

УДК 548.736.4

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВІВ НА ПЕРЕРІЗАХ RGe_2-LuGe_2 ($R - Pr, Nd$) ТА $SmGe_2-R'Ge_2$ ($R - Gd, Tb, Ho, Er, Tm$)

З. Шпирка*, Ю. Чех, О. Юзів, Н. Герман, В. Павлюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
z.shpyrka@gmail.com*

Методами рентгенівського фазового, рентгеноструктурного та енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізів досліджено деякі сплави на перерізах RGe_2-LuGe_2 ($R - Pr, Nd$) та $SmGe_2-R'Ge_2$ ($R' - Gd, Tb, Ho, Er, Tm$) за температури 870 К.

Сплави перерізів RGe_2-LuGe_2 ($R - Pr, Nd$), крім сплаву складу $Nd_{0,16}Lu_{0,18}Ge_{0,66}$, неодноразово та містять фази СТ $\alpha-ThSi_2$ та СТ $ZrSi_2$. Сплави перерізів $SmGe_2-R'Ge_2$ ($R' - Gd, Tb$) містять одну фазу – СТ $\alpha-ThSi_2$. Визначено існування тернарних фаз $Sm_{1-x}R'_xGe_2$ (СТ $TbGe_2$), де $R' - Ho, Er, Tm$. Полікристалічні зразки складу $Pr_{0,22}Lu_{0,12}Ge_{0,66}$, $Nd_{0,22}Lu_{0,12}Ge_{0,66}$, $Nd_{0,19}Lu_{0,15}Ge_{0,66}$ та $Sm_{0,16}Ho_{0,18}Ge_{0,66}$ досліджено методом рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії.

Ключові слова: рідкісноземельний метал, рентгенівський фазовий аналіз, рентгеноструктурний аналіз, рентгенівська енергодисперсійна спектроскопія, фазові рівноваги, кристалічна структура, структурний тип.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.064>

1. Вступ

Потрійні системи $R-R'-Ge$ та окремі квазібінарні перерізи $RGe_2-R'Ge_2$, де R та R' різні рідкісноземельні метали (РЗМ) церієвої або ітрієвої підгруп досліджують систематично [1–18]. Дослідження таких систем дає змогу простежити вплив певних чинників: розмірного, електронної концентрації, хімічної природи, електро-негативності на характер взаємодії компонентів, структуру сполук і властивості сплавів, що є корисним для пошуку та розробки нових матеріалів на їх основі. Між ізоструктурними бінарними германідами утворюються неперервні ряди твердих розчинів (НРТР), відсутність ізоструктурності спричиняє утворення обмежених твердих розчинів заміщення різної протяжності, посилення кристалохімічних відмінностей між компонентами приводить до утворення тернарних сполук [2, 3].

У потрійних системах $R-R'-Ge$ на перерізах $SmGe_2-DyGe_2$, $SmGe_2-LuGe_2$ та $\{Gd, Dy\}Ge_2-LuGe_2$ виявлено існування тернарних сполук $Sm_2Dy_2Ge_7$ структурний тип (СТ) Nd_4Ge_7 [9, 10, 11], $Sm_{0,625}Lu_{0,375}Ge_{1,85}$ [12] і $Sm_{1-x}Lu_xGe_{1,85}$ (СТ $DyGe_{1,85}$) [13, 14], $Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$ (СТ $DyGe_{1,85}$) [15–17], $Dy_{0,6}Lu_{0,4}Ge_2$ (СТ $DyGe_{1,85}$) [18]. Тернарні сполуки, що утворюються на цих перерізах, кристалізуються у структурних типах бінарних дигерманідів РЗМ.

Мета нашої праці – дослідити можливість утворення тернарних фаз, ізоструктурних до $Sm_{1-x}Lu_xGe_{1,85}$ (СТ $DyGe_{1,85}$), на перерізах RGe_2-LuGe_2 ($R - Pr, Nd$) та $SmGe_2-R'Ge_2$ ($R' - Gd, Tb, Ho, Er, Tm$) за температури 870 К.

2. Матеріали та методика експерименту

Зразки для дослідження масою 0,7–1,0 г виготовляли методом електродугового сплавлення шихти з компактних металів високої чистоти (вміст основного компонента > 99,7 мас. %). Шихту плавили в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері аргону (99,998 об. % Ar), додатково очищеного за допомогою Ti-гетера, під тиском $1,0 \times 10^5$ Па. Втрати під час сплавлення не перевищували 1 мас. % від маси шихти. Сплави запаювали в кварцові ампули та відпалювали за температури 600 °С упродовж 720 год. Відпалені сплави гартували у холодній воді без попереднього розбивання ампул.

Фазовий аналіз зразків виконували за дифрактограмами, одержаними на дифрактометрі ДРОН-4,0 (FeK α -випромінювання; інтервал сканування – 30–90° 2 θ ; крок сканування – 0,05° 2 θ ; час сканування у точці – 3–5 с). Зразки наносили у вигляді пасти з розтертого в індиферентному маслі порошку сплаву на поверхню кварцової кювети. Отримані експериментально дифрактограми порівнювали з теоретично розрахованими дифрактограмами чистих компонентів, відомих бінарних і тернарних сполук (програма PowderCell [19]), та уточнювали параметри елементарних комірок виявлених фаз (програма WinCSD [20]). Повнопрофільне уточнення кристалічної структури сполуки виконували методом Рітвельда, використовуючи програму FullProf [21]. Хімічний склад фаз у синтезованих зразках контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом-мікроаналізатором РЭММА-102-02 (прискорювальна напруга 20 кВ, K- та L-лінії спектра, режим пружно відбитих електронів, збільшення 400, глибина проникнення електронів – до 3 мкм).

3. Результати досліджень та їх обговорення

Для дослідження перерізів RGe_2 – $LuGe_2$ (R – Pr, Nd) та $SmGe_2$ – $R'Ge_2$ (R' – Gd, Tb, Ho, Er, Tm) синтезовано двадцять п'ять трикомпонентних сплавів. Хімічний склад шихти сплавів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад (ат. частки) сплавів на перерізах RGe_2 – $LuGe_2$ (R – Pr, Nd) та $SmGe_2$ – $R'Ge_2$ (R' – Gd, Tb, Ho, Er, Tm)

Table 1

Chemical composition (at. part) of alloys on the sections RGe_2 – $LuGe_2$ (R – Pr, Nd) and $SmGe_2$ – $R'Ge_2$ (R' – Gd, Tb, Ho, Er, Tm)

Хімічний склад (ат. частки)								
$PrGe_2$ – $LuGe_2$			$SmGe_2$ – $TbGe_2$			$SmGe_2$ – $ErGe_2$		
Pr	Lu	Ge	Sm	Tb	Ge	Sm	Er	Ge
0,22	0,12	0,66	0,22	0,12	0,66	0,22	0,12	0,66
0,16	0,18	0,66	0,19	0,15	0,66	0,19	0,15	0,66
$NdGe_2$ – $LuGe_2$			0,16	0,18	0,66	0,16	0,18	0,66
Nd	Lu	Ge	0,13	0,21	0,66	0,13	0,21	0,66
0,22	0,12	0,66	$SmGe_2$ – $HoGe_2$			$SmGe_2$ – $TmGe_2$		
0,19	0,15	0,66	Sm	Ho	Ge	Sm	Tm	Ge
0,16	0,18	0,66	0,22	0,12	0,66	0,22	0,12	0,66
$SmGe_2$ – $GdGe_2$			0,19	0,15	0,66	0,19	0,15	0,66
Sm	Gd	Ge	0,16	0,18	0,66	0,16	0,18	0,66
0,22	0,12	0,66	0,13	0,21	0,66	0,13	0,21	0,66
0,19	0,15	0,66						
0,16	0,18	0,66						
0,13	0,21	0,66						

Для синтезованих зразків перерізів RGe_2-LuGe_2 ($R - Pr, Nd$) та $SmGe_2-R'Ge_2$ ($R' - Gd, Tb, Ho, Er, Tm$) отримано дифрактограми, на основі яких виконано рентгенівський фазовий аналіз (рис. 1, 2, відповідно). Фазовий склад сплавів перерізів RGe_2-LuGe_2 ($R - Pr, Nd$) та $SmGe_2-R'Ge_2$ ($R' - Gd, Tb, Ho, Er, Tm$) та параметри елементарних комірок індивідуальних фаз наведено в табл. 2, 3.

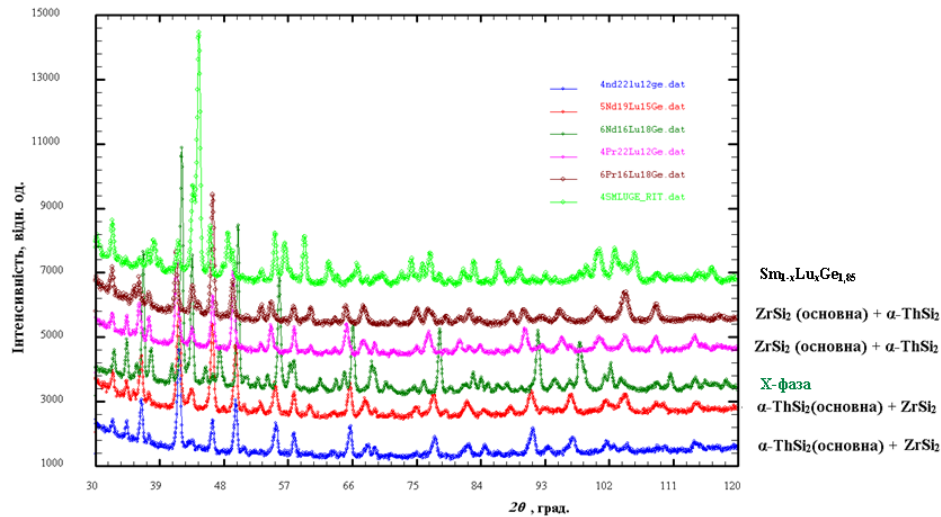


Рис. 1. Спостережувані дифрактограми сплавів складу $R_{1-x}Lu_xGe_2$ перерізів RGe_2-LuGe_2 ($R - Pr, Nd$) при 870 К

Fig. 1. Observed X-ray powder diffraction patterns for composition of alloys $R_{1-x}Lu_xGe_2$ on the section RGe_2-LuGe_2 ($R - Pr, Nd$) at 870 K

Таблиця 2

Фазовий склад сплавів перерізів RGe_2-LuGe_2 ($R - Pr, Nd$) при 870 К і параметри елементарних комірок індивідуальних фаз

Table 2

Phase composition of alloys on the sections RGe_2-LuGe_2 ($R - Pr, Nd$) at 870 K and parameters of the unit cells of individual phases

№	Сплав	Фазовий склад		Параметри елементарної комірки, нм			$V, \text{нм}^3$
		Фаза	СТ	a	b	c	
1	$Pr_{0,22}Lu_{0,12}Ge_{0,66}$	$(Pr,Lu)Ge_2$	$\alpha-ThSi_2$	0,4208(3)	—	1,3905(1)	0,2462
			$ZrSi_2$ (основна)	0,3970(7)	1,559(1)	0,3844(5)	0,238
2	$Pr_{0,16}Lu_{0,18}Ge_{0,66}$	$(Pr,Lu)Ge_2$	$\alpha-ThSi_2$	0,4203(3)	—	1,3919(9)	0,2459
			$ZrSi_2$ (основна)	0,3985(7)	1,559(1)	0,3861(5)	0,2398
3	$Nd_{0,22}Lu_{0,12}Ge_{0,66}$	$(Nd,Lu)Ge_2$	$\alpha-ThSi_2$ (основна)	0,4174(3)	—	1,3803(2)	0,2404
			$ZrSi_2$	0,3978(7)	1,553(3)	0,3860(1)	0,2385
4	$Nd_{0,19}Lu_{0,15}Ge_{0,66}$	$(Nd,Lu)Ge_2$	$\alpha-ThSi_2$ (основна)	0,4169(2)	—	1,3807(7)	0,2400
			$ZrSi_2$	0,3982(5)	1,558(2)	0,3867(6)	0,2399
5	$Nd_{0,16}Lu_{0,18}Ge_{0,66}$	невідомо фаза		—	—	—	—

Таблиця 3

Фазовий склад сплавів перерізів $\text{SmGe}_2\text{-}R'\text{Ge}_2$ (R' – Gd, Tb, Ho, Er, Tm)
при 870 К і параметри елементарних комірок індивідуальних фаз

Table 3

Phase composition of alloys on the sections $\text{SmGe}_2\text{-}R'\text{Ge}_2$ (R' – Gd, Tb, Ho, Er, Tm) at 870 K
and parameters of the unit cells of individual phases

№	Сплав	Фазовий склад		Параметри елементарної комірки, нм			V, нм ³
		Фаза	СТ	a	b	c	
1	$\text{Sm}_{0,22}\text{Gd}_{0,12}\text{Ge}_{0,66}$	(Sm,Gd)Ge ₂	$\alpha\text{-ThSi}_2$	0,4205(2)	–	1,386(2)	0,2451
2	$\text{Sm}_{0,19}\text{Gd}_{0,15}\text{Ge}_{0,66}$	(Sm,Gd)Ge ₂	$\alpha\text{-ThSi}_2$	0,4195(6)	–	1,385(3)	0,2437
3	$\text{Sm}_{0,16}\text{Gd}_{0,18}\text{Ge}_{0,66}$	(Sm,Gd)Ge ₂	$\alpha\text{-ThSi}_2$	0,4190(5)	–	1,3740(2)	0,2412
4	$\text{Sm}_{0,13}\text{Gd}_{0,21}\text{Ge}_{0,66}$	(Sm,Gd)Ge ₂	$\alpha\text{-ThSi}_2$	0,4169(3)	–	1,3796(8)	0,2399
5	$\text{Sm}_{0,22}\text{Tb}_{0,12}\text{Ge}_{0,66}$	(Sm,Tb)Ge ₂	$\alpha\text{-ThSi}_2$	0,4219(6)	–	1,378(2)	0,2453
6	$\text{Sm}_{0,19}\text{Tb}_{0,15}\text{Ge}_{0,66}$	(Sm,Tb)Ge ₂	$\alpha\text{-ThSi}_2$	0,4199(5)	–	1,377(3)	0,2428
7	$\text{Sm}_{0,16}\text{Tb}_{0,18}\text{Ge}_{0,66}$	(Sm,Tb)Ge ₂	$\alpha\text{-ThSi}_2$	0,4195(7)	–	1,404(4)	0,2471
8	$\text{Sm}_{0,13}\text{Tb}_{0,21}\text{Ge}_{0,66}$	(Sm,Tb)Ge ₂	$\alpha\text{-ThSi}_2$	0,4156(6)	–	1,372(2)	0,2370
9	$\text{Sm}_{0,22}\text{Ho}_{0,12}\text{Ge}_{0,66}$	SmGe ₂	$\alpha\text{-ThSi}_2$	0,4127(1)	–	1,3920(4)	0,2372(1)
		$\text{Sm}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Ge}_2$	TbGe ₂	0,400(2)	2,896(5)	0,3901(6)	0,4519
10	$\text{Sm}_{0,19}\text{Ho}_{0,15}\text{Ge}_{0,66}$	$\text{Sm}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Ge}_2$	TbGe ₂	0,4018(2)	2,896(4)	0,3920(1)	0,4561
11	$\text{Sm}_{0,16}\text{Ho}_{0,18}\text{Ge}_{0,66}$	$\text{Sm}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Ge}_2$	TbGe ₂	0,4001(2)	2,887(4)	0,3898(9)	0,4502
12	$\text{Sm}_{0,13}\text{Ho}_{0,21}\text{Ge}_{0,66}$	$\text{Sm}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Ge}_2$	TbGe ₂	0,4010(1)	2,905(9)	0,3900(1)	0,4534
13	$\text{Sm}_{0,22}\text{Er}_{0,12}\text{Ge}_{0,66}$	$\text{Sm}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ge}_2$	TbGe ₂	0,4013(5)	2,908(4)	0,3903(5)	0,4555
14	$\text{Sm}_{0,19}\text{Er}_{0,15}\text{Ge}_{0,66}$	$\text{Sm}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ge}_2$	TbGe ₂	0,4010(1)	2,897(5)	0,3901(6)	0,4531
15	$\text{Sm}_{0,16}\text{Er}_{0,18}\text{Ge}_{0,66}$	$\text{Sm}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ge}_2$	TbGe ₂	0,4017(5)	2,898(3)	0,3899(5)	0,4521
16	$\text{Sm}_{0,13}\text{Er}_{0,21}\text{Ge}_{0,66}$	$\text{Sm}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ge}_2$	TbGe ₂	0,3998(7)	2,908(7)	0,3870(1)	0,4519
17	$\text{Sm}_{0,22}\text{Tm}_{0,12}\text{Ge}_{0,66}$	$\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Ge}_2$	TbGe ₂	0,4004(5)	2,895(4)	0,3898(5)	0,4518
18	$\text{Sm}_{0,19}\text{Tm}_{0,15}\text{Ge}_{0,66}$	$\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Ge}_2$	TbGe ₂	0,3990(6)	2,901(5)	0,3892(1)	0,4505
19	$\text{Sm}_{0,16}\text{Tm}_{0,18}\text{Ge}_{0,66}$	$\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Ge}_2$	TbGe ₂	0,3998(7)	2,908(7)	0,3870(1)	0,4499
20	$\text{Sm}_{0,13}\text{Tm}_{0,21}\text{Ge}_{0,66}$	$\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Ge}_2$	TbGe ₂	0,3996(5)	2,8947(6)	0,3898(7)	0,4509

Результати рентгенівського фазового аналізу сплавів $R\text{Ge}_2\text{-LuGe}_2$ (R – Pr, Nd) засвідчують, що вони неодноразові й містять фази СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$ та СТ ZrSi_2 , а отже, є з двофазної області між дигерманідами празеодиму та неодиму (СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$) і LuGe_2 (СТ ZrSi_2). Дифрактограма сплаву $\text{Nd}_{0,16}\text{Lu}_{0,18}\text{Ge}_{0,66}$ відрізняється від інших дифрактограм і містить відбиття невідомої фази.

Сплави перерізів $\text{SmGe}_2\text{-}R'\text{Ge}_2$ (R' – Gd, Tb) містять одну фазу – $\alpha\text{-ThSi}_2$ та незначну кількість германію, очевидно, вони є з області гомогенності твердих розчинів заміщення на основі бінарних дигерманідів самарію, гадолінію і тербію (СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$). На перерізах $\text{SmGe}_2\text{-}R'\text{Ge}_2$ (R' – Ho, Er, Tm) утворюються тернарні фази $\text{Sm}_{1-x}R'_x\text{Ge}_2$ зі структурою типу TbGe_2 , які мають незначні області гомогенності, як і фаза $\text{Sm}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ge}_{1,85}$. Відбувається стабілізація структурного типу TbGe_2 , який нехарактерний для бінарних дигерманідів Sm, Ho, Er і Tm у потрійній фазі.

Для уточнення кристалічної структури фаз сплавів $R_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ge}_2$ та $R_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_2$ методом порошку використано дифрактограми з найбільшим вмістом основної фази, а саме зразки складів $\text{Nd}_{0,22}\text{Lu}_{0,12}\text{Ge}_{0,66}$ та $\text{Sm}_{0,16}\text{Ho}_{0,18}\text{Ge}_{0,66}$. Дифрактограми уточнено за допомогою програми FullProf. Теоретичний, експериментальний та різницю між експериментальним і теоретичним профілями дифрактограм зразків $\text{Nd}_{0,22}\text{Lu}_{0,12}\text{Ge}_{0,66}$ та $\text{Sm}_{0,16}\text{Ho}_{0,18}\text{Ge}_{0,66}$ наведено на рис. 3, а, б, відповідно. Результати уточнення підтверджують належність фази $\text{Nd}_{0,22}\text{Lu}_{0,12}\text{Ge}_{0,66}$ до структурного типу $\alpha\text{-ThSi}_2$ (всі

параметри уточнено до $R_P = 0,0687$, $R_{wp} = 0,0846$ та $R_{Bragg} = 0,0724$), а фази $\text{Sm}_{0,16}\text{Ho}_{0,18}\text{Ge}_{0,66}$ – до структурного типу TbGe_2 (всі параметри уточнено до $R_P = 0,0571$, $R_{wp} = 0,0742$ та $R_{Bragg} = 0,0717$).

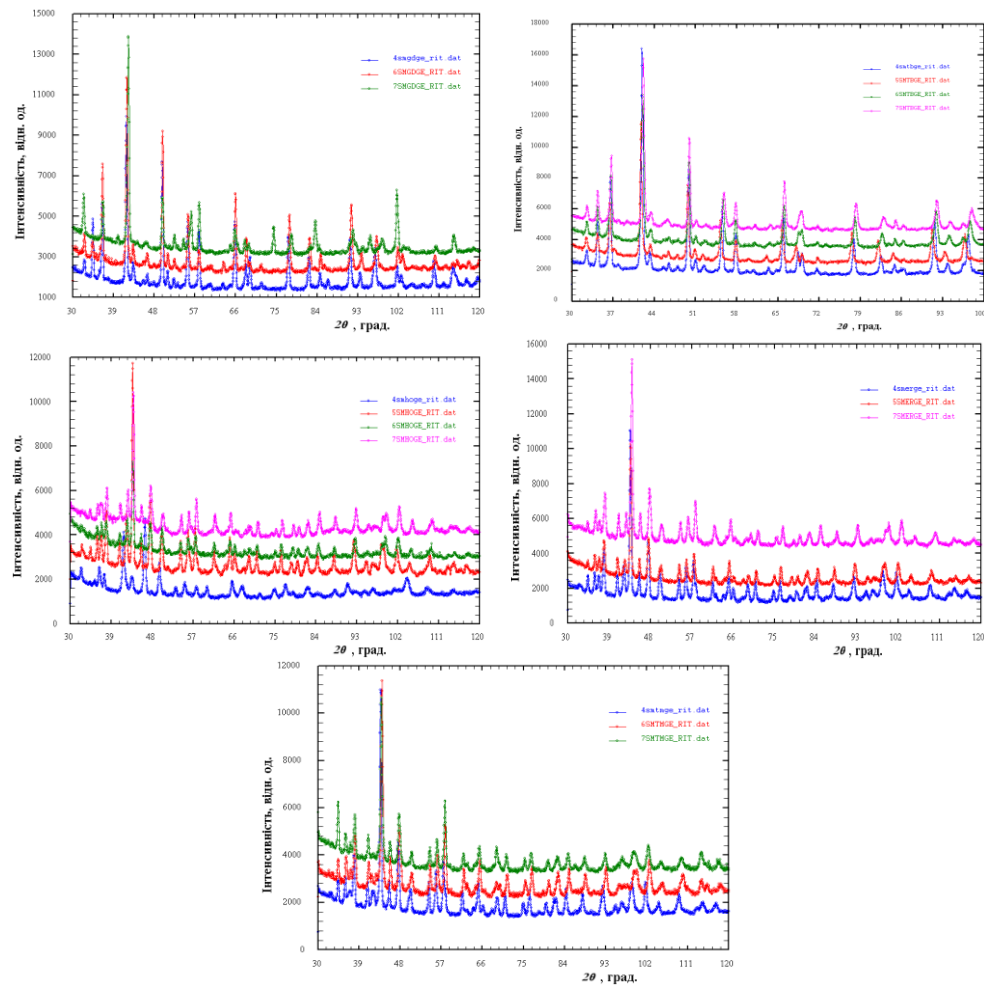


Рис. 2. Спостережувані дифрактограми сплавів складу $R_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_2$ перерізів $\text{SmGe}-R'\text{Ge}_2$ (R' – Gd, Tb, Ho, Er, Tm) при 870 K

Fig. 2. Observed X-ray powder diffraction patterns for composition of alloys $R_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_2$ on the section $\text{SmGe}-R'\text{Ge}_2$ (R' – Gd, Tb, Ho, Er, Tm) at 870 K

Результати фазового аналізу узгоджуються з даними рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії зразків $\text{Pr}_{0,22}\text{Lu}_{0,12}\text{Ge}_{0,66}$, $\text{Nd}_{0,19}\text{Lu}_{0,15}\text{Ge}_{0,66}$, $\text{Nd}_{0,22}\text{Lu}_{0,12}\text{Ge}_{0,66}$, $\text{Sm}_{0,16}\text{Ho}_{0,18}\text{Ge}_{0,66}$. Мікрофотографії структури поверхні шліфів та хімічний аналіз фаз зразків $\text{Pr}_{0,22}\text{Lu}_{0,12}\text{Ge}_{0,66}$, $\text{Nd}_{0,19}\text{Lu}_{0,15}\text{Ge}_{0,66}$, $\text{Nd}_{0,22}\text{Lu}_{0,12}\text{Ge}_{0,66}$, $\text{Sm}_{0,16}\text{Ho}_{0,18}\text{Ge}_{0,66}$ показано на рис. 4.

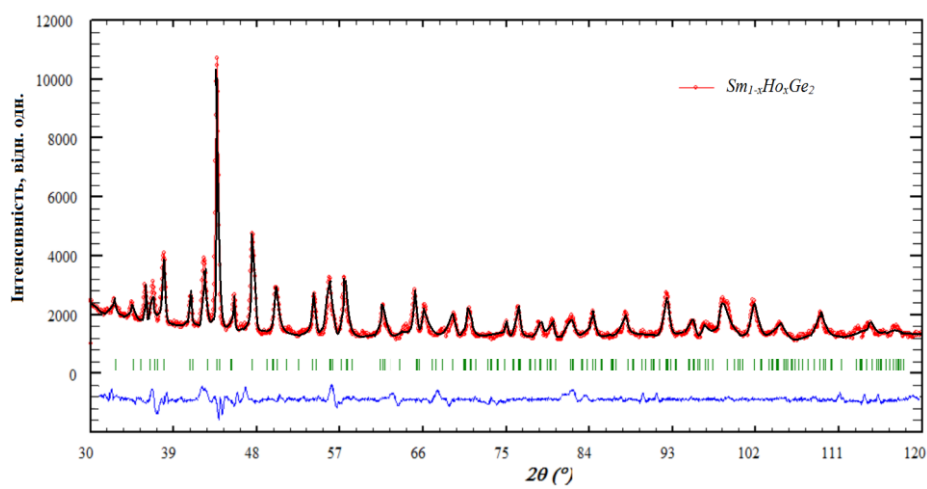
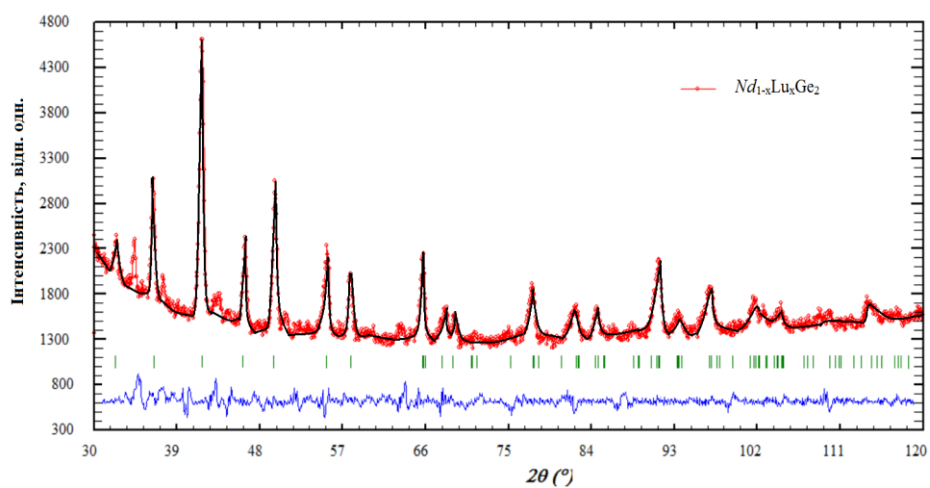


Рис. 3. Розрахований, експериментальний та різницевий профілі дифрактограми зразків складу $Nd_{0,22}Lu_{0,12}Ge_{0,66}$ (*a*) та $Sm_{0,16}Ho_{0,18}Ge_{0,66}$ (*б*)

Fig. 3. Calculated, experimental and differential profiles of diffraction patterns of samples with compositions $Nd_{0,22}Lu_{0,12}Ge_{0,66}$ (*a*) $Sm_{0,16}Ho_{0,18}Ge_{0,66}$ (*b*)

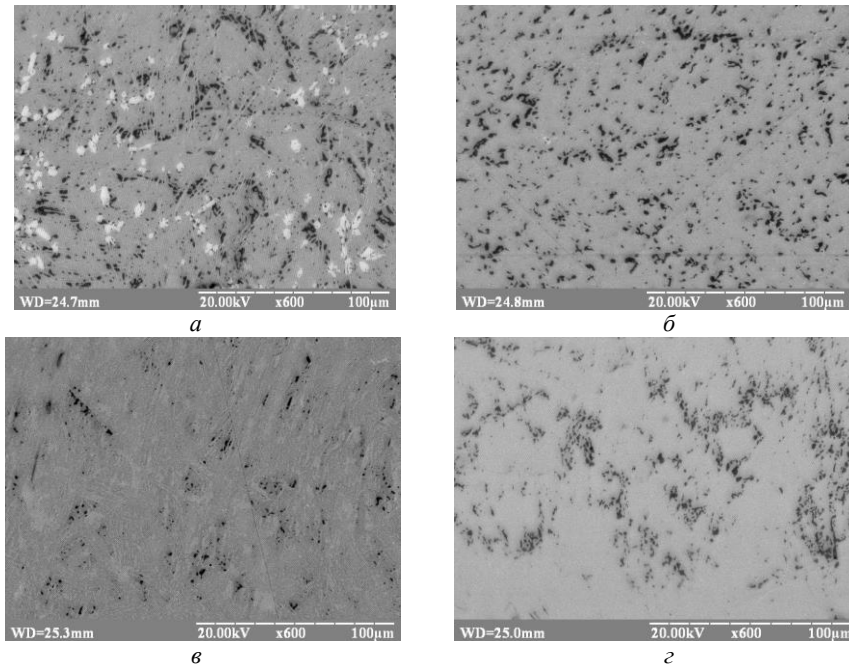


Рис. 4. Мікрофотографії структури поверхні шліфів зразків:

a – $\text{Pr}_{0,22}\text{Lu}_{0,12}\text{Ge}_{0,66}$ (світла фаза – $\text{Pr}_{0,25}\text{Lu}_{0,11}\text{Ge}_{0,64}$; світло-сіра – $\text{Pr}_{0,10}\text{Lu}_{0,25}\text{Ge}_{0,64}$; темна – $\text{Pr}_{0,06}\text{Lu}_{0,03}\text{Ge}_{0,91}$);

б – $\text{Nd}_{0,19}\text{Lu}_{0,15}\text{Ge}_{0,66}$ (світла фаза – $\text{Nd}_{0,25}\text{Lu}_{0,11}\text{Ge}_{0,64}$; темна фаза – $\text{Nd}_{0,06}\text{Lu}_{0,2}\text{Ge}_{0,92}$);

в – $\text{Nd}_{0,22}\text{Lu}_{0,12}\text{Ge}_{0,66}$ (світло-сіра фаза – $\text{Nd}_{0,07}\text{Lu}_{0,29}\text{Ge}_{0,64}$; темна фаза – $\text{Nd}_{0,17}\text{Lu}_{0,18}\text{Ge}_{0,64}$);

г – $\text{Sm}_{0,16}\text{Ho}_{0,18}\text{Ge}_{0,66}$ (сіра фаза – $\text{Sm}_{0,16}\text{Ho}_{0,18}\text{Ge}_{0,66}$; темна фаза – $\text{Sm}_{0,076}\text{Ho}_{0,083}\text{Ge}_{0,85}$)

Fig. 3. Microphotographs of the grinding surface structure of alloys:

a – $\text{Pr}_{0,22}\text{Lu}_{0,12}\text{Ge}_{0,66}$ (light phase – $\text{Pr}_{0,25}\text{Lu}_{0,11}\text{Ge}_{0,64}$; light-grey phase – $\text{Pr}_{0,10}\text{Lu}_{0,25}\text{Ge}_{0,64}$; dark phase – $\text{Pr}_{0,06}\text{Lu}_{0,03}\text{Ge}_{0,91}$);

б – $\text{Nd}_{0,19}\text{Lu}_{0,15}\text{Ge}_{0,66}$ (light phase – $\text{Nd}_{0,25}\text{Lu}_{0,11}\text{Ge}_{0,64}$; dark phase – $\text{Nd}_{0,06}\text{Lu}_{0,2}\text{Ge}_{0,92}$);

в – $\text{Nd}_{0,22}\text{Lu}_{0,12}\text{Ge}_{0,66}$ (light-grey phase – $\text{Nd}_{0,07}\text{Lu}_{0,29}\text{Ge}_{0,64}$; dark phase – $\text{Nd}_{0,17}\text{Lu}_{0,18}\text{Ge}_{0,64}$);

г – $\text{Sm}_{0,16}\text{Ho}_{0,18}\text{Ge}_{0,66}$ (grey phase – $\text{Sm}_{0,16}\text{Ho}_{0,18}\text{Ge}_{0,66}$; dark phase – $\text{Sm}_{0,076}\text{Ho}_{0,083}\text{Ge}_{0,85}$)

4. Висновки

Порівняльний аналіз досліджених потрійних систем $R\text{-Lu-Ge}$ (R – рідкісноземельний метал церієвої підгрупи) та $\text{Sm-}R'\text{-Ge}$ (R' – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи) засвідчує, що між ізоструктурними дигерманідами РЗМ утворюються НРТР (перерізи $\text{SmGe}_2\text{-}R'\text{Ge}_2$, де $R' = \text{Gd, Tb}$), відсутність ізоструктурності спричиняє утворення обмежених твердих розчинів заміщення (перерізи $R\text{Ge}_2\text{-LuGe}_2$, де $R = \text{Ce, Pr, Nd}$). Посилення кристалохімічних відмінностей між компонентами приводить до утворення тернарних фаз у системах $\{\text{Sm, Gd, Dy}\}\text{-Lu-Ge}$ та $\text{Sm-}\{\text{Ho, Er, Tm}\}\text{-Ge}$. Тернарні фази, які утворюються в цих системах, є переважно фазами постійного складу та кристалізуються у структурних типах бінарних германідів РЗМ: $\text{Sm}_2\text{Dy}_2\text{Ge}_7$ (СТ Nd_4Ge_7), $\text{Sm}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ge}_{1,85}$, $\text{Gd}_{0,47}\text{Lu}_{0,53}\text{Ge}_{1,85}$ і $\text{Dy}_{0,6}\text{Lu}_{0,4}\text{Ge}_2$ (СТ $\text{DyGe}_{1,85}$), $\text{Sm}_{1-x}R'_x\text{Ge}_{1,85}$, $R' = \text{Ho, Er, Tm}$, (СТ TbGe_2). Якщо комбінувати співвідношення кількостей атомів R -більшого розміру та атомів R' -меншого розміру так, щоб їхній усереднений атомний радіус був у межах допустимих для реалізації певного структурного типу бінарних сполук, то можна передбачити імовірні склади нових тернарних германідів у недосліджених системах $R\text{-}R'\text{-Ge}$.

1. *Shpyrka Z. M.* Phase equilibria, crystal structure and physical properties of compounds in the ternary systems {Y, La, Gd, Lu}–Ce–Ge та {Y, Ce, Nd, Dy}–Sc–Ge: Avtoref. dis. cand. khim. nauk. Lviv, 1990. 17 p. (in Russian).
2. *Bodak O. I., Shpyrka Z. M., Mokra I. R.* Peculiarities of the interaction of the components in the systems of two rare earth metals and germanium // *J. Alloys Comp.* 1997. Vol. 247. P. 217–222.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02589-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02589-3)
3. *Voloshyn I. M., Shpyrka Z. M.* The solid solution in the ternary system of two rare earth and germanium // *Coll. Abst. V Vseukr. konf. young Scient. and students "Physics and chemistry of solid state: status, achievements and perspectives"*. Lutsk, 2018. – P. 10–11 (in Ukrainian).
4. *Shpyrka Z. M., Bodak O. I.* System Ce–Lu–Ge // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 1994. Iss. 33. P. 60–63 (in Ukrainian).
5. *Shpyrka Z., Drab L.* The investigation of the solid solutions DyGe₂–RGe₂, R – Y, Gd, Tb, Ho, Er, Tm and Lu at 600°C // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2008. Iss. 49. P. 98–102 (in Ukrainian).
6. *Shpyrka Z. M.* Structural features of ternary germanides on the sections RGe₂–R'Ge₂ // *Coll. Abst. XVIII Ukr. Conf. Neogran. Khim. Kharkiv*, 2011. P. 210 (in Ukrainian).
7. *Melnyk T., Shpyrka Z.* The investigation of the solid Gd–Tm–Ge system at 870 K // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2011. Iss. 52. P. 3–13. 11 (in Ukrainian).
8. *Vorotnyak V., Shpyrka Z., German N.* The quasibinary sections GdGe₂–HoGe₂ at 870 K // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2013. Iss. 54. P. 45–51 (in Ukrainian).
9. *Shpyrka Z., Roshak S., Pavlyuk V.* Phase equilibria in the quasibinary system SmGe₂–DyGe₂ // *XX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Lviv*, 2015. P. 113.
10. *Shpyrka Z. M., Pavlyuk V. V.* The system Dy–Sm–Ge at 873 K // *Coll. Abst. XX Ukr. Conf. Neogran. Khim. Dnipro*, 2018. P. 106 (in Ukrainian).
11. *Shpyrka Z., K. Kluziak, B. Rożdżyńska-Kielbik, A. Stetskiv, V. Pavlyuk* The isothermal section of the phase diagram of Sm–Dy–Ge ternary system at 873 K // *J. Phase Equilib. Diff.* 2018. Vol. 39(6). P. 750–765. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-018-0665-9>
12. *Shpyrka Z. M., Bodak O. I., Mokra I. R., Pecharskij V. K.* Crystal structure of the Sm_{0.625}Lu_{0.375}Ge_{1.85} // *Coll. Abs. VI Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd. Lviv*, 1995. P. 94.
13. *Kravchuk O., Shpyrka Z., Pavlyuk V.* Section SmGe₂–LuGe₂ // *Coll. Abstr. XVI conf. "Lviv Chemical Readings–2017"*. Lviv, 2017. P. H37 (in Ukrainian).
14. *Kravchuk O., Shpyrka Z., German N., Pavlyuk V.* The investigation of the quasibinary cross section SmGe₂–LuGe₂ // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Iss. 59. P. 83–89 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.083>
15. *Shpyrka Z., German N.* Phase equilibria in the quasibinary sections GdGe₂–RGe₂ (R = Ho, Lu) // *Coll. Abst. XVIII Internat. Sem. Phys. and Chem. of Solids. Lviv*, 2012. P. 54.
16. *Shpyrka Z., German N., Pavlyuk V.* The investigation of the GdGe₂–LuGe₂ system at 870 K // *Visnyk Lviv University, Ser. Khim.* 2014. 55. Pt.1. P. 37–46 (in Ukrainian).
17. *Shpyrka Z., Pavlyuk V., Rozdzyńska-Kielbik B.* Crystal structure of new ternary Gd_{0.47}Lu_{0.53}Ge_{1.85} compound // *Coll. Abst. XII Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd. Lviv*, 2013. P.115.

18. *Shpyrka Z. M., Pavlyuk V. V., Berezuk D. O., Starodub P. K.* Crystal structure of the compound $Dy_{0.6}Lu_{0.4}Ge_2$ // Coll. Abstr. XII conf. "Lviv Chemical Readings–2009", Lviv, 2009. P. H58 (in Ukrainian).
19. *Kraus W., Nolze G.* PowderCell for Windows. Berlin, 1999.
20. *Akselrud L. G., Zavalij P. Yu., Gryn Yu. N.* et al. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // Mater. Sci. Forum. 1993. Vol. 133–136. P. 335–340.
21. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) // Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.

X-RAY INVESTIGATION OF ALLOYS ON THE CROSS SECTIONS RGe_2 – $LuGe_2$ (R – Pr, Nd) AND $SmGe_2$ – $R'Ge_2$ (R' – Gd, Tb, Ho, Er, Tm)

Z. Shpyrka*, Yu. Cheh, O. Yuziv, N. German, V. Pavlyuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
z.shpyrka@gmail.com*

The experimental data on ternary R – R' –Ge systems, where R and R' – rare earth metals of cerium or yttrium subgroups, are available in the literature. The investigations were mainly devoted to the sections between digermanides RGe_2 – $R'Ge_2$.

Alloys of the quasi-binary section RGe_2 – $LuGe_2$ (R – Pr, Nd) and $SmGe_2$ – $R'Ge_2$ (R' – Gd, Tb, Ho, Er, Tm) annealed at 870 K were investigated by means of X-ray phase and structural analyses, and energy-dispersive X-ray spectroscopy.

The alloys for the investigation were synthesized by arc melting of pure metals (purity of the elements higher than 99.9 wt. %) in an arc furnace under argon atmosphere. The alloys were annealed at 870 K in evacuated quartz tubes for 720 h, and subsequently quenched in ice water, and examined by powder X-ray diffraction (DRON-4.07 diffractometer, Fe $K\alpha$ -radiation). The crystal structure of the compounds was refined by the Rietveld method using the program FullProf.

The alloys of cross sections RGe_2 – $LuGe_2$ (R – Pr, Nd) contains two phase with α - $ThSi_2$ and $ZrSi_2$ structure types. The alloy $Nd_{0.16}Lu_{0.18}Ge_{0.66}$ contain one phase. The alloys of cross sections $SmGe_2$ – $R'Ge_2$ (R' – Gd, Tb) contain only one phase with α - $ThSi_2$ structure type. Isostructure ternary phases with the composition $Sm_{1-x}R'_xGe_2$ (structure type $TbGe_2$), R' – Ho, Er, Tm are formed.

The polycrystalline samples $Pr_{0.22}Lu_{0.12}Ge_{0.66}$, $Nd_{0.22}Lu_{0.12}Ge_{0.66}$, $Nd_{0.19}Lu_{0.15}Ge_{0.66}$ and $Sm_{0.16}Ho_{0.18}Ge_{0.66}$ were investigated by X-ray energy spherical spectroscopy.

Keywords: rare-earth metal, X-ray phase analysis, X-ray structure analysis, energy dispersive X-ray spectroscopy, phase equilibria, crystal structure, structure type.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2018
Прийнята до друку 23.01.2019