

УДК 546:548.281.289.664

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Dy–Ge–Si ПРИ 600 °С

З. Шпирка*, О. Пуравець, Н. Герман, Р. Гладішевський

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: zinoviya.shpyrka@lnu.edu.ua*

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та рентгенівського енергодисперсійного спектрального аналізу досліджено взаємодію компонентів у системі Dy–Ge–Si за температури 600 °С.

Визначено існування неперервних рядів твердих розчинів між ізоструктурними бінарними германідами і силіцидами $Dy_5Si_{3-x}Ge_x$ (структурний тип Mn_5Si_3), $Dy_5Ge_{4-x}Si_x$ (Sm_5Ge_4), $DyGe_{1-x}Si_x$ (CrB) і $DyGe_{1,5-x}Si_x$ (AlB₂). На основі бінарного силіциду $DySi_{1,67}$ (α -GdSi₂) утворюється обмежений твердий розчин заміщення: розчинність Ge в $DySi_{1,67}$ становить 0,20 ат. частки. Розчинність Si в $Dy_{11}Ge_{10}$ є незначною (~0,07 ат. частки).

У системі утворюється тернарна сполука $DyGeSi_{0,75}$ (уточнений склад $DyGe_{1,02(2)}Si_{0,73(2)}$, структурний тип α -ThSi₂, символ Пірсона $tI12$, просторова група $I4_1/amd$, $a = 4,052(3)$, $c = 13,6207(10)$ Å, $V = 221,78(3)$ Å³, $R_B = 0,1011$, $R_P = 0,0318$, $R_{wp} = 0,0437$).

Ключові слова: рідкісноземельний метал, германід, силіцид, діаграма стану, тверді розчини, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.029>

1. Вступ

Дослідження взаємодії компонентів у подвійних, потрійних та багатокомпонентних системах, визначення кристалічної структури фаз, вивчення їхніх хімічних і фізичних властивостей дає можливість науковцям проводити цілеспрямований пошук нових інтерметалічних сполук і сплавів з необхідними характеристиками. Саме визначення фазових рівноваг у системі Dy–Ge–Si є частиною систематичного вивчення взаємодії компонентів у потрійних системах R–Ge–Si, де R = La, Ce, Pr, Sm, Y, Gd, Er і Tm.

Серед потрійних систем R–Ge–Si ізотермічні перерізи діаграм фазових рівноваг у повному концентраційному інтервалі побудовано для систем Y–Ge–Si [1], La–Ge–Si [2, 3], Pr–Ge–Si [4], Gd–Ge–Si [4–6] при 600 °С. Для систем R–Ge–Si, де R = Ce, Sm, Er і Tm, фазові рівноваги при 600 °С досліджено в обмеженому концентраційному інтервалі [7–12]. Між ізоструктурними силіцидами і германідами утворюються неперервні ряди твердих розчинів (НРТР). У потрійних системах {La, Ce, Pr, Sm, Gd}–Ge–Si на ізоконцентрації 0,333 ат. частки R утворюються неперервні ряди твердих розчинів на основі дигерманідів та дисиліцидів. Вони мають досить широкі області гомогенності (до 0,04 ат. частки R), які відповідають областям гомогенності бінарних сполук. В області НРТР $RGe_{2-x}Si_x$ відбувається поступовий концентраційний перехід між структурами типів α -GdSi₂ та α -ThSi₂, тобто

простежується перехід із ромбічної структури в тетрагональну і навпаки. В області гомогенності дигерманіду лантану і церію RGe_{2-8} також реалізується перехід $\alpha\text{-GdSi}_2 \leftrightarrow \alpha\text{-ThSi}_2$, але через двофазну область; у системах з празеодимом, самарієм і гадолінієм перехід між структурами цих двох типів відбувається неперервно – двофазної області немає.

У потрійних системах $R\text{-Ge-Si}$, де $R = Y, Er$ і Tm , утворюються тернарні сполуки. У системі $Y\text{-Ge-Si}$ [1] визначено існування двох сполук: $YGe_{0,2}Si_{1,8}$ (структурний тип $\alpha\text{-ThSi}_2$) та $YGe_{0,6}Si_{1,4}$ (структурний тип $\alpha\text{-GdSi}_2$). На перерізі 0,333 ат. частки Er у системі $Er\text{-Ge-Si}$ утворюється тернарна сполука $ErGeSi$ [9–10]. Уточнення структури методом порошку (зразок відпалений при 600 °C) засвідчило ромбічну структуру типу $\alpha\text{-GdSi}_2$ ($ErGe_{0,79}Si_{0,88}$, просторова група $Im\bar{3}m$, $a = 3,9830(6)$, $b = 3,9786(6)$, $c = 13,4808(8)$ Å), а методом монокристала (монокристал виділений із сплаву, який піддавали спеціальній термічній обробці) – тетрагональну структуру типу $\alpha\text{-ThSi}_2$ ($ErGe_{0,76}Si_{0,84}$, просторова група $I4_1/amd$, $a = 3,9710(6)$, $c = 13,451(3)$ Å). Сполука зі структурою типу $\alpha\text{-GdSi}_2$ має область гомогенності $ErGe_{1,00-0,73}Si_{0,67-0,94}$. У системі $Tm\text{-Ge-Si}$ [11, 12] утворюється твердий розчин заміщення (структурний тип AlB_2) атомів Si на атоми Ge в сполуці $TmSi_{1,67}$, який простягається вздовж ізоконцентрації $\sim 0,375$ ат. частки Tm до вмісту $Ge \sim 0,28$ ат. частки. Аналогічний твердий розчин утворюється на основі германіду Tm_2Ge_3 ($TmGe_{1,5}$). Вздовж ізоконцентрації $\sim 0,333$ ат. частки Tm , в області, багатій на Ge , існує однофазна область, яка є твердим розчином Si у сполуці $TmGe_{1,83}$.

На ізоконцентрації 0,40 ат. частки R утворюються НРТР, крім систем з Sm, Er, Tm . Варто зазначити, що за розчинності силіцію у бінарних германідах та германію у силіцидах утворюються тверді розчини з постійним сумарним вмістом силіцію і германію, тобто відбувається взаємне заміщення атомів Si та Ge .

Для подвійних систем, що обмежують досліджувану потрійну, побудовано діаграми стану у повному концентраційному інтервалі. Діаграми стану подвійних систем $Dy\text{-Ge}$ та $Dy\text{-Si}$ належать до типу діаграм з проміжними фазами та характеризуються незначною взаємною розчинністю компонентів у твердому стані. Діаграму стану системи $Dy\text{-Si}$ вперше побудовано у праці [13], де виявлено існування семи бінарних сполук: Dy_5Si_3 , Dy_5Si_4 , $DySi_{1-x}$, $DySi$, Dy_4Si_5 , $DySi_{2-x}$, $DySi_{2-y}$. Для сполук $DySi_{2-x}$ та $DySi_{2-y}$ характерний температурний поліморфізм, температури фазових переходів становлять 760 °C для $\alpha\text{-DySi}_{2-x} \leftrightarrow \beta\text{-DySi}_{2-x}$ і 540 °C – для $\alpha\text{-DySi}_{2-y} \leftrightarrow \beta\text{-DySi}_{2-y}$. Згідно з діаграмою стану у системі $Dy\text{-Ge}$ утворюється сім бінарних сполук [14]: Dy_5Ge_3 , Dy_5Ge_4 , $DyGe$, $DyGe_{1,59}$ (Dy_2Ge_3), Dy_3Ge_5 , $DyGe_{1,85}$ і $DyGe_3$. Германід Dy_5Ge_3 має область гомогенності. За температур 890 та 1300 °C відбуваються перетворення $\alpha\text{-DyGe}_{1,59} \leftrightarrow \beta\text{-DyGe}_{1,61}$ і $\beta\text{-DyGe}_{1,61} \leftrightarrow \gamma\text{-DyGe}_{1,5}$, відповідно.

У літературі є також відомості про кристалічну структуру сполук $Dy_{11}Ge_{10}$ [15], Dy_3Ge_4 [16, 17] та дефектних дигерманідів $DyGe_{1,9}$ [18] і $Dy_{11}Ge_{18}$ [19].

Компоненти силіцій та германій утворюють неперервний ряд твердих розчинів (Ge, Si) зі структурою типу алмазу.

Мета нашої статті – визначення фазових рівноваг та побудова ізотермічного перерізу діаграми стану системи $Dy\text{-Ge-Si}$ при 600 °C, що є продовженням досліджень взаємодії рідкісноземельних металів з германієм та силіцієм.

2. Матеріали та методика експерименту

Для побудови діаграми фазових рівноваг системи Dy–Ge–Si синтезовано 14 подвійних та 34 потрійні сплави. Сплави масою 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 °C впродовж 720 год у муфельній електропечі VULCAN A-550. Відпалені сплави гартували у холодній воді без попереднього розбивання ампул.

Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-4-07 з характеристичним відфільтрованим промінням Fe K α . Для розрахунку кристалографічних параметрів використовували комплекси програм FullProf і WinCSD [20, 21]. Визначення кристалічної структури фаз виконували також за допомогою програми DBWS-9807 [22]. Склад фаз контролювали за допомогою рентгеноспектрального аналізу (електронний мікроскоп-мікроаналізатор REMMA-102-02).

3. Результати досліджень та їх обговорення

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Dy–Ge–Si при 600 °C, побудований за результатами рентгенофазового і, частково, рентгеноспектрального аналізів зразків, зображено на рис. 1.

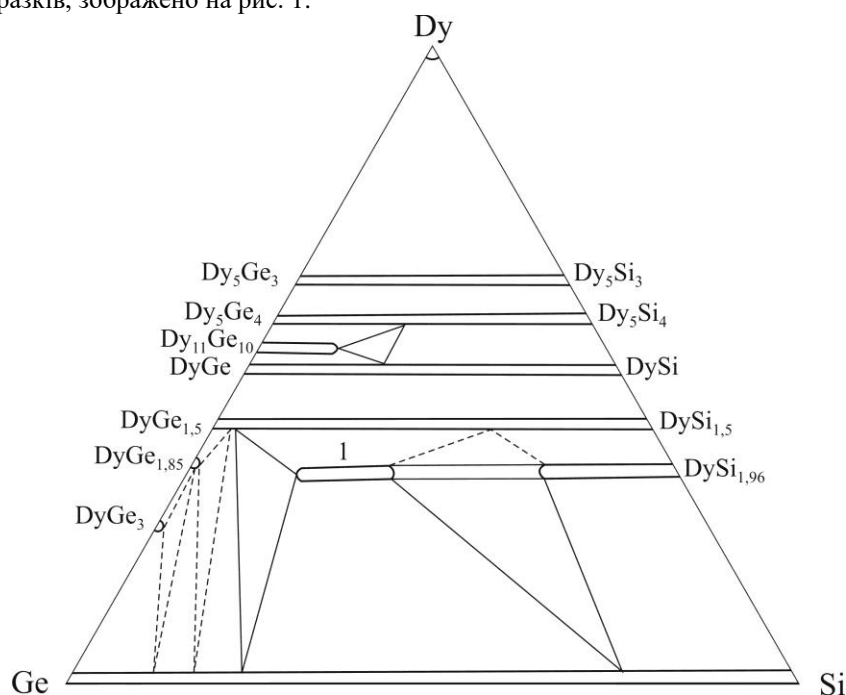


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Dy–Ge–Si при 600 °C
Fig. 1. Isothermal section of the phase diagram of the Dy–Ge–Si system at 600 °C

Між ізоструктурними бінарними германідами та силіцидами утворюються НРTP: $Dy_5Ge_{3-x}Si_x$ (структурний тип Mn_5Si_3), $Dy_5Ge_{4-x}Si_x$ (Sm_5Ge_4), $DyGe_{1-x}Si_x$ (CrB) і $DyGe_{1,5-x}Si_x$ (AlB_2). Зміну параметрів та об'єму елементарних комірок в областях НРTP $Dy_5Ge_{3-x}Si_x$ (Mn_5Si_3) та $DyGe_{1,5-x}Si_x$ (AlB_2) показано на рис. 2, 3, відповідно. Під час заміни атомів германію на менші за розміром атоми силіцію простежуємо поступове зменшення параметрів та об'єму елементарних комірок в областях НРTP. Розчинність Si в германіді $Dy_{11}Ge_{10}$ є незначною і становить приблизно $\sim 0,07$ ат. частки.

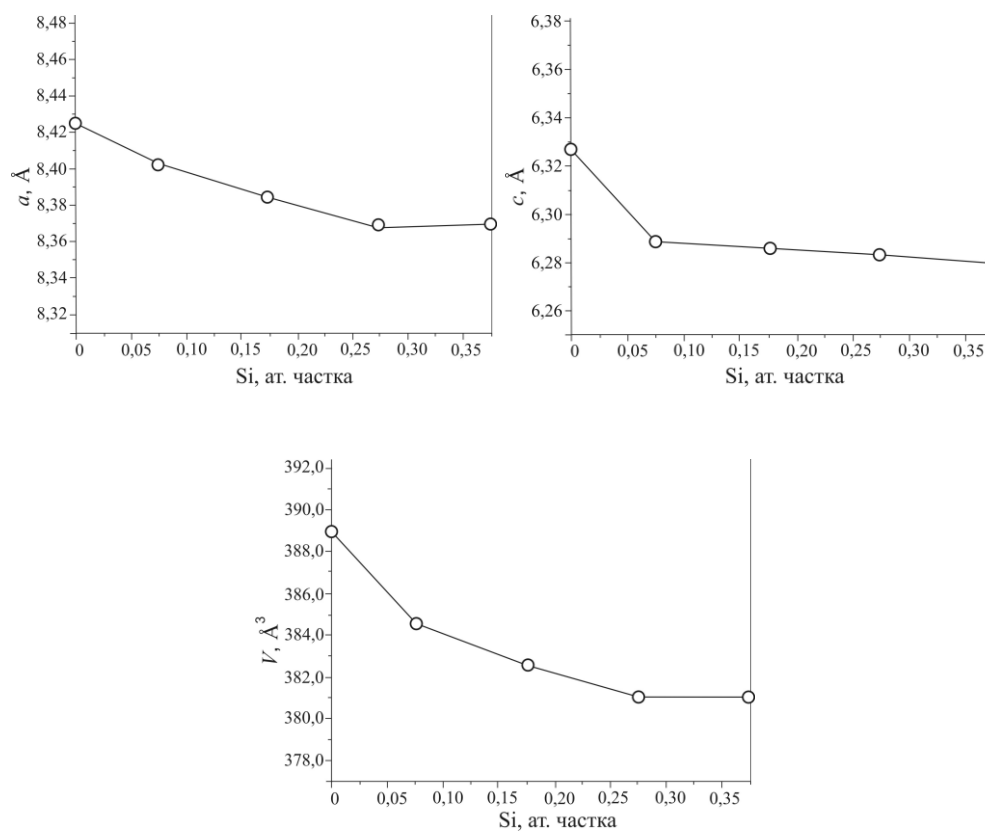


Рис. 2. Зміна параметрів та об'єму елементарної комірки в області НРTP $Dy_5Ge_{3-x}Si_x$
Fig. 2. Variation of the unit-cell parameters of the solid solution $Dy_5Ge_{3-x}Si_x$

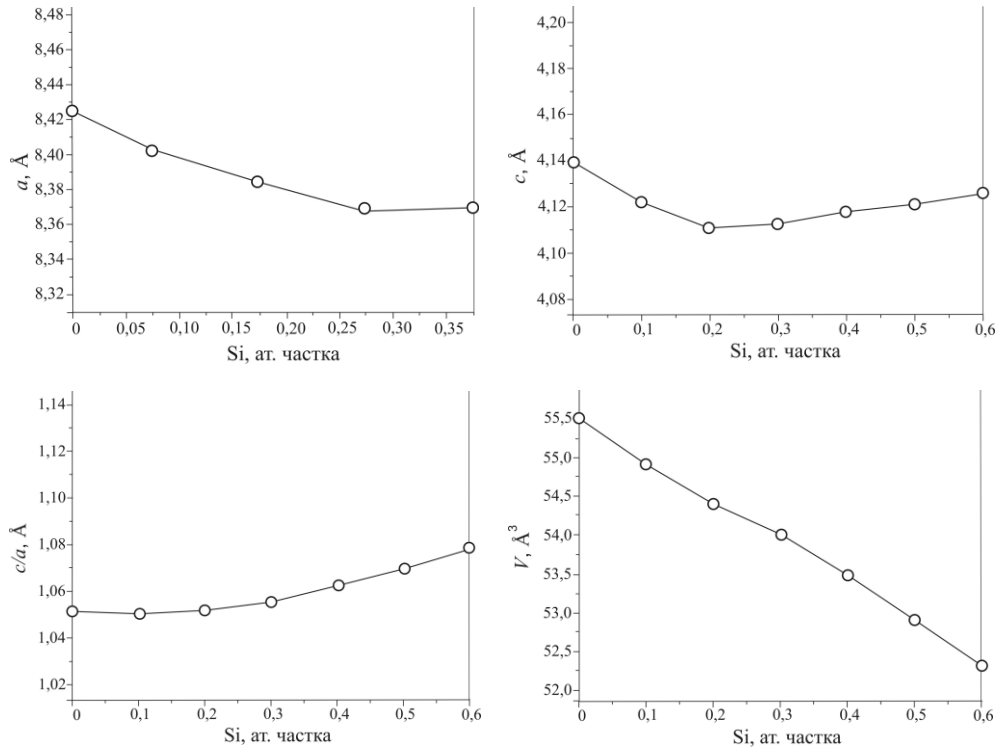


Рис. 3. Зміна параметрів та об'єму елементарної комірки в області НРТР $DyGe_{1.5-x}Si_x$
 Fig. 3. Variation of the unit-cell parameters of the solid solution $DyGe_{1.5-x}Si_x$

Полікристалічні зразки складу $Dy_{0.40}Ge_{0.10}Si_{0.50}$ і $Dy_{0.40}Ge_{0.50}Si_{0.10}$ з області НРТР $DyGe_{1.5-x}Si_x$ (структурний тип $A1B_2$) дослідили методом рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії. Фотографії структури поверхні шліфів та кількісний склад фаз у точках сканування показано на рис. 4.

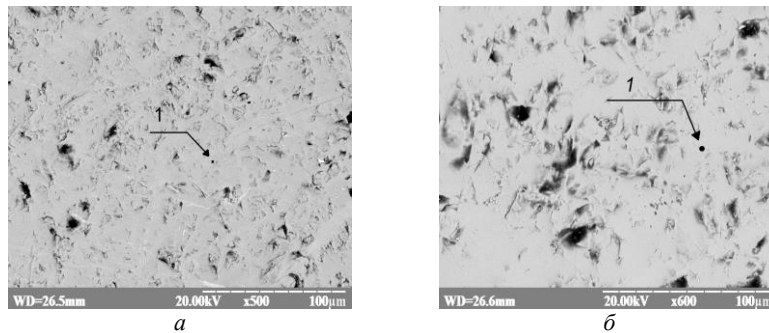


Рис. 4. Фотографії структури поверхні шліфа та кількісний склад фаз у точках сканування (точка 1) зразків складу: $a - Dy_{0.40}Ge_{0.10}Si_{0.50}$ ($Dy_{0.329}Ge_{0.097}Si_{0.574}$);
 $b - Dy_{0.40}Ge_{0.50}Si_{0.10}$ ($Dy_{0.369}Ge_{0.516}Si_{0.114}$)
 Fig. 4. Photographs and phase compositions of the alloys: $a - Dy_{0.40}Ge_{0.10}Si_{0.50}$ ($Dy_{0.329}Ge_{0.097}Si_{0.574}$);
 $b - Dy_{0.40}Ge_{0.50}Si_{0.10}$ ($Dy_{0.369}Ge_{0.516}Si_{0.114}$)

У подвійній системі Dy–Si [13] на ізоконцентрах 0,333 і 0,40 ат. частки Dy існують бінарні фази складу DySi_{2-x} ($\text{DySi}_{1,75}$) і DySi_{2-y} ($\text{DySi}_{1,6}$), відповідно. Кожна з цих фаз має поліморфні модифікації: високотемпературна модифікація DySi_{2-x} належить до структурного типу $\alpha\text{-ThSi}_2$, низькотемпературна модифікація – до типу $\alpha\text{-GdSi}_2$; кристалічна структура однієї з модифікацій DySi_{2-y} належить до структурного типу AlB_2 .

Зі зразка складу $\text{Dy}_{0,38}\text{Si}_{0,62}$, відпаленого за температури 600 °С, отримали дифрактограму. Експериментальну, розрахункову та різницеву дифрактограми зображено на рис. 5. Зразок виявився двофазним. Характер розташування та інтенсивності відбить фаз свідчили про належність однієї з фаз до структурного типу $\alpha\text{-GdSi}_2$, іншої – до типу AlB_2 . Ми виконали повне структурне уточнення індивідуальних фаз цього зразка. Умови експерименту та результати уточнення структури індивідуальних фаз у зразку $\text{Dy}_{0,38}\text{Si}_{0,62}$ наведено в табл. 1. Уточнений склад однієї з фаз – $\text{DySi}_{1,96(3)}$, другої – $\text{DySi}_{1,50}$. Координати атомів, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки $\text{DySi}_{1,96(3)}$ наведено у табл. 2. У цій структурі є три правильні системи точок (4e): одна зайнята атомами Dy, дві інші – атомами Si.

Отже, ми підтвердили існування двох бінарних силіцидів зі структурами типів $\alpha\text{-GdSi}_2$ та AlB_2 , відповідно. Раніше, у праці [23], було зазначено, що кристалічна структура бінарного дисиліциду диспрозію $\text{DySi}_{1,752(4)}$ з найбільшим вмістом Si при 600 °С належить до структурного типу $\alpha\text{-GdSi}_2$. Очевидно, дисиліцид DySi_{2-x} має область гомогенності.

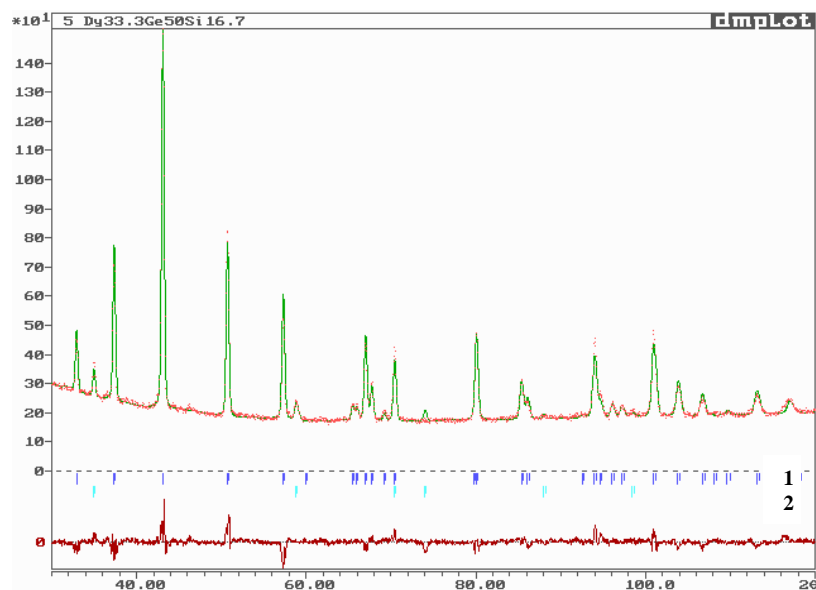


Рис. 5. Експериментальна (точки), розрахункова (лінія) та різницєва (внизу рисунка) дифрактограми сплаву $\text{Dy}_{0,38}\text{Si}_{0,62}$. Вертикальні риски вказують на положення відбить фаз $\text{DySi}_{1,96}$ (1) та $\text{DySi}_{1,50}$ (2)

Fig. 5. Experimental (circles), calculated (line) and difference (bottom line) X-ray patterns of the alloy $\text{Dy}_{0,38}\text{Si}_{0,62}$. Vertical bars indicate the positions of the reflections of the phases $\text{DySi}_{1,96}$ (1) and $\text{DySi}_{1,50}$ (2)

Таблиця 1
 Умови експерименту та результати уточнення структури індивідуальних фаз
 у зразку Dy_{0,38}Si_{0,62}

Table 1

Experimental conditions and results of the refinement of the crystal structures
 of the individual phases in the sample Dy_{0,38}Si_{0,62}

Уточнений склад фази	DySi _{1,96(3)}	DySi _{1,50}
Вміст у сплаві, мас. %	59(1)	41(1)
Структурний тип	α -GdSi ₂	AlB ₂
Символ Пірсона	<i>oI12</i>	<i>hP3</i>
Просторова група	<i>Imma</i>	<i>P6/mmm</i>
Параметри елементарної комірки, Å	$a = 3,9598(4)$ $b = 4,0342(4)$ $c = 13,4183(14)$	$a = 3,8633(3)$ $c = 4,1161(4)$
Об'єм V , Å ³	214,35(4)	53,202(8)
Кількість формульних одиниць Z	4	1
Густина D_x , г/см ³	6,746	6,476
Дифрактометр	ДРОН-4.07	
Проміння, довжина хвилі λ , Å	Fe $K\alpha$, 1,93735	
Метод сканування	$\theta-2\theta$	
Інтервал 2θ , °	30–120	
Крок сканування, °	0,05	
Програма	DBWS-9807	
Параметри ширини піків U, V, W	0,244(11), 0, 0,117(3)	
Параметр змішування η	0,297(16)	
Параметр текстури [напрямок]	$G = 0,969(5)$ [001]	$G = 0,942(5)$ [001]
Фактори достовірності	$R_B = 0,0902$	$R_B = 0,0785$
	$R_p = 0,0329, R_{wp} = 0,0417$	
Кількість уточнених параметрів	18	

Таблиця 2
 Координати та ізотропні параметри зміщення атомів і коефіцієнти заповнення позицій
 у структурі сполуки DySi_{1,96(3)}

Table 2

Atomic coordinates, isotropic displacement parameters and site occupancies for DySi_{1,96(3)}

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{изо.}} (\text{Å}^2)$	КЗП
Dy	4e	0	1/4	0,6226(3)	0,96(4)	1
Si1	4e	0	1/4	0,0500(10)	1,0(2)	1
Si2	4e	0	1/4	0,2169(10)	1,0(2)	0,96(3)

На основі бінарного силіциду $\text{DySi}_{1,96(3)}$ (структурний тип $\alpha\text{-GdSi}_2$) утворюється обмежений твердий розчин заміщення: розчинність Ge становить 0,20 ат. частки. З однофазного зразка складу $\text{Dy}_{0,333}\text{Ge}_{0,200}\text{Si}_{0,467}$, з області цього твердого розчину, отримали дифрактограму та проіндексували її у ромбічній сингонії. На рис. 6 показано експериментальну, розрахункову та різницеву дифрактограми зразка складу $\text{Dy}_{0,333}\text{Ge}_{0,200}\text{Si}_{0,467}$.

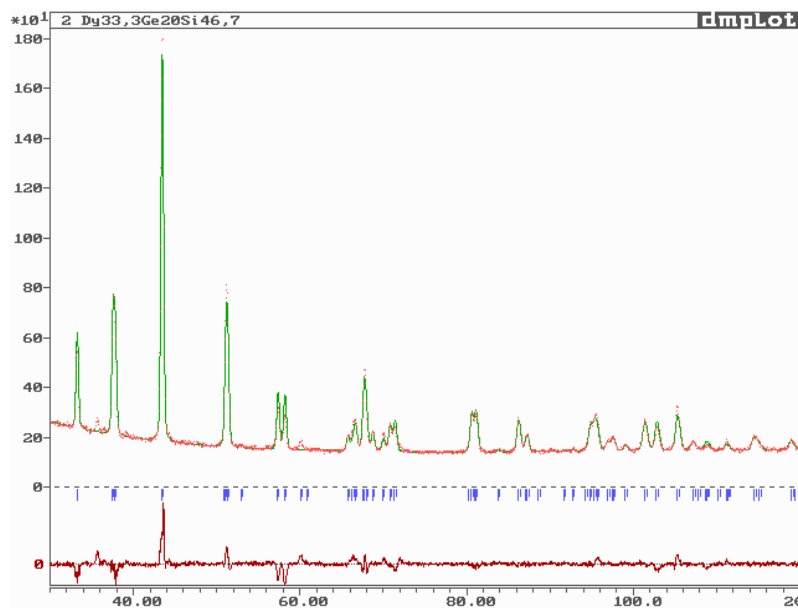


Рис. 6. Експериментальна (точки), розрахункова (лінія) та різницєва (внизу рисунка) дифрактограми зразка складу $\text{Dy}_{0,333}\text{Ge}_{0,200}\text{Si}_{0,467}$.
Вертикальні вказують на положення відбиттів фази $\text{DyGe}_{0,26}\text{Si}_{1,70}$

Fig. 6. Experimental (circles), calculated (line) and difference (bottom line) X-ray patterns of the alloy $\text{Dy}_{0,333}\text{Ge}_{0,200}\text{Si}_{0,467}$.
Vertical bars indicate the positions of the reflections of the phase $\text{DyGe}_{0,26}\text{Si}_{1,70}$

Умови експерименту та результати уточнення структури індивідуальної фази у зразку $\text{Dy}_{0,333}\text{Ge}_{0,200}\text{Si}_{0,467}$ наведено в табл. 3. Уточнений склад фази $\text{DyGe}_{0,26(2)}\text{Si}_{1,70(2)}$. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів і коефіцієнти заповнення позицій у структурі фази $\text{DyGe}_{0,26(2)}\text{Si}_{1,70(2)}$ – у табл. 4. Заміщення атомів Si на атоми Ge відбувається в обох позиціях 4e.

Таблиця 3

Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури індивідуальної фази у зразку $\text{Dy}_{0,333}\text{Ge}_{0,200}\text{Si}_{0,467}$

Table 3

Experimental conditions and results of the refinement of the crystal structure of one of the individual phases in the sample $\text{Dy}_{0,333}\text{Ge}_{0,200}\text{Si}_{0,467}$

Уточнений склад фази	$\text{DyGe}_{0,26(2)}\text{Si}_{1,70(2)}$
Структурний тип	$\alpha\text{-GdSi}_2$
Символ Пірсона	<i>oI12</i>
Просторова група	<i>Imma</i>
Параметри елементарної комірки, Å	$a = 3,9765(4)$ $b = 4,0289(4)$ $c = 13,4804(12)$
Об'єм V , Å ³	215,97(3)
Кількість формульних одиниць Z	4
Густина D_x , г/см ³	7,048
Дифрактометр	ДРОН-4.07
Проміння, довжина хвилі λ , Å	Fe $K\alpha$, 1,93735
Метод сканування	$\theta-2\theta$
Інтервал 2θ , °	30–120
Крок сканування, °	0,05
Програма	DBWS-9807
Параметри ширини піків U, V, W	0,116(9), 0, 0,108(3)
Параметр змішування η	0,305(19)
Параметр текстури [напрямок]	$G = 0,930(3)$ [001]
Фактори достовірності	$R_B = 0,0902$, $R_p = 0,0383$, $R_{wp} = 0,0551$
Кількість уточнених параметрів	15

Таблиця 4

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів і коефіцієнти заповнення позицій у структурі фази $\text{DyGe}_{0,26(2)}\text{Si}_{1,70(2)}$

Table 4

Atomic coordinates, isotropic displacement parameters and site occupancies for $\text{DyGe}_{0,26(2)}\text{Si}_{1,70(2)}$

Атом	ПСТ	x	y	z	B_{iso} (Å ²)	КЗП
Dy	4e	0	1/4	0,6220(3)	0,73(6)	1
M1*	4e	0	1/4	0,0473(7)	1,0(2)	1
M2*	4e	0	1/4	0,2168(8)	1,0(2)	0,96

* $M1 = 0,143(16)\text{Ge} + 0,857(16)\text{Si}$; $M2^* = 0,122(16)\text{Ge} + 0,878(16)\text{Si}$.

У системі Dy–Ge–Si на перерізі 0,333 ат. частки Dy також утворюється тернарна сполука $\text{DyGeSi}_{0,75}$ (цифра 1 на рис. 1). Кристалічну структуру сполуки визначено методом порошку, уточнений склад $\text{DyGe}_{1,02(2)}\text{Si}_{0,73(2)}$: структурний тип $\alpha\text{-ThSi}_2$, символ Пірсона *tI12*, просторова група *I4₁/amd*, $a = 4,052(3)$, $c = 13,6207(10)$ Å, $V = 221,78(3)$ Å³, $R_B = 0,1011$, $R_p = 0,0318$, $R_{wp} = 0,0437$ [24].

4. Висновки

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Dy–Ge–Si побудовано за температури 600 °C у повному концентраційному інтервалі методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та рентгенівського енергодисперсійного спектрального аналізів. За умов дослідження у системі утворюються неперервні ряди твердих розчинів: $Dy_5Si_{3-x}Ge_x$ (структурний тип Mn_5Si_3), $Dy_5Ge_{4-x}Si_x$ (Sm_5Ge_4), $DyGe_{1-x}Si_x$ (CrB) і $DyGe_{1,5-x}Si_x$ (AlB_2). На перерізі 0,333 ат. частки Dy утворюється тернарна сполука $DyGeSi_{0,75}$. Визначено розчинність Ge в бінарній сполуці $DySi_{1,67}$, яка становить 0,20 ат. частки, та розчинність Si в $Dy_{11}Ge_{10}$ – приблизно 0,07 ат. частки.

1. *Muratova L. O.* Ternary systems (yttrium, lanthanum, cerium, praseodymium, gadolinium)-germanium, silicon // Abstr. Cand. Sci. Thesis (Inorg. Chem.), Lviv, 1976. 24 p. (in russian).
2. *Muratova L. O., Bodak O. I., Gladyshevskii E. I.* The system La–Ge–Si in the range 0–50 at. % lanthanum // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem 1973. No. 15. P. 30–33 (in Ukrainian).
3. *Shpyrka Z., Stepien-Damm J., Kyrchiv G., Starodub P.* Crystallographic investigation of the $La(Ge,Si)_{2-x}$ solid solutions // VII Int. Conf. Crystal Chem. Internet. Compd. Lviv, 1999. P. B21.
4. *Muratova L. O.* Solid solutions between digermanides and disilicides in the Pr–Ge–Si and Gd–Ge–Si systems // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 1974. No. 16. P. 15–18 (in Ukrainian).
5. *Shpyrka Z., Bodak O., Safiyanyk O., Konzyk J., Marciniak B.* Crystal structure studies of the $GdGe_{2-x}Si_x$ solid solution // XII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Lviv, 2006. P. 135.
6. *Shpyrka Z., Bodak O., Safiyanyk O.* X-ray diffraction study of the solid solution $Gd(Si, Ge)_{2-x}$ // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2007. Iss. 48. P. 26–30 (in Ukrainian).
7. *Bodak O. I., Muratova L. O.* The cerium–germanium–silicon system in the range 0–0.420 atomic parts of cerium // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 1979. No. 21. P. 55–57 (in russian).
8. *Shpyrka Z. M., Pukas S. Ya., Gladyshevskii R. E.* Structural features of the solid solution $SmGe_{2-x}Si_x$ // Coll. Abstr. XVII Conf. Inorg. Chem. Lviv, 2008. P. 228 (in Ukrainian).
9. *Kozak R., Pukas S., Shpyrka Z., Gladyshevskii R.* Crystal structure of the new compound $ErGe_{0,52}Si_{1,42}$ // Coll. Abstr. XII Conf. “Lviv Chemical Readings–2007”. Lviv, 2007. P. H57 (in Ukrainian).
10. *Kozak R., Pukas S., Shpyrka Z., Hlukhyy V., Fässler T., Gladyshevskii R.* A new ternary compound in the Er–Ge–Si system // X Int. Conf. Crystal Chem. Internet. Compd. Lviv, 2007. P.132.
11. *Labovka D. V., Pankiv L. I., Tsmots' V. M., Pankiv I. S., Pukas S. Ya., Gorelenko Yu. K., Gladyshevskii R. E.* Nonmonotonicity of the temperature dependence of the magnetic susceptibility of alloys of the Tm–Ge–Si system // Coll. Abstr. III Int. Sci. Techn. Conf. “Sensor Electronics and Microsystem Technologies”. Odessa, 2008. P. 142 (in Ukrainian).

12. *Kozak R. S., Pukas S. Ya., Gorelenko Yu. K., Gladyshevskii R. E., Labovka D. V., Pankiv L. I., Tsmots' V. M.* Crystal structures and magnetic properties of alloys of solid solutions in the Tm–Ge–Si system // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. No. 2. 2009. P. 49–55.
13. *Buyanov Yu. I., Velikanova T. Ya., Luzan S. P., Martsenyuk P. S., Polotskaya R. I.* Features of the interaction of rare-earth metals with silicon. Kyiv, 1997. 94 p. (in russian).
14. Pauling File. Binaries Edition // Eds. P. Villars, K. Cenzual, J. L. C. Daams, F. Hulliger, T. B. Massalski, H. Okamoto, K. Osaki, A. Prince. Materials Park (Ohio): ASM International, 2002.
15. *Thard A. G., Smith G. S., Johnson Q.* Structures of the rare earth germanides at or near equiatomic proportions // *Acta Crystallogr.* 1966. Vol. 20. P. 583–585.
16. *Oleksyn O. Ya., Schobinger Papamantellos P., Ritter C., De Groot C. H., Buschow K. H. J.* Antiferromagnetic ordering in the novel Dy₃Ge₄ and DyGe_{1.3} compounds studied by neutron diffraction and magnetic measurements // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 262/263. P. 492–497.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00316-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00316-2)
17. *Tobash P. H., DiFilippo G., Bobev S., Hur N., Thompson J. D., Sarrao J. L.* Structure and properties of Gd₃Ge₄: The orthorhombic RE₃Ge₄ structures revisited (RE = Y, Tb–Tm) // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. P. 8690–8697.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ic7009034>
18. *Schobinger Papamantellos P., De Mooij D. B., Bushow K. H. J.* Crystallographic and magnetic structure of Dy₃Ge₅ and DyGe_{1.9} // *J. Less-Common Met.* 1990. Vol. 163. P. 319–330.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90598-E](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90598-E)
19. *Venturini G., Ijjaali I., Malaman B.* RGe_{2-x} compounds (R = Y, Gd–Ho) with new ordered ThSi₂-defect structures // *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 285. P. 194–203.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00030-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00030-4)
20. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent Developments of the Program FullProf // *Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter.* 2001. Vol. 26. P. 12–19.
21. *Aksel'rud L. G., Grin Yu. N., Pecharsky V. K.* CSD 87 – Universal program package for single crystal and powder data treatment // *Version No. 7.* 1977.
22. *Young R. A., Larson A. C., Paiva-Santos C. O.* Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns, School of Physics, Georgia Institute of Technology. Atlanta, 1998.
23. *Delenko T., Tokaychuk Ya., Gladyshevskii R.* Solubility of Ga in the binary compound DySi_{1.75} at 600 °C // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Iss. 58 (1). P. 52–63 (in Ukrainian).
24. *Shpyrka Z., Puravets' O., Gladyshevskii R.* A ternary compound with α-ThSi₂-type structure in the system Dy–Ge–Si // *Chem. Met. Alloys.* 2020. Vol. 13. P. 61–64.

ISOTHERMAL SECTION OF THE Dy–Ge–Si SYSTEM AT 600 °C**Z. Shpyrka^{*}, O. Puravets', N. German, R. Gladyshevskii***Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: zinoviya.shpyrka@lnu.edu.ua*

The interaction of the components in the ternary Dy–Ge–Si system was investigated by means of X-ray powder diffraction and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The isothermal section of the Dy–Ge–Si phase diagram was constructed at 600 °C for the first time. The alloys for the investigation were synthesized by arc melting the metals (purity of the elements higher than 99.9 wt.%) in an arc furnace under argon atmosphere. The alloys were annealed at 600 °C in evacuated quartz tubes for 720 h, and subsequently quenched in ice water, and examined by X-ray powder diffraction (DRON-4.07 diffractometer, Fe K α -radiation). The crystal structures of the phases were refined using the program DBWS-9807. The chemical and phase compositions of the samples were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) (REMMA-102-02 electron microscope).

The existence of continuous solid solutions between the isostructural binary germanides and silicides delimiting the Dy₅Si_{3-x}Ge_x (Mn₅Si₃-type structure), Dy₅Ge_{4-x}Si_x (Sm₅Ge₄-type structure), DyGe_{1-x}Si_x (CrB-type structure), and DyGe_{1.5-x}Si_x (AlB₂-type structure) ranges was established. Limited solid solutions were observed based on the binary germanides DySi_{1.67} (α -GdSi₂-type structure) and Dy₁₁Ge₁₀ (Ho₁₁Ge₁₀-type structure). The solubility of Ge in the compound DySi_{1.67} is 0.20 at. part, the solubility of Si in the compound Dy₁₁Ge₁₀ is ~0.07 at. part.

The ternary compound DyGeSi_{0.75} was found: α -ThSi₂-type structure, Pearson symbol *tI12*, space group *I4₁/amd*, $a = 4.052(3)$, $c = 13.6207(10)$ Å, $V = 221.78(3)$ Å³, $R_B = 0.1011$, $R_p = 0.0318$, $R_{wp} = 0.0437$.

Keywords: rare-earth metal, germanide, silicide, phase diagram, solid solution, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 29.10.2021
Прийнята до друку 10.06.2022