

УДК 546.289:546.64:546.66

ПЕРЕРІЗИ $\text{ScGe}_2\text{-RGe}_2$ (R – La, Sm, Gd, Tb)

А. Іванушко, З. Шпирка*, Н. Герман, П. Демченко

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

Методами рентгенівського фазового і рентгеноструктурного аналізу, рентгенівської скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії побудовано фазові рівноваги на перерізах $\text{ScGe}_2\text{-RGe}_2$, де R – La, Sm, Gd, Tb. Сполука SmGe_2 (СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$) розчиняє ~0,10 ат. частки Sc, сполука ScGe_2 (СТ ZrSi_2) – 0,07 ат. частки Sm. Уточнено кристалічну структуру індивідуальних фаз для сплавів складу: $\text{Sc}_{0,19}\text{Sm}_{0,15}\text{Ge}_{0,66}$ (уточнено склад фаз $\text{Sc}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{Ge}_2$, СТ ZrSi_2 ; $\text{Sm}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{Ge}_2$, СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$) і $\text{Sc}_{0,16}\text{Sm}_{0,20}\text{Ge}_{0,64}$ (уточнено склад фаз $\text{Sc}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{Ge}_2$, СТ ZrSi_2 ; $\text{Sm}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{Ge}_2$, СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$).

На основі бінарних германідів Gd і Tb утворюються обмежені тверді розчини заміщення $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ і $\text{Tb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (СТ TbGe_2).

Методами СЕМ і ЕДРС визначено якісний і кількісний елементний склад багатьох полікристалічних зразків.

Ключові слова: рідкісноземельні метали, германіди, кристалічна структура, обмежені тверді розчини, рентгеноструктурний аналіз, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.026>

1. Вступ

Взаємодію компонентів у багатокомпонентних системах визначають впливом багатьох чинників: розмірного, електронної концентрації, хімічної природи, електронегативності компонентів тощо. Дослідження потрійних систем Sc-R-Ge та окремих квазібінарних перерізів $\text{ScGe}_2\text{-RGe}_2$ дає змогу простежити вплив цих чинників на характер взаємодії компонентів, структуру сполук і властивості сплавів, що є корисним для пошуку та розробки нових матеріалів на їх основі.

Наявність двох компонентів з близькими кристалохімічними властивостями, а також ізоструктурність бінарних дигерманідів веде до утворення НРТР. Відсутність ізоструктурності сполук спричиняє утворення обмежених твердих розчинів заміщення різної протяжності, а посилення кристалохімічних відмінностей між компонентами приводить до утворення тернарних сполук [1, 2]. Аналіз літературних джерел засвідчив, що для потрійних систем Sc-R-Ge , де R рідкісноземельний метал (РЗМ) церієвої або ітрієвої підгрупи, характерне утворення незначної кількості тернарних сполук, між ізоструктурними бінарними германідами утворюються НРТР. У системах $\text{Sc}\text{-}\{\text{Ce}, \text{Nd}\}\text{-Ge}$ виявлено існування тернарних сполук $\text{Sc}_3\text{Ce}_{1,22}\text{Ge}_4$, структурний тип (СТ) Sm_5Ge_4 [1, 3–5], ScCeGe (СТ ScCeSi) [1–5], $\text{Sc}_{2,9}\text{Ce}_{8,1}\text{Ge}_{10}$ (СТ $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$) [1–5, 6], $\text{Sc}_{4,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ge}_4$ (надструктура до СТ Sm_5Ge_4) [1,5–7], $\text{Sc}_3\text{Nd}_{1,22}\text{Ge}_4$ (СТ Sm_5Ge_4) [1, 3, 5, 8], ScNdGe (СТ ScCeSi) і $\text{Sc}_2\text{Nd}_5\text{Ge}_6$ [1, 3, 5].

У системах Sc–{Y, Dy}–Ge утворюються сполуки $Sc_{2,7}Y_{2,3}Ge_4$, $Sc_{1,33}Y_{0,7}Ge_4$, $Sc_{2,7}Dy_{2,3}Ge_4$ і $Sc_{1,8}Dy_{3,2}Ge_4$ (надструктури до СТ Sm_5Ge_4) [9, 10], $Sc_{0,26}Y_{0,74}Ge_{1,82}$ і $Sc_{0,25}Dy_{0,75}Ge_{1,82}$ (СТ $YGe_{1,82}$) [11]. У працях [12–14] повідомляють про існування на перерізі $SmGe_2$ – $LuGe_2$ тернарної сполуки складу $Sm_{1-x}Lu_xGe_{1,85}$ (СТ $DyGe_{1,85}$) [15]. Перерізи $SmGe_2$ – $R'Ge_2$ (R' – Gd, Tb, Ho, Er, Tm) досліджено у [16]. Сплави перерізів $SmGe_2$ – $R'Ge_2$ (R' – Gd, Tb) містять одну фазу – α -ThSi₂, на перерізах $SmGe_2$ – $R'Ge_2$ (R' – Ho, Er, Tm) утворюються тернарні фази складу $Sm_{1-x}R'_xGe_2$ (СТ TbGe₂ [17]), які мають незначні області гомогенності.

Мета нашої праці – дослідити фазові рівноваги та можливість утворення тернарних фаз на перерізах $ScGe_2$ – $SmGe_2$ і $ScGe_2$ – RGe_2 , де R – La, Gd, Tb при 870 К.

2. Матеріали та методика експерименту

Сплави масою 1,0 г виготовляли методом електродугового сплавляння 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 Ті-гетера, під тиском $1,0 \times 10^5$ Па. Втрати під час сплавляння не перевищували 1 мас. % від маси шихти. Сплави запаювали в кварцові ампули та відпалювали за температури 870 К упродовж 720 год у муфельній електропечі VULCAN A-550. Відпалені сплави гартували у холодній воді без попереднього розбивання ампул.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-4-07 з характеристичним відфільтрованим промінням Fe K α . Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбиття від полікристалічних зразків також отримували, використовуючи автоматичний дифрактометр STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінґе, метод на проходження (Cu K α_1 -випромінювання, увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна, 2 θ / ω -сканування, інтервал кутів 2θ $6,000 \leq 2\theta \leq 110,625$ із кроком $0,015^\circ 2\theta$, крок детектора – $0,480^\circ 2\theta$, час сканування в кроці – 50–760 с).

Рентгенівський фазовий та структурний аналіз (розрахунок теоретичних дифрактограм, індексування, уточнення параметрів елементарних комірок та кристалічної структури) виконували з використанням програм *FullProf* [18], *PowderCell* [19] та *WinCSD* [20]. Якісний і кількісний склад фаз визначали за допомогою спектральних методів: рентгенфлуоресцентного аналізу на спектрометрі ElvaX Pro, скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) на електронному мікроскопі Tescan Vega3 LMU із системою Oxford Instruments Aztec ONE та детектором X-MaxN 20.

3. Результати експерименту та їх обговорення

Для дослідження синтезовано дванадцять потрійних сплавів перерізу $ScGe_2$ – $SmGe_2$ та вісім потрійних сплавів перерізів $ScGe_2$ – RGe_2 , де R – La, Gd, Tb. Хімічний і фазовий склад сплавів подано в табл. 1 та на рис. 1. Для всіх синтезованих зразків перерізу $ScGe_2$ – $SmGe_2$ отримано дифрактограми та виконано рентгенівський фазовий аналіз. На рис. 2 показано спостережувані дифрактограми сплавів цього перерізу.

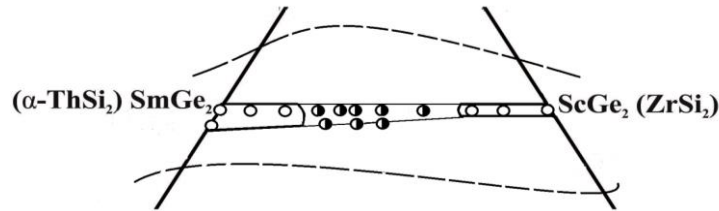


Рис. 1. Хімічний та фазовий склад сплавів на перерізі $\text{ScGe}_2\text{-SmGe}_2$ при 870 K
Fig. 1. Chemical and phase composition of the alloys on $\text{ScGe}_2\text{-SmGe}_2$ sections at 870 K

Таблиця 1

Хімічний (ат. частки) і фазовий склад сплавів перерізів $\text{ScGe}_2\text{-RGe}_2$ ($R - \text{La, Sm, Gd, Tb}$)

Table 1

Chemical (at. part) and phase composition of alloys on the sections $\text{ScGe}_2\text{-RGe}_2$ ($R - \text{La, Sm, Gd, Tb}$)

Хімічний склад сплаву, ат. частки						Фазовий склад сплаву
Sc	Sm	La	Gd	Tb	Ge	
0,30	0,04				0,66	$\text{Sc}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_2$ (CT ZrSi_2)
0,27	0,07				0,66	$\text{Sc}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_2$ (CT ZrSi_2)
0,21	0,13				0,66	$\text{Sc}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_2$ (CT ZrSi_2) + $\text{Sm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (CT $\alpha\text{-ThSi}_2$)
0,19	0,15				0,66	$\text{Sc}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_2$ (CT ZrSi_2) + $\text{Sm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (CT $\alpha\text{-ThSi}_2$)
0,16	0,18	-	-	-	0,66	$\text{Sc}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_2$ (CT ZrSi_2) + $\text{Sm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (CT $\alpha\text{-ThSi}_2$)
0,135	0,205	-	-	-	0,66	$\text{Sc}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_2$ (CT ZrSi_2) + $\text{Sm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (CT $\alpha\text{-ThSi}_2$)
0,12	0,22	-	-	-	0,66	$\text{Sc}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_2$ (CT ZrSi_2) + $\text{Sm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (CT $\alpha\text{-ThSi}_2$)
0,09	0,25				0,66	$\text{Sm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (CT $\alpha\text{-ThSi}_2$)
0,05	0,29				0,66	$\text{Sm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (CT $\alpha\text{-ThSi}_2$)
0,16	0,20				0,64	$\text{Sc}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_2$ (CT ZrSi_2) + $\text{Sm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (CT $\alpha\text{-ThSi}_2$)
0,12	0,24				0,64	$\text{Sc}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_2$ (CT ZrSi_2) + $\text{Sm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (CT $\alpha\text{-ThSi}_2$)
0,21	0,15				0,64	$\text{Sc}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_2$ (CT ZrSi_2) + $\text{Sm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (CT $\alpha\text{-ThSi}_2$)
0,19	-	0,15	-	-	0,66	$\text{Sc}_{1-x}\text{La}_x\text{Ge}_2$ (CT ZrSi_2) + $\text{La}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (CT $\alpha\text{-GdSi}_2$)
0,17		0,17			0,66	$\text{Sc}_{1-x}\text{La}_x\text{Ge}_2$ (CT ZrSi_2) + $\text{La}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (CT $\alpha\text{-GdSi}_2$)
0,15	-	0,19	-	-	0,66	$\text{Sc}_{1-x}\text{La}_x\text{Ge}_2$ (CT ZrSi_2) + $\text{La}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (CT $\alpha\text{-GdSi}_2$)
0,04	-	-	0,30	-	0,66	$\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (CT TbGe_2)
0,06	-	-	0,28	-	0,66	$\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (CT TbGe_2)
0,08	-	-	0,26	-	0,66	$\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (CT TbGe_2)
0,03	-	-	-	0,31	0,66	$\text{Tb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (CT TbGe_2)
0,05	-	-	-	0,29	0,66	$\text{Tb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (CT TbGe_2)

На основі дигерманіду SmGe_2 (СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$) утворюється обмежений твердий розчин заміщення протяжністю $\sim 0,10$ ат. частки Sc [21]. Зразки складу $\text{Sc}_{0,05}\text{Sm}_{0,29}\text{Ge}_{0,66}$ і $\text{Sc}_{0,09}\text{Sm}_{0,25}\text{Ge}_{0,66}$ з області твердого розчину $\text{Sm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ дослідили на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P. Обидва зразки не однофазні, містять 70,1 та 58,1 ваг. % основної фази (СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$), відповідно.

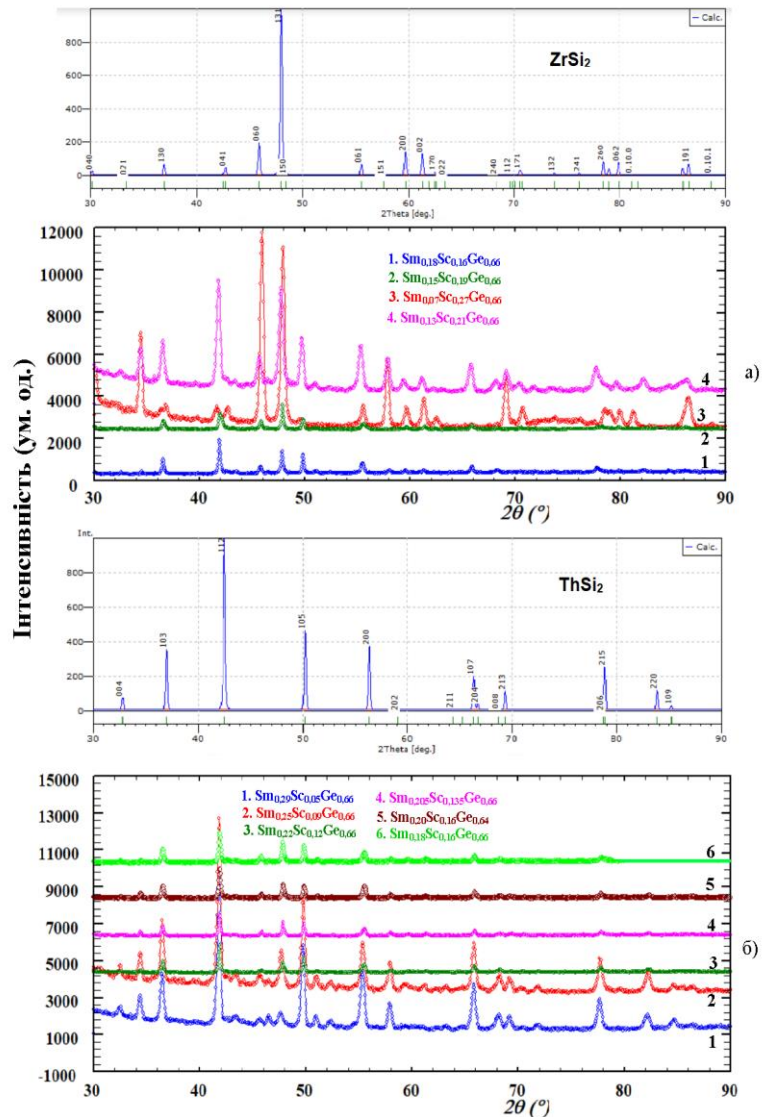


Рис. 2. Спостережувані дифрактограми сплавів перерізу $\text{ScGe}_2\text{-SmGe}_2$ при 870 К:

a – фази зі СТ ZrSi_2 та $\alpha\text{-ThSi}_2$; *b* – фаза зі СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$

Fig. 2. Observed X-ray powder diffraction on the section $\text{ScGe}_2\text{-SmGe}_2$ at 870 K:
a – phases with ZrSi_2 and $\alpha\text{-ThSi}_2$ structure type; *b* – phase with $\alpha\text{-ThSi}_2$ structure type

Уточнення структури основної фази не виконували. Зміну параметрів та об'єму елементарної комірки в області твердого розчину $\text{Sm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$) показано на рис. 3.

Розчинність самарію в сполуці ScGe_2 (СТ ZrSi_2) становить $\sim 0,07$ ат. частки. Зразок складу $\text{Sc}_{0,27}\text{Sm}_{0,07}\text{Ge}_{0,66}$ містить основну фазу зі структурою типу ZrSi_2 (75,6 ваг. %), германій (23,8 ваг. %) та домішки SmGe_2 . Обчислено параметри й об'єм елементарної комірки: $a = 0,3890(2)$, $b = 1,4896(5)$, $c = 0,3796(3)$ нм, $V = 0,220$ нм³ (для основної фази СТ ZrSi_2).

Автори праць [1, 3] повідомляли про існування на ізоконцентраті 0,667 ат. частки Ge тернарної сполуки $\text{Sc}_{0,33}\text{Sm}_{0,67}\text{Ge}_2$, кристалічна структура якої невідома. На автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (Cu $K_{\alpha 1}$ -випромінювання) досліджено зразок складу $\text{Sc}_{0,19}\text{Sm}_{0,15}\text{Ge}_{0,66}$. Експериментальну, теоретичну та різницеву дифрактограми зразка $\text{Sc}_{0,19}\text{Sm}_{0,15}\text{Ge}_{0,66}$ показано на рис. 4. Згідно з результатами рентгенівського фазового та структурного аналізу, зразок багатofазний містить фази зі СТ ZrSi_2 та $\alpha\text{-ThSi}_2$, незначну кількість невідомої фази (1 %).

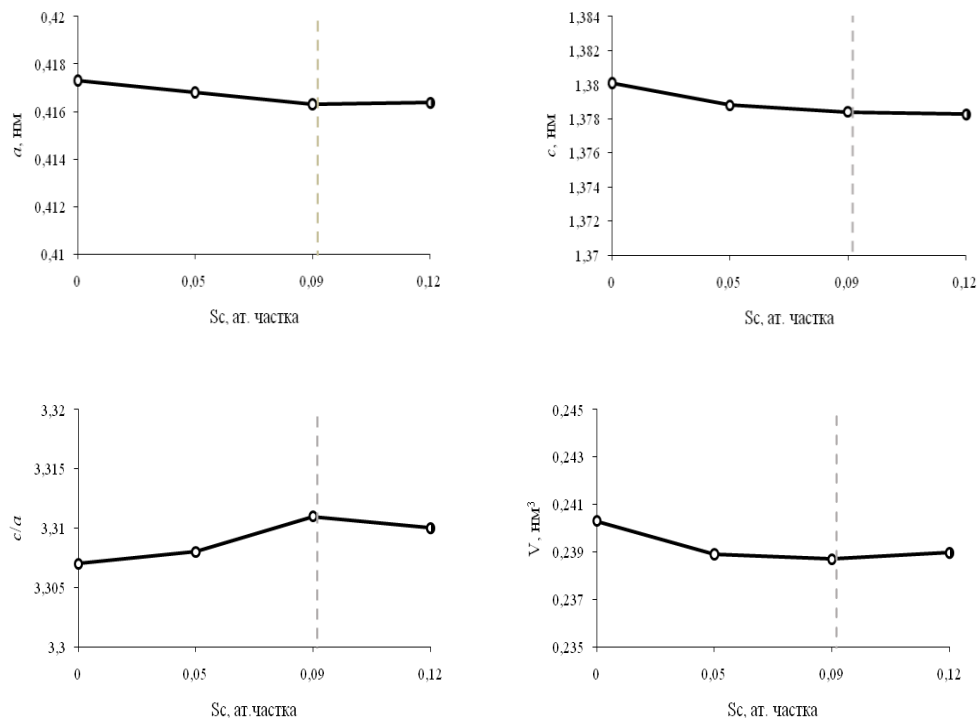


Рис. 3. Зміна параметрів та об'єму елементарної комірки в області гомогенності твердого розчину $\text{Sm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$)

Fig. 3. Variation of the unit-cell parameters of within the homogeneity range of the $\text{Sm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (ST $\alpha\text{-ThSi}_2$) solid solution

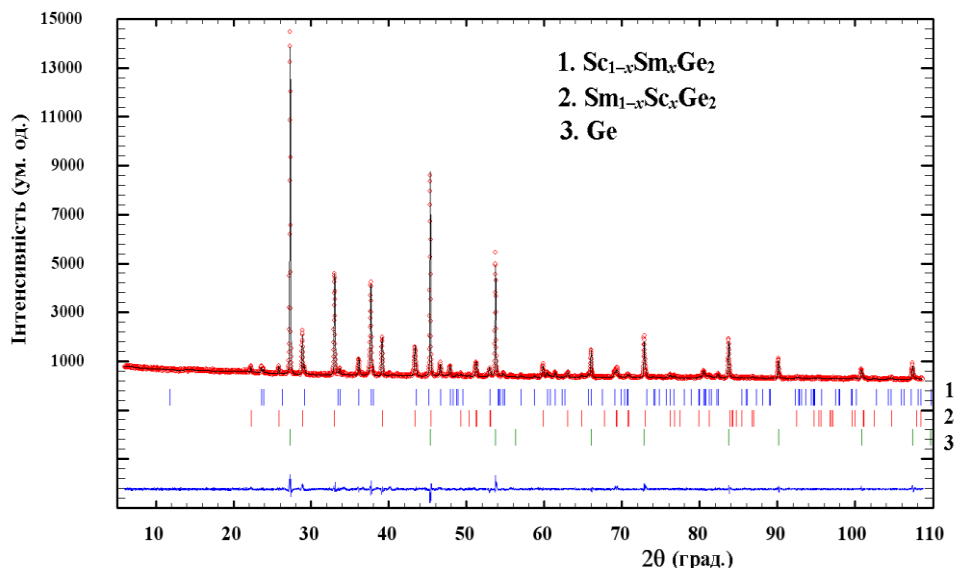


Рис. 4. Експериментальна (кільця), теоретична (лінія) та різницєва (унизу рисунка) дифрактограми зразка $\text{Sc}_{0,19}\text{Sm}_{0,15}\text{Ge}_{0,66}$. Вертикальні риски вказують на положення відбиттів фаз $\text{Sc}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_2$ (СТ ZrSi_2 , $R_1 = 6,75\%$), $\text{Sm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$, $R_1 = 6,68\%$) та Ge

Fig. 4. Experimental (circles), calculated (line) and difference (bottom line) X-ray patterns of the alloy $\text{Sc}_{0,19}\text{Sm}_{0,15}\text{Ge}_{0,66}$. Vertical lines indicate the positions of the reflections of the $\text{Sc}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_2$ (ZrSi_2 structure type, $R_1 = 6,75\%$), $\text{Sm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ ($\alpha\text{-ThSi}_2$ structure type, $R_1 = 6,68\%$) phases and Ge

У табл. 2 наведено умови експерименту та результати уточнення структури індивідуальних фаз сплаву складу $\text{Sc}_{0,19}\text{Sm}_{0,15}\text{Ge}_{0,66}$. Фактично ми маємо чистий ScGe_2 (уточнений склад $\text{Sc}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{Ge}_2$), розчинність Sm дуже незначна, об'єм елементарної комірки незначно збільшується ($V = 0,2204 \text{ nm}^3$) порівняно з літературними даними для ScGe_2 ($V = 0,2195 \text{ nm}^3$) та твердий розчин $\text{Sm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$) незначної протяжності на основі SmGe_2 і германій. Об'єм елементарної комірки зменшується ($V = 0,2397 \text{ nm}^3$) порівняно з літературними даними для SmGe_2 ($V = 0,2416 \text{ nm}^3$). Високий параметр зміщення для атомів Ge свідчить про дефектність структури стосовно атомів германію. Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурах обох фаз наведено у табл. 3.

Таблиця 2

Умови експерименту та результати уточнення структури індивідуальних фаз у зразку $\text{Sc}_{0,19}\text{Sm}_{0,15}\text{Ge}_{0,66}$

Table 2

Experimental conditions and results of the refinement of the crystal structures of the individual phases in the sample $\text{Sc}_{0,19}\text{Sm}_{0,15}\text{Ge}_{0,66}$

Уточнений склад фази	$\text{Sc}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{Ge}_2$	$\text{Sm}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{Ge}_2$
Вміст фази у сплаві, ваг. %	28,5(5)	24,2(3)
Мольна маса, г/моль	768,714	1161,24
Структурний тип	ZrSi_2	$\alpha\text{-ThSi}_2$
Символ Пірсона	$oS12$	$oS24$
Просторова група	$Cmcm$	$I4_1/amd$
Параметри елементарної комірки, нм	$a = 0,3893(2)$ $b = 1,4903(7)$ $c = 0,3798(2)$	$a = 0,4170(1)$ $c = 1,3786(4)$
Об'єм V , нм ³	0,2204(2)	0,2340(1)
Кількість формульних одиниць Z	4	4
Густина D_x , г/см ³	5,7922	1161,24
Дифрактометр	Stoe Stadi P	
Проміння, довжина хвилі λ , нм	Cu $K\alpha$, 1,54060	
Метод сканування	$\theta-2\theta$	
Інтервал 2θ , град	10–100	
Крок сканування, град	0,015	
Час сканування у точці, с	380	
Тип уточнення	Full profile	
Фактори достовірності	$R_p = 4,38\%$, $R_{wp} = 5,69\%$, $R_{EXP} = 4,48\%$	

Таблиця 3

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів і коефіцієнти заповнення позицій у структурі фаз $\text{Sm}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{Ge}_2$ та $\text{Sc}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{Ge}_2$

Table 3

Atomic coordinates, isotropic displacement parameters and site occupancies for $\text{Sm}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{Ge}_2$ and $\text{Sc}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{Ge}_2$

Атоми	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U, \text{\AA}^2$
$\text{Sm}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{Ge}_2$ (CT $\alpha\text{-ThSi}_2$)						
Ge	8e		0	1/4	0,2916(2)	0,068(2)
Sm	4a	0,95	0	3/4	1/8	0,0077(10)
Sc	4a	0,05	0	3/4	1/8	0,0077(10)
$\text{Sc}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{Ge}_2$ (CT ZrSi_2)						
Ge1	4c	1	0	0,0584(3)	1/4	0,011(3)
Ge2	4c	1	0	0,7532(4)	1/4	0,021(3)
Sc	4c	0,981	0	0,3965(6)	1/4	0,008(4)
Sm	4c	0,019	0	0,3965(6)	1/4	0,008(4)

Отримано дифрактограму зі сплаву складу $\text{Sc}_{0,16}\text{Sm}_{0,20}\text{Ge}_{0,64}$ з меншим вмістом германію (дифрактометр STOE STADI P (Cu $K_{\alpha 1}$ -випромінювання)).

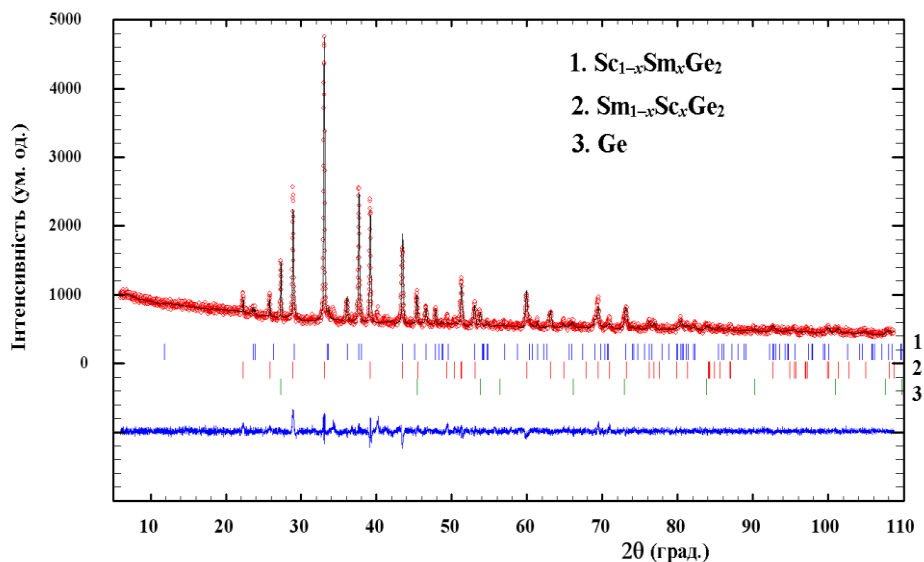


Рис. 5. Експериментальна (кільця), розрахункова (лінія) та різницева (внизу) дифрактограми сплаву $\text{Sc}_{0,16}\text{Sm}_{0,20}\text{Ge}_{0,64}$. Вертикальні риси вказують на положення відбиттів фаз: $\text{Sc}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_2$ (СТ ZrSi_2 , $R_1 = 10,7\%$), $\text{Sm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (СТ $\alpha\text{-ThSi}_2$, $R_1 = 7,50\%$) та Ge

Fig. 5. Experimental (circles), calculated (line) and difference (bottom line) X-ray patterns of the alloy $\text{Sc}_{0,16}\text{Sm}_{0,20}\text{Ge}_{0,64}$. Vertical lines indicate the positions of the reflections of the $\text{Sc}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_2$ (ZrSi_2 structure type, $R_1 = 10,7\%$), $\text{Sm}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ ($\alpha\text{-ThSi}_2$ structure type, $R_1 = 7,50\%$) phases and Ge

Експериментальна, теоретична та різницева дифрактограми зразка $\text{Sc}_{0,16}\text{Sm}_{0,20}\text{Ge}_{0,64}$ показано на рис. 5. Умови експерименту та результати уточнення структури індивідуальних фаз сплаву складу $\text{Sc}_{0,16}\text{Sm}_{0,20}\text{Ge}_{0,64}$ наведено у табл. 4. Згідно з результатами рентгенівського фазового та структурного аналізів, зразок багатозфазний. Фазовий склад аналогічний зразку $\text{Sc}_{0,19}\text{Sm}_{0,15}\text{Ge}_{0,66}$, тільки відрізняється кількісно. Однак варто відмітити, що вміст неідентифікованої фази становить $\sim 2\%$. Вміст германію значно менший.

Як засвідчують результати наших експериментальних досліджень, на основі бінарних дигерманідів ScGe_2 і SmGe_2 утворюються обмежені тверді розчини заміщення різної протяжності. Існування тернарної сполуки [1, 3] не підтверджено.

Таблиця 4

Умови експерименту та результати уточнення структури індивідуальних фаз у зразку $\text{Sc}_{0,16}\text{Sm}_{0,20}\text{Ge}_{0,64}$

Table 4

Experimental conditions and results of the refinement of the crystal structures of the individual phases in the sample $\text{Sc}_{0,16}\text{Sm}_{0,20}\text{Ge}_{0,64}$

Уточнений склад фази	$\text{Sc}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{Ge}_2$	$\text{Sm}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{Ge}_2$
Вміст фази у сплаві, ваг. %	36,0(5)	56,5(5)
Мольна маса, г/моль	781,784	1161,24
Структурний тип	ZrSi_2	$\alpha\text{-ThSi}_2$
Символ Пірсона	<i>o</i> S12	<i>o</i> S24
Просторова група	<i>Cmcm</i>	<i>I4₁/amd</i>
Параметри елементарної комірки, нм	$a = 0,3896(4)$ $b = 1,4917(1)$ $c = 0,3799(4)$	$a = 0,4162(2)$ $c = 1,3782(4)$
Об'єм V , нм ³	0,2208(4)	0,2388(2)
Кількість формульних одиниць Z	4	4
Дифрактометр	Stoe Stadi P	
Проміння, довжина хвилі λ , нм	Cu $K\alpha$, 1,54060	
Метод сканування	θ - 2θ	
Інтервал 2θ , град	10–100	
Крок сканування, град	0,015	
Час сканування у точці, с	380	
Тип уточнення	Full profile	
Фактори достовірності	$R_P = 3,65\%$, $R_{WP} = 4,74\%$, $R_{EXP} = 3,97\%$	

Грунтуючись на літературних відомостях та комбінуючи співвідношення атомних радіусів компонентів, синтезовано зразки, які б відповідали ймовірним складам тернарних сполук $\text{Sc}_{0,33}\text{R}_{0,67}\text{Ge}_2$, де R – La, Gd, Tb та зроблено рентгенівський фазовий і рентгеноструктурний аналіз сплавів, відпалених при 870 К. Спостережувані дифрактограми сплавів перерізу ScGe_2 – LaGe_2 показано на рис. 6.

Зразки – двофазні. Обчислено параметри та об'єм елементарної комірки: для зразка $\text{Sc}_{0,17}\text{La}_{0,17}\text{Ge}_{0,66}$ (СТ $\alpha\text{-GdSi}_2$, СП *o*I12, ПГ *Imma*, $a = 0,4199(3)$, $b = 0,4177(3)$, $c = 1,3581(2)$, $V = 0,238$ нм³; СТ ZrSi_2 , *o*S12, ПГ *Cmcm*, $a = 0,4102(5)$, $b = 1,5658(2)$, $c = 0,3360(1)$, $V = 0,216$ нм³); для зразка $\text{Sc}_{0,15}\text{La}_{0,19}\text{Ge}_{0,66}$ (СТ $\alpha\text{-GdSi}_2$, СП *o*I12, ПГ *Imma*, $a = 0,4194(4)$, $b = 0,4159(3)$, $c = 1,3526(2)$; $V = 0,2386$ нм³; СТ ZrSi_2 , *o*S12, ПГ *Cmcm*, $a = 0,4123(3)$, $b = 1,5754(1)$, $c = 0,3368(2)$ $V = 0,219$ нм³).

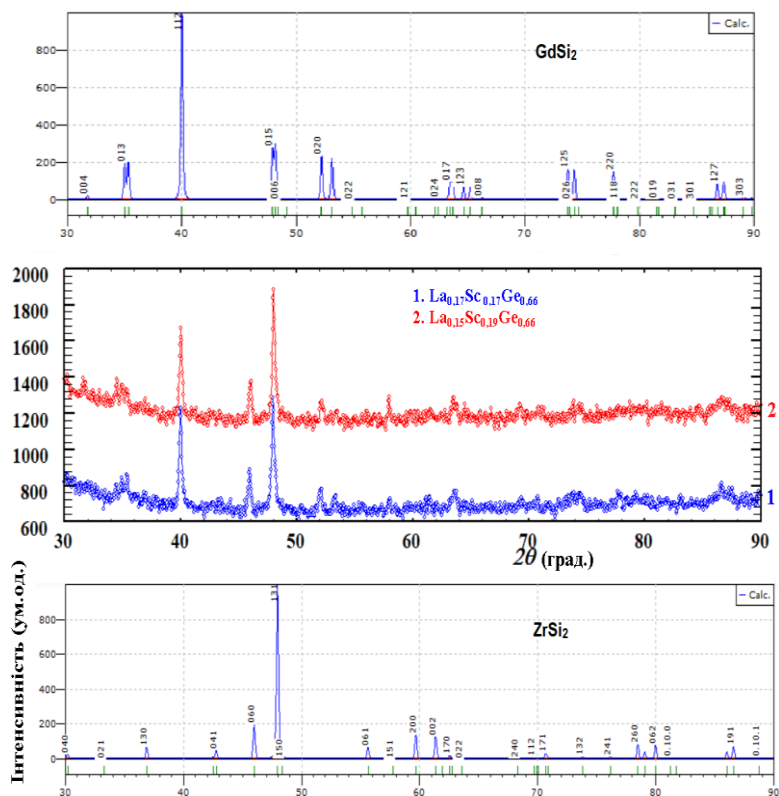


Рис. 6. Спостережувані дифрактограми сплавів перерізу $\text{ScGe}_2\text{--LaGe}_2$
 Fig. 6. Observed X-ray patterns of the alloys of $\text{ScGe}_2\text{--LaGe}_2$ cross section

Сплави складу $\text{Sc}_{0,04}\text{Gd}_{0,30}\text{Ge}_{0,66}$, $\text{Sc}_{0,06}\text{Gd}_{0,28}\text{Ge}_{0,66}$, $\text{Sc}_{0,08}\text{Gd}_{0,26}\text{Ge}_{0,66}$, $\text{Sc}_{0,03}\text{Tb}_{0,31}\text{Ge}_{0,66}$, $\text{Sc}_{0,05}\text{Tb}_{0,29}\text{Ge}_{0,66}$ є з області гомогенності твердих розчинів $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (СТ TbGe_2) і $\text{Tb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (СТ TbGe_2). Спостережувані дифрактограми сплавів перерізів $\text{ScGe}_2\text{--GdGe}_2$ і $\text{ScGe}_2\text{--TbGe}_2$ показано на рис. 7.

Параметри та об'єм елементарної комірки в області твердих розчинів $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (СТ TbGe_2) і $\text{Tb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (СТ TbGe_2) наведено в табл. 5.

Методами СЕМ та ЕДРС визначили якісний і кількісний елементний склад фаз у полікристалічних зразках. Мікрофотографії поверхні шліфів та кількісний склад фаз за результатами ЕДРС аналізу показано на рис. 8. Елементний склад усіх синтезованих зразків підтверджено методом рентгенфлуоресцентної спектроскопії.

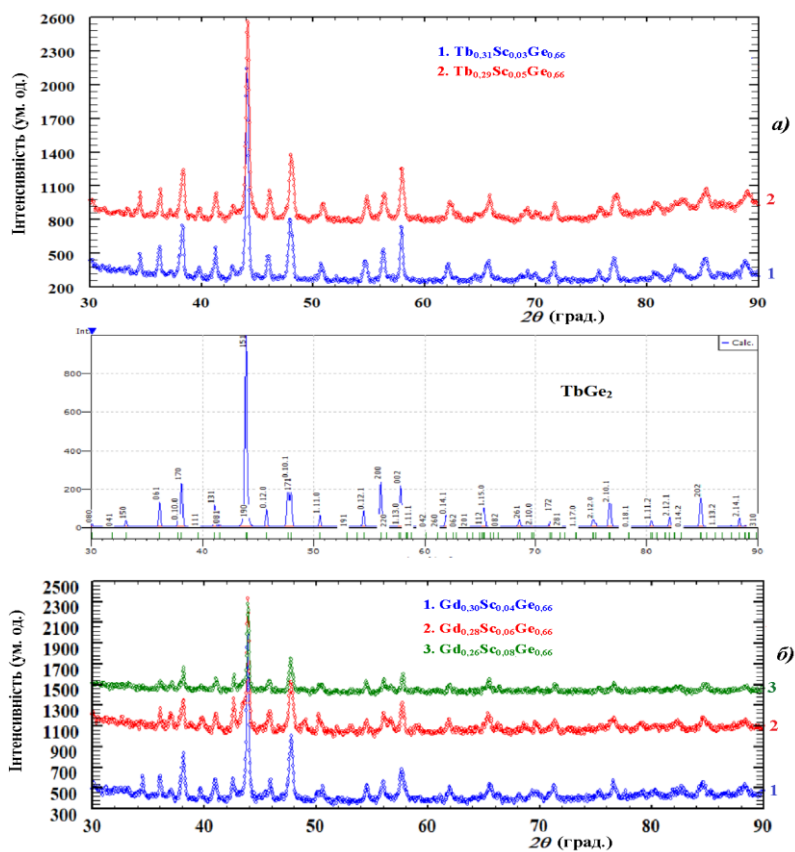


Рис. 7. Спостережувані дифрактограми сплавів перерізів:

a – ScGe₂–TbGe₂; *b* – ScGe₂–GdGe₂

Fig. 7. Observed X-ray patterns of the alloys of:

a – ScGe₂–GdGe₂ cross section; *b* – ScGe₂–TbGe₂ cross section

Таблиця 5

Параметри та об'єм елементарної комірки в області твердих розчинів
Gd_{1-x}Sc_xGe₂ і Tb_{1-x}Sc_xGe₂

Table 5

The unit-cell parameters within the homogeneity range of Gd_{1-x}Sc_xGe₂
and Tb_{1-x}Sc_xGe₂ solid solution

Склад сплавів (ат. частки)				Параметри комірки, нм			V, нм ³
Sc	Gd	Tb	Ge	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
0,04	0,30	–	0,66	0,4139(2)	3,0018(2)	0,4034(3)	0,501
0,06	0,28	–	0,66	0,4134(2)	3,0022(1)	0,4030(2)	0,500
0,08	0,26	–	0,66	0,4132(5)	2,9992(3)	0,4021(3)	0,499
0,03	–	0,31	0,66	0,4130(1)	2,9747(1)	0,4030(2)	0,495
0,05	–	0,29	0,66	0,4121(3)	2,9737(2)	0,4027(2)	0,493

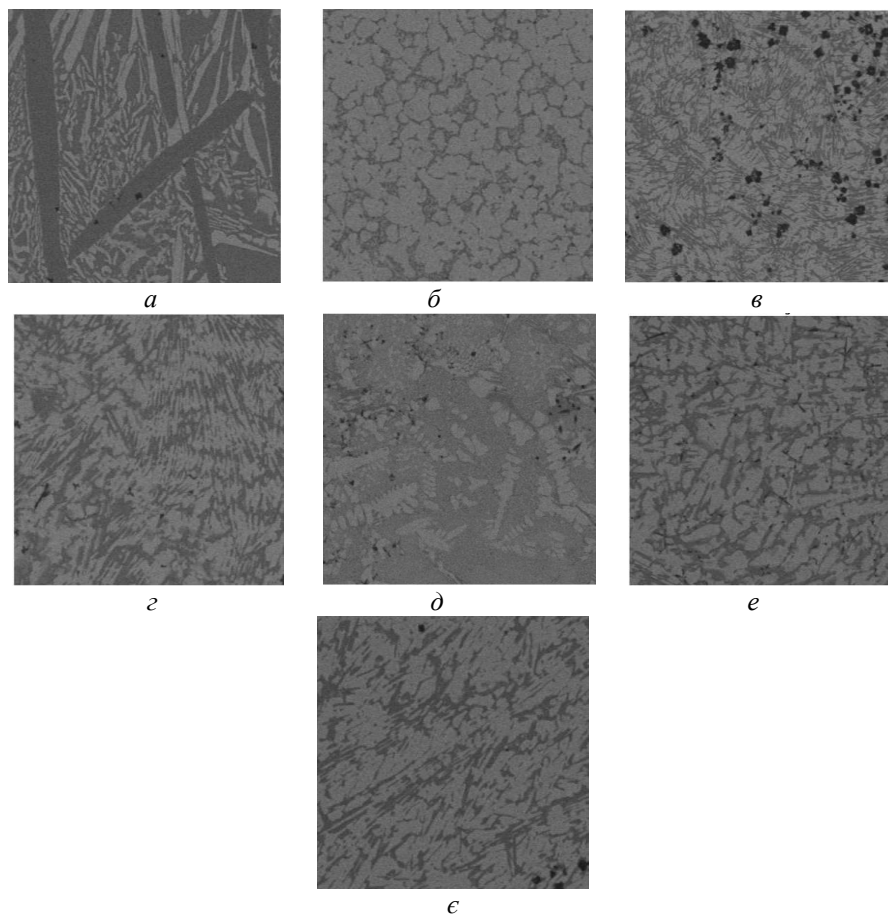


Рис. 8. СЕМ-зображення поверхні шліфів сплавів:

- a* – $\text{Sc}_{0,19}\text{Sm}_{0,15}\text{Ge}_{0,66}$ (темна фаза – $\text{Sc}_{0,36}\text{Sm}_{0,02}\text{Ge}_{0,62}$; сіра фаза – $\text{Sc}_{0,02}\text{Sm}_{0,38}\text{Ge}_{0,60}$);
b – $\text{Sc}_{0,12}\text{Sm}_{0,22}\text{Ge}_{0,66}$ (сіра фаза $\text{Sc}_{0,03}\text{Sm}_{0,37}\text{Ge}_{0,60}$; темна фаза – $\text{Sc}_{0,27}\text{Sm}_{0,14}\text{Ge}_{0,59}$);
в – $\text{Sc}_{0,135}\text{Sm}_{0,205}\text{Ge}_{0,66}$ (сіра фаза – $\text{Sc}_{0,05}\text{Sm}_{0,42}\text{Ge}_{0,53}$; темно-сіра фаза – $\text{Sc}_{0,29}\text{Sm}_{0,05}\text{Ge}_{0,66}$;
 темна фаза – $\text{Sc}_{0,86}\text{Sm}_{0,04}\text{Ge}_{0,10}$); *г* – $\text{Sc}_{0,16}\text{Sm}_{0,18}\text{Ge}_{0,66}$ (сіра фаза – $\text{Sc}_{0,03}\text{Sm}_{0,41}\text{Ge}_{0,56}$;
 темна фаза – $\text{Sc}_{0,32}\text{Sm}_{0,05}\text{Ge}_{0,63}$); *д* – $\text{Sc}_{0,21}\text{Sm}_{0,15}\text{Ge}_{0,64}$ (темно-сіра фаза – $\text{Sc}_{0,24}\text{Sm}_{0,17}\text{Ge}_{0,59}$;
 сіра фаза – $\text{Sc}_{0,06}\text{Sm}_{0,33}\text{Ge}_{0,61}$; темна фаза – $\text{Sc}_{0,29}\text{Sm}_{0,19}\text{Ge}_{0,52}$);
e – $\text{Sc}_{0,16}\text{Sm}_{0,20}\text{Ge}_{0,64}$ (сіра фаза – $\text{Sc}_{0,35}\text{Sm}_{0,05}\text{Ge}_{0,60}$; темна фаза – $\text{Sc}_{0,05}\text{Sm}_{0,31}\text{Ge}_{0,64}$);
е – $\text{Sc}_{0,12}\text{Sm}_{0,24}\text{Ge}_{0,64}$ (сіра фаза – $\text{Sc}_{0,03}\text{Sm}_{0,35}\text{Ge}_{0,62}$; темна фаза – $\text{Sc}_{0,27}\text{Sm}_{0,06}\text{Ge}_{0,67}$)

Fig. 8. SEM-images of the alloys:

- a* – $\text{Sc}_{0,19}\text{Sm}_{0,15}\text{Ge}_{0,66}$ (dark phase – $\text{Sc}_{0,36}\text{Sm}_{0,02}\text{Ge}_{0,62}$; gray phase – $\text{Sc}_{0,02}\text{Sm}_{0,38}\text{Ge}_{0,60}$);
b – $\text{Sc}_{0,12}\text{Sm}_{0,22}\text{Ge}_{0,66}$ (gray phase – $\text{Sc}_{0,03}\text{Sm}_{0,38}\text{Ge}_{0,60}$; dark phase – $\text{Sc}_{0,27}\text{Sm}_{0,14}\text{Ge}_{0,59}$);
c – $\text{Sc}_{0,135}\text{Sm}_{0,205}\text{Ge}_{0,66}$ (gray phase – $\text{Sc}_{0,05}\text{Sm}_{0,42}\text{Ge}_{0,53}$; dark gray phase – $\text{Sc}_{0,29}\text{Sm}_{0,05}\text{Ge}_{0,66}$;
 darkphase – $\text{Sc}_{0,86}\text{Sm}_{0,04}\text{Ge}_{0,10}$); *d* – $\text{Sc}_{0,16}\text{Sm}_{0,18}\text{Ge}_{0,66}$ (gray phase – $\text{Sc}_{0,03}\text{Sm}_{0,41}\text{Ge}_{0,56}$;
 dark phase – $\text{Sc}_{0,32}\text{Sm}_{0,05}\text{Ge}_{0,63}$); *e* – $\text{Sc}_{0,21}\text{Sm}_{0,15}\text{Ge}_{0,64}$ (dark phase фаза – $\text{Sc}_{0,24}\text{Sm}_{0,17}\text{Ge}_{0,59}$;
 gray phase – $\text{Sc}_{0,06}\text{Sm}_{0,33}\text{Ge}_{0,61}$; dark phase – $\text{Sc}_{0,29}\text{Sm}_{0,19}\text{Ge}_{0,52}$);
f – $\text{Sc}_{0,16}\text{Sm}_{0,20}\text{Ge}_{0,64}$ (gray phase – $\text{Sc}_{0,35}\text{Sm}_{0,05}\text{Ge}_{0,60}$; dark phase фаза – $\text{Sc}_{0,05}\text{Sm}_{0,35}\text{Ge}_{0,60}$);
g – $\text{Sc}_{0,16}\text{Sm}_{0,24}\text{Ge}_{0,64}$ (gray phase – $\text{Sc}_{0,03}\text{Sm}_{0,35}\text{Ge}_{0,62}$; dark phase – $\text{Sc}_{0,27}\text{Sm}_{0,06}\text{Ge}_{0,67}$)

Аналіз перерізів $\text{ScGe}_2\text{-RGe}_2$, де $R = \text{Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb}$ і Dy , засвідчив, якщо бінарні дигерманіди кристалізуються у різних структурних типах $\alpha\text{-ThSi}_2$, $\alpha\text{-GdSi}_2$, TbGe_2 , $\text{DyGe}_{1,85}$, ZrSi_2 , то відбувається утворення обмежених твердих розчинів заміщення різної протяжності. У разі посилення кристалохімічних відмінностей компонентів та відсутності ізоструктурності бінарних дигерманідів, як у потрійних системах $\text{Sc}\text{-}\{\text{Y, Dy}\}\text{-Ge}$, на ізоконцентраті 0,667 ат. частки Ge утворюються тернарні сполуки зі структурою типу $\text{YGe}_{1,82}$. У споріднених потрійних системах двох РЗМ та германію між дигерманідами РЗМ утворюються тернарні сполуки, що кристалізуються у структурних типах, які можна зобразити як укладку фрагментів структурних типів AlB_2 , $\alpha\text{-ThSi}_2$, ZrSi_2 .

Схожість і відмінність між системами $\text{ScGe}_2\text{-RGe}_2$ більш повно ілюструє рис. 9.

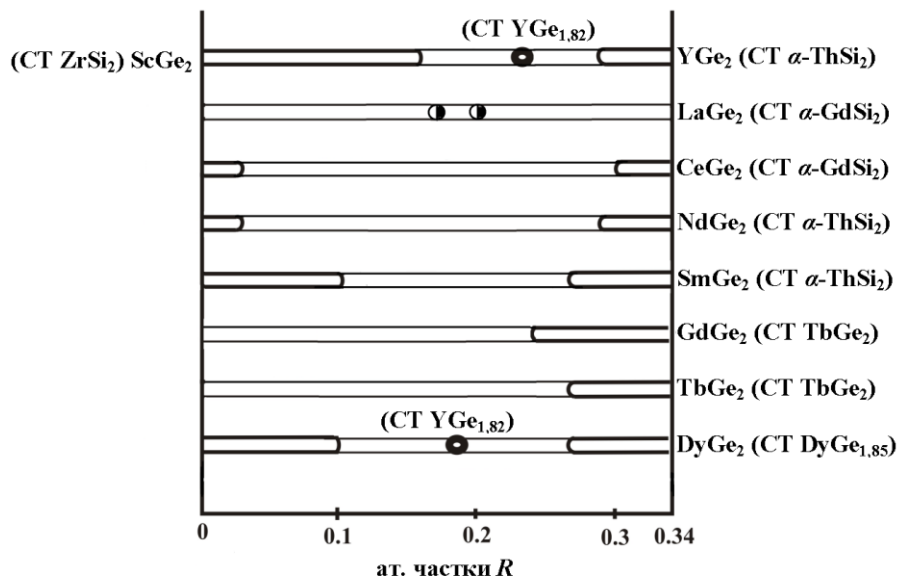


Рис. 9. Фазові рівноваги на перерізах $\text{ScGe}_2\text{-RGe}_2$
Fig. 9. Phase equilibria at $\text{ScGe}_2\text{-RGe}_2$ cross section

4. Висновки

Методами рентгенівського фазового аналізу, рентгенівської скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії та рентгенівської флуоресцентної спектроскопії побудовано фазові рівноваги на перерізі $\text{ScGe}_2\text{-SmGe}_2$, досліджено деякі сплави перерізів $\text{ScGe}_2\text{-RGe}_2$, де $R = \text{La, Gd, Tb}$. Визначено межі твердих розчинів заміщення різної протяжності на основі бінарних сполук: сполука SmGe_2 (CT $\alpha\text{-ThSi}_2$) розчиняє $\sim 0,10$ ат. частки Sc, сполука ScGe_2 (CT ZrSi_2) – 0,07 ат. частки Sm. Уточнено кристалічну структуру індивідуальних фаз для деяких сплавів. З'ясовано, що зразки на перерізі між сполуками LaGe_2 і ScGe_2 двофазні. На основі бінарних германідів Gd і Tb утворюються обмежені тверді розчин заміщення $\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ і $\text{Tb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ge}_2$ (CT TbGe_2).

1. *Bodak O. I., Shpyrka Z. M., Mokra I. R.* Peculiarities of the interaction of the components in the system of two rare earth metals and germanium // *J. Alloys Compd.* 1997. No. 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)
2. *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).
3. *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).
4. *Kokhan Z. M., Bodak O. I.* The investigation of the Ce–Sc–Ge system // *Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater.* 1983. Vol.19, No. 7. P. 1094–1097 (in russian).
5. *Shpyrka Z. M., Bruskov V. A., Mokra I. R.* at el. Crystal structure of the $R_{1,22}Sc_3Ge_4$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$) and $Ce_{3,66}Y_{0,86}Ge_4$ ternary compounds // *Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater.* 1990. Vol. 26, No. 5. P. 969–972 (in russian).
6. *Shpyrka Z., Hrenyukh V., Herman N.* at el. Refinement of phase equilibria and crystal structure of the compounds in Sc–Ce–Ge system // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim.* 2017. Iss. 58. P. 93–101 (in Ukrainian).
7. *Hrenyukh V., Shpyrka Z., Pavlyuk V.* Representatives of Sm_5Ge_4 structure type // *Coll. Abstr. XIV conf. “Lviv Chemical Readings–2015”*. Lviv, 2015. P. 269 (in Ukrainian).
8. *Shpyrka Z., Mokra I. R., Bodak O. I.* System Nd–Sc–Ge // *Izv. RAN. Metally.* 1995. No. 6. P. 162–164 (in russian).
9. *Shpyrka Z., Mokra I. R.* Systems Sc–{Dy,Y}–Ge // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim.* 1991. Vol. 31. P. 36–40 (in Ukrainian).
10. *Shpyrka Z. M.* Interaction of scandium and germanium with yttrium or dysprosium // *Coll. Abstr. V Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd.* Lviv, 1989. P. 69 (in russian).
11. *Shpyrka Z., Hrenuh V., Demchenko P., Pavlyuk V.* New representatives of the $YGe_{1,82}$ structure type // *Coll. Abstr. XIII Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd.* Lviv, 2016. P. 86.
12. *Shpyrka Z. M., Bodak O. I., Mokra I. R., Pecharskij V. K.* Crystal structure of the $Sm_{0,625}Lu_{0,375}Ge_{1,85}$ compound // *Coll. Abs. VI Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd.* Lviv, 1995. P. 94.
13. *Kravchuk O., Shpyrka Z., Pavlyuk V.* Section $SmGe_2$ – $LuGe_2$ // *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 quazibinary cross section $SmGe_2$ – $LuGe_2$ // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Iss. 59. P. 83–89 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.083>
15. *Mokra I. R., Pecharsky V. K., Shpyrka Z. M.* at el. Crystal structure of the $DyGe_{1,85}$ compound // *Dop. Akad. Nauk Ukr. RSR.* 1989. Ser. B. No. 3. P. 45–50 (in Ukrainian).
16. *Shpyrka Z., Chyh Yu., Yuziv O., German N., Pavluk V.* X-ray investigation of alloys on the RGe_2 – $LuGe_2$ ($R = Pr, Nd$) and $SmGe_2$ – $R'Ge_2$ ($R' = Gd, Tb, Ho, Er, Tm$) sections // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2019. Iss. 60. P. 64–71 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.064>
17. *Schobinger Papamantellos P., De Mooij D. B., Buschow K. H. J.* Crystallographic and magnetic structure of $TbGe_2$ // *J. Less. Comm. Met.* 1988. Vol.144. P. 265–274.

18. *Rodriguez-Carvajal J.* Program FullProf. 2k (Version 2.90. Sep. 2004. LLB JRC).
19. *Kraus W.* PowderCell for Windows // Federal Institute for Materials Research and Testing. Berlin, 1999.
20. *Akselrud L.G.* Use of the CSD program package for structure determination from powder data // Mater. Sci. Forum. 1993. Vol. 133–136. P. 335–340.
21. *Ivanushko A.* Refinement of phase equilibria at the ScGe₂–SmGe₂ section // Coll. Abstr. XVI conf. “Lviv Chemical Readings–2021”. Lviv, 2021. P. H21 (in Ukrainian).

ScGe₂–RGe₂ SECTIONS (*R* – La, Sm, Gd, Tb)

A. Ivanushko, Z Shpyrka*, N. German, P. Demchenko

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: zinoviya.shpyrka@lnu.edu.ua*

X-ray phase analysis, X-ray scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy and X-ray fluorescence spectroscopy were used to construct phase balance on ScGe₂–RGe₂ sections, where *R* – La, Sm, Gd, Tb.

The compound SmGe₂ (α -ThSi₂ structure type) dissolves ~ 0,10 at. part. Sc, the compound ScGe₂ (ZrSi₂ structure type) dissolves 0,07 at. part. Sm. The crystal structures of individual phases are refined for the samples: Sc_{0,19}Sm_{0,15}Ge_{0,66}; Sc_{1-x}Sm_xGe₂ (refined composition Sc_{0,98}Sm_{0,02}Ge₂, ST ZrSi₂) and Sm_{1-x}Sc_xGe₂ (refined composition Sm_{0,95}Sc_{0,05}Ge₂, α -ThSi₂ structure type); Sc_{0,16}Sm_{0,20}Ge_{0,64}; Sc_{1-x}Sm_xGe₂ (refined composition Sc_{0,95}Sm_{0,05}Ge₂, ZrSi₂ structure type) and Sm_{1-x}Sc_xGe₂ (refined composition Sm_{0,95}Sc_{0,05}Ge₂, α -ThSi₂ structure type).

Samples in the cross section between LaGe₂ (α -ThSi₂ structure type) and ScGe₂ (ZrSi₂ structure type) compounds are two-phase. Based on the binary germanides GdGe₂ and TbGe₂ (TbGe₂ structure type), a limited solid substitution solution is formed.

Scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy determined the qualitative and quantitative elemental composition of polycrystalline samples: Sc_{0,19}Sm_{0,15}Ge_{0,66}, Sc_{0,12}Sm_{0,22}Ge_{0,66}, Sc_{0,135}Sm_{0,205}Ge_{0,66}, Sc_{0,12}Sm_{0,18}Ge_{0,66}, Sc_{0,21}Sm_{0,15}Ge_{0,64}, Sc_{0,16}Sm_{0,20}Ge_{0,64}, Sc_{0,16}Sm_{0,20}Ge_{0,64}.

Keywords: rare earth metals, germanides, crystal structure, limited solid solutions, X-ray structural analysis, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy.

Стаття надійшла до редколегії 26.10.2022

Прийнята до друку 17.05.2023