	– 0,7048(2) –	0,42839(9) 1,4496(4) 1,4120(4)	0,19114(7) 0,4491(2) 0,2423(1)
18	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,067}\text{Al}_{0,067}\text{Ge}_{0,533}$	$\text{SmGe}_{2-x}$ X	$\alpha\text{-ThSi}_2$ ...	0,4166(1) ...	– ...	1,4014(4) ...	0,2433(1) ...
19	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,400}\text{Al}_{0,100}\text{Ge}_{0,167}$	II $\text{Sm}_{14}\text{Ag}_{51}$ X	$\text{Fe}_2\text{P}$ $\text{Gd}_{14}\text{Ag}_{51}$ ...	0,7219(1) 1,2667(4) ...	– – ...	0,42745(9) 0,9344(4) ...	0,19291(7) 1,2985(9) ...
20	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,334}\text{Al}_{0,100}\text{Ge}_{0,233}$	II	$\text{Fe}_2\text{P}$	0,71870(6)	–	0,42969(4)	0,19221(3)
21	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,200}\text{Al}_{0,120}\text{Ge}_{0,347}$	I $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Ge}_4$ II	$\text{AlB}_2$ $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$ $\text{Fe}_2\text{P}$	0,42860(6) 0,4427(1) 0,7145(2)	– 0,6978(2) –	0,4090(7) 1,4572(4) 0,4322(1)	0,06507(2) 0,4501(2) 0,1911(1)

1	2	3	4	5	6	7	8
22	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,334}\text{Al}_{0,133}\text{Ge}_{0,200}$	<b>II</b>	$\text{Fe}_2\text{P}$	0,7185(1)	–	0,43035(8)	0,19239(5)
23	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,267}\text{Al}_{0,133}\text{Ge}_{0,267}$	<b>II</b> <b><math>\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Ge}_4</math></b>	$\text{Fe}_2\text{P}$ $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$	0,7147(1) 0,4435(4)	– 0,6965(8)	0,43313(9) 1,461(1)	0,19158(6) 0,4517(8)
24	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,233}\text{Al}_{0,134}\text{Ge}_{0,300}$	<b>II</b> <b><math>\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Ge}_4</math></b> <b>I</b>	$\text{Fe}_2\text{P}$ $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$ $\text{AlB}_2$	0,7167(2) 0,4421(2) 0,4292(2)	– 0,7012(4) –	0,4324(2) 1,4577(7) 0,4084(2)	0,1923(1) 0,4519(4) 0,06515(5)
25	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,167}\text{Al}_{0,133}\text{Ge}_{0,367}$	<b>I</b> <b>II</b> <b><math>\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Ge}_4</math></b>	$\text{AlB}_2$ $\text{Fe}_2\text{P}$ $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$	0,42801(5) 0,7184(1) 0,43929(7)	– – 0,7050(1)	0,40952(6) 0,4278(1) 1,4497(3)	0,06497(1) 0,19121(7) 0,4489(1)
26	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,133}\text{Al}_{0,133}\text{Ge}_{0,401}$	<b>I</b> <b>II</b> <b><math>\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Ge}_4</math></b> <b>X</b>	$\text{AlB}_2$ $\text{Fe}_2\text{P}$ $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$ ...	0,4277(1) 0,7171(2) 0,4393(1) ...	– – 0,7058(3) ...	0,4094(2) 0,4282(2) 1,4475(7) ...	0,06485(4) 0,19067(1) 0,4488(3) ...
27	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,067}\text{Al}_{0,133}\text{Ge}_{0,467}$	<b><math>\text{SmGe}_{2-x}</math></b> <b>III</b> <b>X</b>	$\alpha\text{-ThSi}_2$ $\alpha\text{-ThSi}_2$ ...	0,4170(1) 0,4200(2) ...	– – ...	1,4120(5) 1,4627(9) ...	0,2456(1) 0,2580(2) ...
28	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,334}\text{Al}_{0,167}\text{Ge}_{0,166}$	<b>II</b> <b><math>\text{SmAg}_{1,72-1,42}</math></b> <b><math>\text{Al}_{0,28-0,58}</math></b> <b><math>\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Ge}_4</math></b>	$\text{Fe}_2\text{P}$ $\text{KHg}_2$ $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$	0,7182(1) 0,4658(3) 0,4456(3)	– 0,7289(5) 0,6922(7)	0,43131(9) 0,7883(4) 1,444(1)	0,19265(6) 0,2677(3) 0,4456(7)
29	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,267}\text{Al}_{0,167}\text{Ge}_{0,233}$	<b>II</b>	$\text{Fe}_2\text{P}$	0,71276(6)	–	0,43503(5)	0,19140(3)
30	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,200}\text{Al}_{0,167}\text{Ge}_{0,300}$	<b>I</b> <b>II</b> <b><math>\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Ge}_4</math></b>	$\text{AlB}_2$ $\text{Fe}_2\text{P}$ $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$	0,42856(8) 0,7149(1) 0,4422(1)	– – 0,6998(3)	0,4091(1) 0,4330(1) 1,4565(5)	0,06507(2) 0,19166(7) 0,4507(3)
31	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,167}\text{Al}_{0,167}\text{Ge}_{0,333}$	<b>I</b> <b><math>\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Ge}_4</math></b> <b>II</b>	$\text{AlB}_2$ $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$ $\text{Fe}_2\text{P}$	0,42793(4) 0,4389(1) 0,7185(1)	– 0,7048(2) –	0,40949(6) 1,4489(3) 0,4274(1)	0,06494(1) 0,4482(2) 0,19111(7)

1	2	3	4	5	6	7	8
32	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,400}\text{Al}_{0,200}\text{Ge}_{0,067}$	<b>SmAg</b> <sub>1,72-1,42</sub> <b>Al</b> <sub>0,28-0,58</sub> <b>II</b> <b>X</b>	KHg <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> P ...	0,4649(2) 0,7213(3) ...	0,7262(3) – ...	0,7921(3) 0,4300(2) ...	0,2674(2) 0,1938(1) ...
33	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,334}\text{Al}_{0,200}\text{Ge}_{0,133}$	<b>II</b> <b>SmAg</b> <sub>1,72-1,42</sub> <b>Al</b> <sub>0,28-0,58</sub>	Fe <sub>2</sub> P KHg <sub>2</sub>	0,7190(2) 0,4628(2)	– 0,7315(3)	0,4318(1) 0,7890(2)	0,19333(7) 0,2671(2)
34	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,267}\text{Al}_{0,200}\text{Ge}_{0,200}$	<b>II</b>	Fe <sub>2</sub> P	0,71180(5)	–	0,43634(5)	0,19146(3)
35	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,200}\text{Al}_{0,200}\text{Ge}_{0,267}$	<b>II</b> <b>Sm<sub>3</sub>Ag<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub></b> <b>I</b>	Fe <sub>2</sub> P Gd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> AlB <sub>2</sub>	0,7124(1) 0,4431(1) 0,4284(1)	– 0,6970(3) –	0,4341(1) 1,4596(5) 0,4084(2)	0,19081(7) 0,4508(3) 0,06490(4)
36	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,160}\text{Al}_{0,200}\text{Ge}_{0,307}$	<b>I</b> <b>II</b> <b>Sm<sub>3</sub>Ag<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub></b>	AlB <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> P Gd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub>	0,42812(6) 0,7161(1) 0,4394(1)	– – 0,7042(2)	0,40893(9) 0,4304(1) 1,4493(4)	0,06491(2) 0,19114(6) 0,4484(2)
37	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,067}\text{Al}_{0,200}\text{Ge}_{0,400}$	<b>III</b> <b>SmGe</b> <sub>2-x</sub> <b>X</b>	$\alpha$ -ThSi <sub>2</sub> $\alpha$ -ThSi <sub>2</sub> ...	0,41959(6) 0,41414(7) ...	– – ...	1,4628(2) 1,4135(3) ...	0,25754(6) 0,24244(8) ...
38	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,222}\text{Al}_{0,222}\text{Ge}_{0,223}$	<b>II</b>	Fe <sub>2</sub> P	0,71107(7)	–	0,43604(6)	0,19093(4)
39	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,167}\text{Al}_{0,233}\text{Ge}_{0,267}$	<b>II</b> <b>I</b> <b>Sm<sub>3</sub>Ag<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub></b>	Fe <sub>2</sub> P AlB <sub>2</sub> Gd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub>	0,7117(1) 0,42772(6) 0,4441(1)	– – 0,6952(2)	0,43466(8) 0,41023(9) 1,4612(4)	0,19064(5) 0,06499(2) 0,4512(2)
40	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,140}\text{Al}_{0,233}\text{Ge}_{0,294}$	<b>I</b> <b>II</b> <b>Sm<sub>3</sub>Ag<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub></b>	AlB <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> P Gd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub>	0,42755(4) 0,7116(1) 0,4442(2)	– – 0,6951(3)	0,41027(5) 0,4344(1) 1,4603(6)	0,06495(1) 0,19052(6) 0,4509(3)
41	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,100}\text{Al}_{0,233}\text{Ge}_{0,334}$	<b>III</b> <b>I</b> <b>Sm<sub>3</sub>Ag<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub></b>	$\alpha$ -ThSi <sub>2</sub> AlB <sub>2</sub> Gd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub>	0,42037(3) 0,42835(3) 0,43935(9)	– – 0,7051(2)	1,4674(1) 0,40959(4) 1,4510(3)	0,25931(4) 0,06508(1) 0,4495(2)

1	2	3	4	5	6	7	8
42	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,067}\text{Al}_{0,233}\text{Ge}_{0,367}$	<b>III</b> <b>SmGe<sub>2-x</sub></b> <b>X</b>	$\alpha\text{-ThSi}_2$ $\alpha\text{-ThSi}_2$ ...	0,41979(3) 0,41391(7) ...	– – ...	1,4633(1) 1,4160(3) ...	0,25787(4) 0,24259(8) ...
43	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,120}\text{Al}_{0,267}\text{Ge}_{0,280}$	<b>I</b> <b>Sm<sub>3</sub>Ag<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub></b> <b>II</b>	$\text{AlB}_2$ $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$ $\text{Fe}_2\text{P}$	0,42676(5) 0,4447(2) 0,7115(1)	– 0,6949(3) –	0,41233(6) 1,4629(6) 0,4351(1)	0,06503(1) 0,4521(3) 0,19074(8)
44	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,067}\text{Al}_{0,267}\text{Ge}_{0,333}$	<b>III</b> <b>I</b> <b>Sm<sub>3</sub>Ag<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub></b>	$\alpha\text{-ThSi}_2$ $\text{AlB}_2$ $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$	0,42037(3) 0,42815(6) 0,4386(2)	– – 0,7053(3)	1,4668(1) 0,4106(2) 1,4489(7)	0,25919(3) 0,06518(3) 0,4482(4)
45	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,033}\text{Al}_{0,267}\text{Ge}_{0,367}$	<b>III</b>	$\alpha\text{-ThSi}_2$	0,41990(2)	–	1,4627(1)	0,25789(3)
46	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,300}\text{Al}_{0,300}\text{Ge}_{0,067}$	<b>SmAg<sub>1,72-1,42</sub></b> <b>Al<sub>0,28-0,58</sub></b> <b>II</b>	$\text{KHg}_2$  $\text{Fe}_2\text{P}$	0,46063(7)  0,7190(1)	0,7325(1)  –	0,7884(1)  0,43118(8)	0,26598(7)  0,19304(5)
47	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,100}\text{Al}_{0,300}\text{Ge}_{0,267}$	<b>III</b> <b>II</b> <b>Sm<sub>3</sub>Ag<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub></b>	$\alpha\text{-ThSi}_2$ $\text{Fe}_2\text{P}$ $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$	0,42023(4) 0,71143(7) 0,4453(2)	– – 0,6942(3)	1,4643(2) 0,43459(6) 1,4621(6)	0,25859(5) 0,19049(4) 0,4520(3)
48	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,067}\text{Al}_{0,300}\text{Ge}_{0,300}$	<b>III</b> <b>II</b>	$\alpha\text{-ThSi}_2$ $\text{Fe}_2\text{P}$	0,42020(3) 0,71129(7)	– –	1,4650(1) 0,43510(8)	0,25867(3) 0,19064(5)
49	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,033}\text{Al}_{0,300}\text{Ge}_{0,334}$	<b>III</b>	$\alpha\text{-ThSi}_2$	0,41981(3)	–	1,46162(9)	0,25759(3)
50	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,167}\text{Al}_{0,334}\text{Ge}_{0,166}$	<b>II</b> <b>SmAl<sub>2</sub></b>	$\text{Fe}_2\text{P}$ $\text{MgCu}_2$	0,71066(8) 0,7938(1)	– –	0,43698(6) –	0,19112(4) 0,5002(1)
51	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,087}\text{Al}_{0,334}\text{Ge}_{0,246}$	<b>III</b> <b>II</b> <b>Sm<sub>3</sub>Ag<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub></b>	$\alpha\text{-ThSi}_2$ $\text{Fe}_2\text{P}$ $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$	0,42038(5) 0,71188(9) сліди	– – –	1,4658(2) 0,43422(7) –	0,25903(6) 0,19057(5) –
52	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,033}\text{Al}_{0,334}\text{Ge}_{0,300}$	<b>III</b> <b>Sm<sub>3</sub>Ag<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub></b>	$\alpha\text{-ThSi}_2$ $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$	0,42012(9) 0,4449(1)	– 0,6945(2)	1,46462(3) 1,4630(6)	0,25851(2) 0,4521(3)
53	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,033}\text{Al}_{0,367}\text{Ge}_{0,267}$	<b>III</b> <b>II</b>	$\alpha\text{-ThSi}_2$ $\text{Fe}_2\text{P}$	0,42042(2) 0,7118(1)	– –	1,4667(1) 0,4322(1)	0,25924(3) 0,18963(7)

1	2	3	4	5	6	7	8
54	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,200}\text{Al}_{0,400}\text{Ge}_{0,067}$	<b>SmAl<sub>2</sub></b> <b>II</b>	MgCu <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> P	0,79476(9) 0,71718(9)	– –	– 0,43317(6)	0,5020(1) 0,19295(5)
55	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,033}\text{Al}_{0,434}\text{Ge}_{0,200}$	<b>III</b> <b>SmAl<sub>2</sub></b>	$\alpha\text{-ThSi}_2$ MgCu <sub>2</sub>	0,42038(4) 0,79378(9)	– –	1,4672(2) –	0,25928(4) 0,50014(9)
56	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,067}\text{Al}_{0,467}\text{Ge}_{0,133}$	<b>II</b> <b>SmAl<sub>2</sub></b> <b>III</b>	Fe <sub>2</sub> P MgCu <sub>2</sub> $\alpha\text{-ThSi}_2$	0,71346(8) 0,79363(8) 0,4204(1)	– – –	0,43268(5) – 1,4644(6)	0,19074(4) 0,49987(9) 0,2588(1)
57	$\text{Sm}_{0,333}\text{Al}_{0,500}\text{Ge}_{0,167}$	<b>III</b> <b>SmAl<sub>2</sub></b>	$\alpha\text{-ThSi}_2$ MgCu <sub>2</sub>	0,42015(4) 0,79365(7)	– –	1,4641(2) –	0,25846(4) 0,49990(7)
58	$\text{Sm}_{0,333}\text{Ag}_{0,067}\text{Al}_{0,534}\text{Ge}_{0,066}$	<b>SmAl<sub>2</sub></b> <b>II</b>	MgCu <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> P	0,79376(6) 0,71108(8)	– –	– 0,43530(6)	0,50011(7) 0,19061(4)

\* **I** – тетрарна сполука  $\text{SmAg}_{0,55-0,36}\text{Al}_{0,43-0,80}\text{Ge}_{1,02-0,84}$ ;

**II** – твердий розчин на основі сполуки  $\text{SmAg}_{1,40-0,98}\text{Ge}_{0,60-1,02}$ ;

**III** – твердий розчин на основі сполуки  $\text{SmAl}_{1,22-0,95}\text{Ge}_{0,78-1,05}$ ;

**X** – неідентифіковані фази.



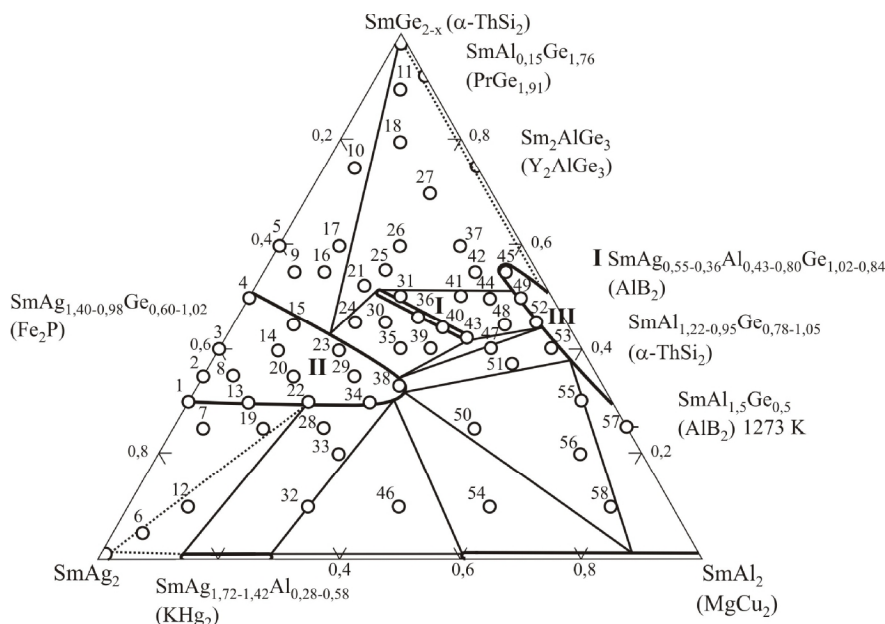


Рис. 2. Окремі фазові рівноваги в системі  $\text{SmAg}_2\text{-SmAl}_2\text{-SmGe}_2$  при 873 К.

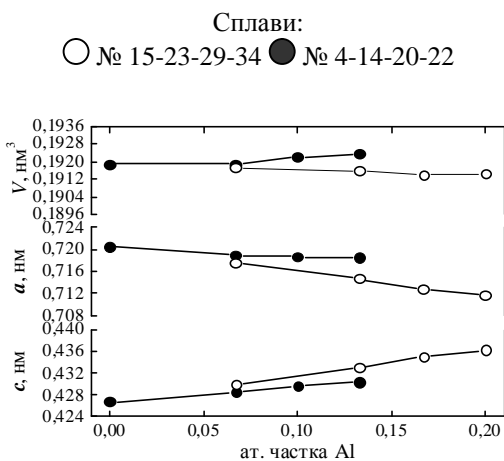


Рис. 3. Параметри елементарної комірки для твердого розчину на основі сполуки  $\text{SmAg}_{1.40-0.98}\text{Ge}_{0.60-1.02}$  (II) із структурою типу  $\text{Fe}_2\text{P}$  (ізоконцентрати 0,267-0,300 та 0,334 ат. частки Ag).

В межах області гомогенності цієї сполуки при зменшенні вмісту Ag (0,467 - 0,327 ат. частки) та збільшенні вмісту Ge (0,200 - 0,340 ат. частки) параметр  $c$  збільшується, тоді як параметр  $a$  та об'єм елементарної комірки зменшуються, що є результатом заміщення більших за розміром атомів Ag на менші атоми Ge ( $r_{\text{Ag}} = 0,144$ ,  $r_{\text{Ge}} = 0,137$  нм).

В результаті дослідження чотирикомпонентних сплавів у системі Sm-Ag-Al-Ge (0,333 ат. частки Sm) при 873 К виявлено існування тетравної сполуки  $\text{SmAg}_{0.55-0.36}\text{Al}_{0.43-0.80}\text{Ge}_{1.02-0.84}$  (I) із структурою типу  $\text{AlB}_2$  та двох обмежених твердих розчинів на основі тернарних сполук  $\text{SmAg}_{1.40-0.98}\text{Ge}_{0.60-1.02}$  (II) та  $\text{SmAl}_{1.22-0.95}\text{Ge}_{0.78-1.05}$  (III) із структурами типів  $\text{Fe}_2\text{P}$  ( $P-62m$ ) та  $\alpha\text{-ThSi}_2$  ( $I4_1/amd$ ), відповідно. Склад шихти і окремі фазові рівноваги на перерізі  $\text{SmAg}_2\text{-}$

$\text{SmAl}_2\text{-SmGe}_2$  (873 К) зображено на рис. 2.

Залежність параметрів елементарної комірки для твердого розчину на основі сполуки  $\text{SmAg}_{1.40-0.98}\text{Ge}_{0.60-1.02}$  (II) з гексагональною структурою типу  $\text{Fe}_2\text{P}$  від вмісту Al зображено на рис. 3 та 4. При зменшенні вмісту Ge (0,334-0,200 ат. частки) та збільшенні вмісту Al (0,022 ат. частки) і сталому вмісті Ag параметр  $a$  зменшується, тоді як параметр  $c$  збільшується.

Сплави:  
 ⊕ № 22-34; ○ № 20-29-38; ● № 3-14-23

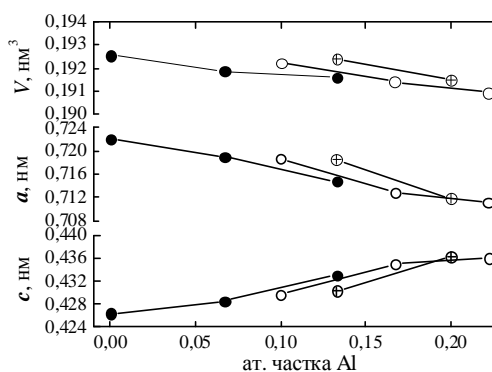


Рис. 4. Параметри елементарної комірки для твердого розчину на основі сполуки  $\text{SmAg}_{1.40-0.98}\text{Ge}_{0.60-1.02}$  (II) із структурою типу  $\text{Fe}_2\text{P}$  (ізоконцентрати 0,200, 0,222-0,233 та 0,267 ат. частки Ge).

При зменшенні вмісту Ag (0,400-0,222 ат. частки) та збільшенні вмісту Al і сталому вмісті Ge параметри елементарної комірки для твердого розчину змінюються аналогічно. Слід зазначити, що контактні відстані між атомами малого розміру в структурі типу  $\text{Fe}_2\text{P}$  знаходяться, переважно, в площині  $ab$ . Така зміна параметрів елементарної

Таблиця 3

Значення  $VEC_A$  та співвідношення висота/основа тригональних призм  $Sm_6$  і  $M_6$  для твердого розчину на основі сполуки  $SmAg_{1,40-0,98}Ge_{0,60-1,02}$  (II) із структурою типу  $Fe_2P$

Сплав, ат. частка	$VEC_A$	$r_M$ , нм	Основа призми $Sm_6$	Висота/основа $Sm_6$	Основа призми $M_6$	Висота/основа $M_6$
$Sm_{0,333}Ag_{0,400}Ge_{0,267}$	3,70	0,1413	0,3760	1,1340	0,3064	1,3915
$Sm_{0,333}Ag_{0,334}Ge_{0,333}$	4,00	0,1406	0,3756	1,1361	0,3033	1,4069
$Sm_{0,333}Ag_{0,334}Al_{0,067}Ge_{0,266}$	3,90	0,1412	0,3721	1,1519	0,3051	1,4047
$Sm_{0,333}Ag_{0,334}Al_{0,100}Ge_{0,233}$	3,85	0,1415	0,3722	1,1544	0,3012	1,4264
$Sm_{0,333}Ag_{0,334}Al_{0,133}Ge_{0,200}$	3,80	0,1418	0,3715	1,1586	0,2987	1,4410
$Sm_{0,333}Ag_{0,300}Al_{0,067}Ge_{0,300}$	4,05	0,1408	0,3744	1,1483	0,2946	1,4594
$Sm_{0,333}Ag_{0,267}Al_{0,133}Ge_{0,267}$	4,10	0,1411	0,3705	1,1690	0,2909	1,4888
$Sm_{0,333}Ag_{0,267}Al_{0,167}Ge_{0,233}$	4,05	0,1414	0,3692	1,1783	0,3025	1,4381
$Sm_{0,333}Ag_{0,267}Al_{0,200}Ge_{0,200}$	4,00	0,1417	0,3674	1,1875	0,2959	1,4745
$Sm_{0,333}Ag_{0,222}Al_{0,222}Ge_{0,223}$	4,16	0,1414	0,3686	1,1828	0,3018	1,4449

Таблиця 4

Значення  $VEC_A$  та співвідношення висота/основа тригональних призм  $Sm_6$  для твердого розчину на основі сполуки  $SmAl_{1,22-0,95}Ge_{0,78-1,05}$  (III) із структурою типу  $\alpha-ThSi_2$

Сплав, ат. частка	$VEC_A$	$r_M$ , нм	Основа призми $Sm_6$	Висота призми $Sm_6$	Висота/основа $Sm_6$
$Sm_{0,333}Ag_{0,033}Al_{0,267}Ge_{0,367}$	4,95	0,1398	0,4222	0,4199	0,9946
$Sm_{0,333}Ag_{0,033}Al_{0,300}Ge_{0,334}$	4,90	0,1401	0,4219	0,4198	0,9950
$Sm_{0,333}Ag_{0,033}Al_{0,334}Ge_{0,300}$	4,85	0,1404	0,4228	0,4201	0,9936
$Sm_{0,333}Ag_{0,033}Al_{0,367}Ge_{0,267}$	4,80	0,1407	0,4234	0,4204	0,9929

комірки узгоджується з радіусами атомів ( $r_{Ag} = 0,144$ ,  $r_{Al} = 0,143$ ,  $r_{Ge} = 0,137$  нм).

Крім розміру атомів важливе значення для утворення твердих розчинів відіграє також електронний фактор. Заміщення атомів Ge з чотирма валентними електронами на атоми Al, які мають три електрони на зовнішньому рівні, та сталому вмісті Ag супроводжується зменшенням концентрації валентних електронів на один атом статистичної суміші  $M = Ag + Al + Ge$  ( $VEC_A$  [8]). При заміщенні атомів Ag з одним валентним електроном на атоми Al та сталому вмісті Ge значення  $VEC_A$  збільшується. В межах твердого розчину на основі сполуки  $SmAg_{1,40-0,98}Ge_{0,60-1,02}$  (II) із структурою типу  $Fe_2P$  значення  $VEC_A$  змінюється в межах 3,70 - 4,16 (табл. 3). Слід зауважити, що усереднений радіус атомів статистичної суміші  $M$  ( $r_M$ ) для граничних складів твердого розчину однаковий.

Аналіз параметрів елементарної комірки в області твердого розчину на основі алюмогерманіду  $SmAl_{1,22-0,95}Ge_{0,78-1,05}$  (III) з тетрагональною структурою типу  $\alpha-ThSi_2$  показав, що при зменшенні вмісту Ge (0,367-0,260 ат. частки) та збільшенні вмісту Al (0,267-0,407 ат. частки) і сталому вмісті Ag параметри  $a$  та  $c$  збільшуються (рис. 5). Атоми малого розміру в структурі типу  $\alpha-ThSi_2$  утворюють тривимірний каркас, в якому кожний атом має три зв'язки. В межах твердого розчину на основі сполуки  $SmAl_{1,22-0,95}Ge_{0,78-1,05}$  (III) значення  $VEC_A$  змінюється в межах 4,80-4,95 (табл. 4). При заміщенні атомів Ge на атоми Al та сталому вмісті Ag значення  $VEC_A$  зменшується.

Сплави:

○ № 45-49-52-53

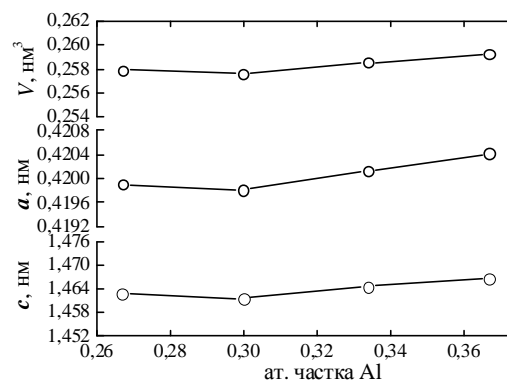


Рис. 5. Параметри елементарної комірки для твердого розчину на основі сполуки  $SmAl_{1,22-0,95}Ge_{0,78-1,05}$  (III) із структурою типу  $\alpha-ThSi_2$  (ізоконцентрація 0,033 ат. частки Ag).

Кристалічні структури типів  $Fe_2P$  та  $\alpha-ThSi_2$  характеризуються тригонально-призматичною координацією атомів малого розміру [9]. У випадку структури типу  $\alpha-ThSi_2$  (як і типу  $AlB_2$ ), тригональні призми побудовані виключно атомами Sm та повністю заповнюють простір. У структурі типу  $Fe_2P$  колони тригональних призм  $Sm_6$ , з'єднані за рахунок спільних ребер, утворюють канали, в яких розміщені колони тригональних призм  $M_6$ . Нами

проаналізовано деформації призм у цих структурах (див. табл. 3, 4). Висота призм  $Sm_6$  та  $M_6$  у структурі типу  $Fe_2P$  дорівнює значенню параметра  $c$  елементарної комірки, а їхні основи можна обчислити за формулами  $a\sqrt{3x_1^2 - 3x_1 + 1}$  (для  $Sm_6$ ) та  $\sqrt{3}ax_2$  (для  $M_6$ ), де  $x_1, x_2$  – координати атомів Sm та M, відповідно. Значення співвідношення висота/основа, яке відображає деформацію призм, більше від 1, тобто тригональні призми видовжені вздовж осей шостого порядку. При збільшенні вмісту Al та зменшенні вмісту Ge та сталому вмісті Ag в твердому розчині на основі сполуки  $SmAg_{1,40-0,98}Ge_{0,60-1,02}$  (II) значення співвідношення висота/основа збільшується. Аналогічна деформація призм має місце при збільшенні вмісту Al та зменшенні вмісту Ag та сталому вмісті Ge. У випадку структури типу  $\alpha-ThSi_2$  висота призм дорівнює значенню параметра  $a$  елементарної комірки, а

основа –  $c/2\sqrt{3}$ . В межах твердого розчину на основі сполуки  $SmAl_{1,22-0,95}Ge_{0,78-1,05}$  (III) значення співвідношення висота/основа < 1, тобто тригональні призми сплющені. При збільшенні вмісту Al та зменшенні вмісту Ge та сталому вмісті Ag спостерігається зменшення значення співвідношення висоти/основи. Отже, зв'язки між атомами малого розміру в структурі типу  $\alpha-ThSi_2$  послаблюються.

У випадку тетравної фази  $SmAg_{0,55-0,36}Al_{0,43-0,80}Ge_{1,02-0,84}$  (I) із гексагональною структурою типу  $AlB_2$  співвідношення параметрів елементарної комірки  $c/a < 1$ , тобто тригональні призми  $Sm_6$  сплющені. Однак, в межах області гомогенності цієї сполуки при збільшенні вмісту Al (0,120 - 0,267 ат. частки) та зменшенні вмісту Ag (0,20 - 0,12 ат. частки) і Ge (0,347 - 0,280 ат. частки) співвідношення  $c/a$  збільшується [1].

- [1] Р. Козак, І. Лабінська, Р. Гладисhevський. Тетравна сполука змінного складу в системі Sm-Ag-Al-Ge // Вісн. Львів. ун-ту., сер. хім., (2010, в друці).
- [2] O.V. Zhak, B.M. Stel'makhovych, Yu.B. Kuz'ma. The Sm-Ag-Al system // *J. Alloys Compd.*, **237**, pp. 144-149 (1996).
- [3] P. Villars, K. Cenzual. Pearson's Crystal Data. Crystal Structure Database for Inorganic Compounds // *Materials Park, OH: American Society for Metals*, (2007).
- [4] I. Melnyk. *Równowagi fazowe oraz struktura krystaliczna związków w układach potrójnych Sm-Al-{Si,Ge}: Praca doktorska*. UMCS, Lublin, 171 p. (2005).
- [5] I.A. Savvysuk, E.I. Gladyshevskii, R.E. Gladyshevskii. Isothermal section of the Pr-Ag-Ge phase diagram at 873 K and crystal structure of new ternary germanides // *J. Alloys Compd.*, **314**, pp. 167-169 (2001).
- [6] B. Gibson, R. Pöttgen, R.K. Kremer, A. Simon, K.R.A. Ziebeck. Ternary germanides  $LnAgGe$  ( $Ln = Y, Sm, Gd-Lu$ ) with ordered  $Fe_2P$ -type structure // *J. Alloys Compd.*, **239**, pp. 34-40 (1996).
- [7] 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.
- [8] E. Parthé. Elements of Inorganic Structural Chemistry // *Petit-Lancy, Switzerland: K. Sutter Parthé Publisher*, 170 p. (1996).
- [9] П.И. Крипьякевич. *Структурные типы интерметаллических соединений*. Наука, М. 288 (1977).

R.S. Kozak, R.E. Gladyshevskii

## The Sm-Ag-Al-Ge System (33.3 at.% Sm)

Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya St., 6, UA-79005 Lviv, Ukraine, e-mail: [r-kozak@ukr.net](mailto:r-kozak@ukr.net)

Based on X-ray powder diffraction data the phase equilibria in the Sm-Ag-Al-Ge system at 873 K in the region of 33.3 at.% Sm were determined. The existence of the quaternary compound  $SmAg_{0,55-0,36}Al_{0,43-0,80}Ge_{1,02-0,84}$  with an  $AlB_2$ -type structure and limited solid solutions based on the ternary compounds  $SmAg_{1,40-0,98}Ge_{0,60-1,02}$  and  $SmAl_{1,22-0,95}Ge_{0,78-1,05}$  with  $Fe_2P$ - and  $\alpha-ThSi_2$ -type structures, respectively, was established. Within the whole homogeneity range of the  $AlB_2$ -type quaternary compound and the  $\alpha-ThSi_2$ -type solid solution the height/base ratio of the trigonal prisms  $Sm_6$  is less than 1 (the prisms are flattened) and increases with increasing valence electron concentration per atom of the statistical mixture  $M = Ag+Al+Ge$  occupying the prism centers. The height/base ratio of the trigonal prisms  $Sm_6$  within the homogeneity range of the  $Fe_2P$ -type solid solution is greater than 1 and increases with increasing Al and decreasing Ge (or Ag) content for a fixed Ag (or Ge) content.

**Key words:** samarium, silver, aluminum, germanium, X-ray powder diffraction, solid solution, quaternary compound, crystal structure.