

УДК 548.736.4

ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕРІЗІВ $GdSi_2-RGe_2$ ($R = Tm, Dy$)

Л. Лучит, Н. Герман, З. Шпирка

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

Методами рентгенівського фазового та рентгеноструктурного аналізів досліджено взаємодію компонентів на перерізах $GdSi_2-DyGe_2$ та $GdSi_2-TmGe_2$ за температури 873 К.

З'ясовано, що на перерізах $GdSi_2-DyGe_2$ та $GdSi_2-TmGe_2$ утворюються тверді розчини заміщення, у яких відбувається поступовий концентраційний перехід від ромбічної структури типу $\alpha-GdSi_2$ в тетрагональну типу $\alpha-ThSi_2$ і навпаки. В квазіпотрійних системах $GdSi_2-GdGe_2-DyGe_2$ та $GdSi_2-GdGe_2-TmGe_2$ виявлено два поля існування структур: ромбічної $\alpha-GdSi_2$ та тетрагональної $\alpha-ThSi_2$, між якими відбувається неперервний перехід.

Ключові слова: кристалічна структура, твердий розчин, структурний тип, силіцид, германід, рідкісноземельний метал, рентгенівський фазовий, рентгеноструктурний аналізи.

Відомостей про вивчення фазових рівноваг у чотирикомпонентних системах $Gd-Dy-Si-Ge$ та $Gd-Tm-Si-Ge$ у літературі немає.

Аналіз літературних даних потрійних систем $Gd-Si-Ge$ [1, 2], $Tm-Si-Ge$ [3, 4], $Gd-Dy-Ge$ [5], $Gd-Tm-Ge$ [6] засвідчує, що близькість кристалографічних характеристик атомів рідкісноземельних металів (РЗМ) у поєднанні з ізоструктурністю бінарних сполук зумовлює утворення неперервних рядів твердих розчинів (НРТР), відсутність ізоструктурності сполук спричиняє утворення обмежених твердих розчинів заміщення різної протяжності, а посилення кристалохімічних відмінностей між компонентами сприяє утворенню тернарних сполук.

Наша мета – дослідити взаємодію компонентів на перерізах $GdSi_2-RGe_2$, де $R = Tm$ та Dy .

Для дослідження ми синтезували 20 чотирикомпонентних сплавів. Хімічний склад шихти синтезованих зразків наведено в табл. 1, 2. Зразки виготовляли сплавленням шихти з компактних металів високої чистоти з вмістом основного компонента > 99,7 мас. % в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді за допомогою вольфрамового електрода, що не витрачається, в атмосфері аргону (99,998 об. % Ar), додатково очищеного за допомогою Ті-гетера, під тиском 0,5 атм. Втрати під час сплавлення не перевищували 1 мас. % від маси вихідної шихти. Для гомогенізації сплавів їх відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах за температури 873 К упродовж 720 год з подальшим гартуванням у холодній воді.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили за дифрактограмами зразків, одержаними на порошковому дифрактометрі ДРОН-4-07 (проміння FeK_{α} , кроковий метод реєстрації дифракційної картини: $\theta-2\theta$ сканування, крок сканування – $0,05^\circ$ $\theta/2\theta$, час сканування у точці – 3–5 с). Щоб запобігти текстуруванню, зразки наносили

у вигляді пасти з розтертого в індиферентному маслі порошку сплаву на поверхню кварцової кювети. Режим роботи підбирали з найбільш вигідним відношенням інтенсивності піків до фону. Ідентифікували фази порівнянням дифрактограм досліджуваних зразків із теоретично розрахованими за допомогою програми WinXPow [7] дифрактограмами чистих компонентів та бінарних сполук.

Розрахунки та індексування дифрактограм виконували з використанням програм FULLPROF [8] (уточнення періодів ґратки) і POWDER CELL [9] (розрахунок теоретичних дифрактограм), а також баз даних TYPX [10] (стандартизовані дані структурних типів неорганічних сполук) і PAULING FILE [11] (структурні характеристики неорганічних сполук).

Усі розрахунки, пов'язані з уточненням структури, проводили за масивами, одержаними з полікристалічних зразків за допомогою програми для структурного аналізу CSD [12].

Таблиця 1

Хімічний та фазовий склад сплавів на перерізах $GdSi_2-DyGe_2$

Номер сплаву	Склад сплавів, ат. %				Фазовий склад
	Gd	Dy	Si	Ge	
32	23,3	10,0	56,7	10,0	¹⁾ Gd _{0,7} Dy _{0,3} (Si _{1-x} Ge _x) ₂ (CT α-GdSi ₂)
33	23,3	10,0	46,7	20,0	¹⁾ Gd _{0,7} Dy _{0,3} (Si _{1-x} Ge _x) ₂ (CT α-GdSi ₂)
34	23,3	10,0	36,7	30,0	¹⁾ Gd _{0,7} Dy _{0,3} (Si _{1-x} Ge _x) ₂ (CT α-GdSi ₂)
35	23,3	10,0	26,7	40,0	¹⁾ Gd _{0,7} Dy _{0,3} (Si _{1-x} Ge _x) ₂ (CT α-ThSi ₂)
36	23,3	10,0	16,7	50,0	¹⁾ Gd _{0,7} Dy _{0,3} (Si _{1-x} Ge _x) ₂ (CT α-ThSi ₂)
37	13,3	20,0	16,7	50,0	²⁾ Gd _{0,4} Dy _{0,6} (Si _{1-x} Ge _x) ₂ (CT α-ThSi ₂)
38	13,3	20,0	26,7	40,0	²⁾ Gd _{0,4} Dy _{0,6} (Si _{1-x} Ge _x) ₂ (CT α-ThSi ₂)
39	13,3	20,0	36,7	30,0	²⁾ Gd _{0,4} Dy _{0,6} (Si _{1-x} Ge _x) ₂ (CT α-ThSi ₂)
40	13,3	20,0	46,7	20,0	²⁾ Gd _{0,4} Dy _{0,6} (Si _{1-x} Ge _x) ₂ (CT α-GdSi ₂)
41	13,3	20,0	56,7	10,0	²⁾ Gd _{0,4} Dy _{0,6} (Si _{1-x} Ge _x) ₂ (CT α-GdSi ₂)

Примітка. 1) $x = 0,15-0,75$; 2) $x = 0,75-0,15$.

Таблиця 2

Хімічний та фазовий склад сплавів на перерізах $GdSi_2-TmGe_2$

Номер сплаву	Склад сплавів, ат. %				Фазовий склад
	Gd	Tm	Si	Ge	
13	23,3	10,0	56,7	10,0	¹⁾ Gd _{0,7} Tm _{0,3} (Si _{1-y} Ge _y) ₂ (CT α-GdSi ₂)
14	23,3	10,0	46,7	20,0	¹⁾ Gd _{0,7} Tm _{0,3} (Si _{1-y} Ge _y) ₂ (CT α-GdSi ₂)
15	23,3	10,0	36,7	30,0	¹⁾ Gd _{0,7} Tm _{0,3} (Si _{1-y} Ge _y) ₂ (CT α-GdSi ₂)
16	23,3	10,0	26,7	40,0	¹⁾ Gd _{0,7} Tm _{0,3} (Si _{1-y} Ge _y) ₂ (CT α-ThSi ₂)
17	23,3	10,0	16,7	50,0	¹⁾ Gd _{0,7} Tm _{0,3} (Si _{1-y} Ge _y) ₂ (CT α-ThSi ₂)
18	13,3	20,0	16,7	50,0	²⁾ Gd _{0,4} Tm _{0,6} (Si _{1-y} Ge _y) ₂ (CT α-ThSi ₂)
19	13,3	20,0	26,7	40,0	²⁾ Gd _{0,4} Tm _{0,6} (Si _{1-y} Ge _y) ₂ (CT α-ThSi ₂)
20	13,3	20,0	36,7	30,0	²⁾ Gd _{0,4} Tm _{0,6} (Si _{1-y} Ge _y) ₂ (CT α-ThSi ₂)
21	13,3	20,0	46,7	20,0	²⁾ Gd _{0,4} Tm _{0,6} (Si _{1-y} Ge _y) ₂ (CT α-GdSi ₂)
22	13,3	20,0	56,7	10,0	²⁾ Gd _{0,4} Tm _{0,6} (Si _{1-y} Ge _y) ₂ (CT α-GdSi ₂)

Примітка. 1) $y = 0,15-0,75$; 2) $y = 0,75-0,15$.

Для всіх зразків перерізів $\text{GdSi}_2\text{-DyGe}_2$ та $\text{GdSi}_2\text{-TmGe}_2$ отримано дифрактограми та виконано рентгенівський фазовий аналіз (рис. 1 і 2, відповідно).

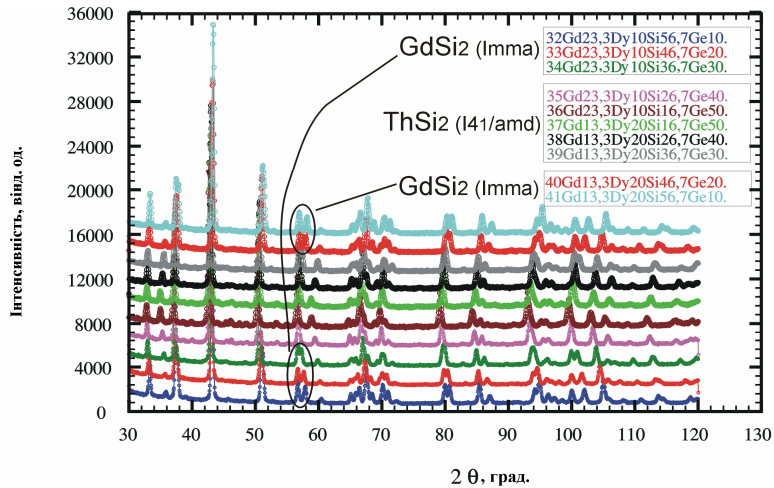


Рис. 1. Спостережувані дифрактограми сплавів перерізу $\text{GdSi}_2\text{-DyGe}_2$ при 873 К (склад сплавів відповідає складу і номеру сплавів у табл. 1).

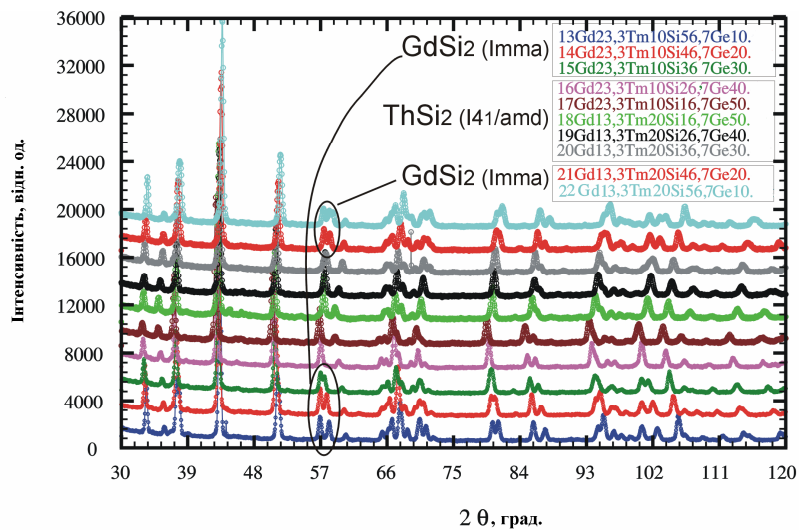


Рис. 2. Спостережувані дифрактограми сплавів перерізу $\text{GdSi}_2\text{-TmGe}_2$ при 873 К (склад сплавів відповідає складу і номеру сплавів у табл. 2).

Отримані дифрактограми проіндексовано та обчислено параметри елементарних комірок (табл. 3, 4). Як засвідчують результати рентгенівського фазового аналізу, на перерізах $\text{GdSi}_2\text{-DyGe}_2$ та $\text{GdSi}_2\text{-TmGe}_2$ утворюються тверді розчини заміщення з послідовною зміною структурних типів (СТ) $\alpha\text{-GdSi}_2 \leftrightarrow \alpha\text{-ThSi}_2$.

Таблиця 3

Зміна параметрів елементарних комірок сплавів перерізу $GdSi_2-DyGe_2$

Склад сплаву, ат. %	Структурний тип	Параметри комірки, нм		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$Gd_{0,233}Dy_{10}Si_{56,7}Ge_{10}$	$\alpha-GdSi_2$	0,4074(2)	0,4002(2)	1,3510(5)
$Gd_{23,3}Dy_{10}Si_{46,7}Ge_{20}$	$\alpha-GdSi_2$	0,40736(5)	0,40140(5)	1,3533(1)
$Gd_{23,3}Dy_{10}Si_{36,7}Ge_{30}$	$\alpha-GdSi_2$	0,4072(3)	0,4049(2)	1,3623(6)
$Gd_{23,3}Dy_{10}Si_{26,7}Ge_{40}$	$\alpha-ThSi_2$	0,40674(5)	-	1,36573(17)
$Gd_{23,3}Dy_{10}Si_{16,7}Ge_{50}$	$\alpha-ThSi_2$	0,40767(4)	-	1,36804(17)
$Gd_{13,3}Dy_{20}Si_{16,7}Ge_{50}$	$\alpha-ThSi_2$	0,40609(2)	-	1,36570(8)
$Gd_{13,3}Dy_{20}Si_{26,7}Ge_{40}$	$\alpha-ThSi_2$	0,40474(4)	-	1,36185(11)
$Gd_{13,3}Dy_{20}Si_{36,7}Ge_{30}$	$\alpha-ThSi_2$	0,4038(3)	-	1,3580(7)
$Gd_{13,3}Dy_{20}Si_{46,7}Ge_{20}$	$\alpha-GdSi_2$	0,4058(1)	0,4001(1)	1,3535(4)
$Gd_{13,3}Dy_{20}Si_{56,7}Ge_{10}$	$\alpha-GdSi_2$	0,4061(1)	0,3984(2)	1,3496(8)

Таблиця 4

Зміна параметрів елементарних комірок сплавів перерізу $GdSi_2-TmGe_2$

Склад сплаву, ат. %	Структурний тип	Параметри комірки, нм		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$Gd_{23,3}Tm_{10}Si_{56,7}Ge_{10}$	$\alpha-GdSi_2$	0,4060(1)	0,3984(1)	1,3510(1)
$Gd_{23,3}Tm_{10}Si_{46,7}Ge_{20}$	$\alpha-GdSi_2$	0,4060(1)	0,4004(1)	1,3533(3)
$Gd_{23,3}Tm_{10}Si_{36,7}Ge_{30}$	$\alpha-GdSi_2$	0,4048(2)	0,4032(2)	1,3597(4)
$Gd_{23,3}Tm_{10}Si_{26,7}Ge_{40}$	$\alpha-ThSi_2$	0,40490(3)	-	1,36193(13)
$Gd_{23,3}Tm_{10}Si_{16,7}Ge_{50}$	$\alpha-ThSi_2$	0,40567(2)	-	1,3631(2)
$Gd_{13,3}Tm_{20}Si_{16,7}Ge_{50}$	$\alpha-ThSi_2$	0,4051(7)	-	1,36010(1)
$Gd_{13,3}Tm_{20}Si_{26,7}Ge_{40}$	$\alpha-ThSi_2$	0,40575(5)	-	1,3561(14)
$Gd_{13,3}Tm_{20}Si_{36,7}Ge_{30}$	$\alpha-ThSi_2$	0,4047(3)	-	1,3531(8)
$Gd_{13,3}Tm_{20}Si_{46,7}Ge_{20}$	$\alpha-GdSi_2$	0,4031(4)	0,4008(4)	1,348(2)
$Gd_{13,3}Tm_{20}Si_{56,7}Ge_{10}$	$\alpha-GdSi_2$	0,4031(2)	0,3959(2)	1,341(1)

У потрійній системі $Gd-Si-Ge$ в області гомогенності твердого розчину заміщення $Gd(Si,Ge)_{2-x}$ в разі зміни складу також простежують неперервний концентраційний перехід тетрагональної структури $\alpha-ThSi_2$ у ромбічну $\alpha-GdSi_2$ (без існування двофазової області) [1, 2]. Однак на перерізах $GdGe_2-DyGe_2$ та $GdGe_2-TmGe_2$ на основі бінарних дигерманідів, що належать до різних структурних типів утворюються обмежені тверді розчини заміщення, між якими існує двофазова область. Системи $GdSi_2-DyGe_2-GdGe_2$ та $GdSi_2-TmGe_2-GdGe_2$ можемо вважати квазіпотрійними, оскільки всі рівноваги лежать на перерізах (рис. 3, 4). Значну область у цих системах займає фаза зі структурою типу $\alpha-ThSi_2$, яка є стабільною за температури відпалювання.

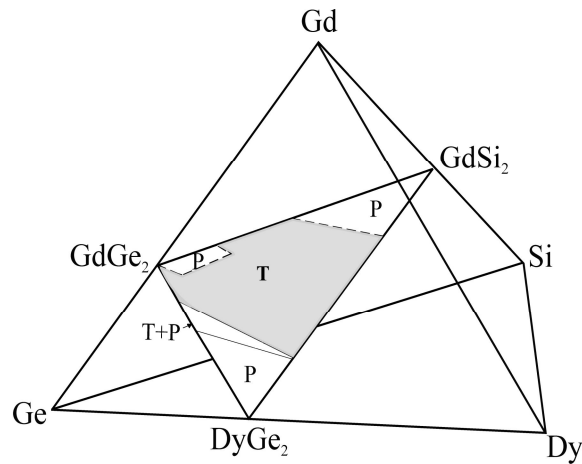


Рис. 3. Ізотермічний переріз діаграми стану квазіпотрійної системи $\text{GdSi}_2\text{-DyGe}_2\text{-GdGe}_2$ при 873 К: P – область існування ромбічної структури типу $\alpha\text{-GdSi}_2$; T – область існування тетрагональної структури типу $\alpha\text{-ThSi}_2$; T+P – двофазова область на перерізі $\text{GdGe}_2\text{-DyGe}_2$.

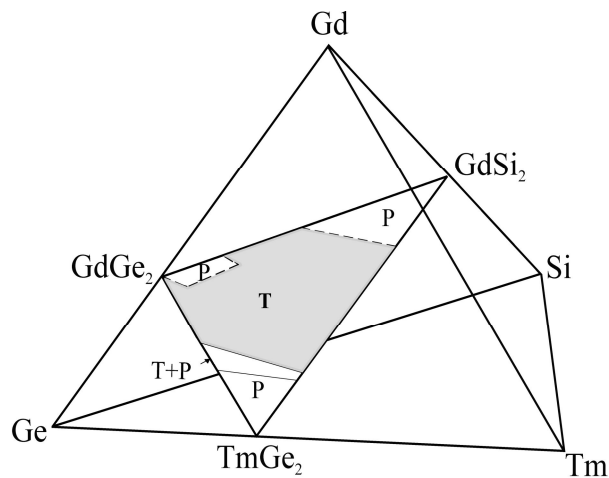


Рис. 4. Ізотермічний переріз діаграми стану квазіпотрійної системи $\text{GdSi}_2\text{-TmGe}_2\text{-GdGe}_2$ при 873 К: P – область існування ромбічної структури типу $\alpha\text{-GdSi}_2$; T – область існування тетрагональної структури типу $\alpha\text{-ThSi}_2$; T+P – двофазова область на перерізі $\text{GdGe}_2\text{-TmGe}_2$.

За даними дифрактометричного дослідження полікристалічного зразка складу $\text{Gd}_{0,133}\text{Dy}_{0,20}\text{Si}_{0,167}\text{Ge}_{0,50}$, з області твердого розчину $\text{Gd}_{0,4}\text{Dy}_{0,6}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$, у якому відбувається перехід структур ромбічна \leftrightarrow тетрагональна \leftrightarrow ромбічна, визначено його структуру. Методом порошку з'ясовано, що кристалічна структура сплаву складу $\text{Gd}_{0,133}\text{Dy}_{0,20}\text{Si}_{0,167}\text{Ge}_{0,50}$ належить до тетрагонального структурного типу $\alpha\text{-ThSi}_2$. На рис. 5 зображено дифрактограму сплаву складу $\text{Gd}_{0,133}\text{Dy}_{0,20}\text{Si}_{0,167}\text{Ge}_{0,50}$ з області твердого розчину $\text{Gd}_{0,4}\text{Dy}_{0,6}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$. Координати, ізотропні параметри теплового коливання атомів і коефіцієнти заповнення позицій (КЗП) наведено в табл. 5.

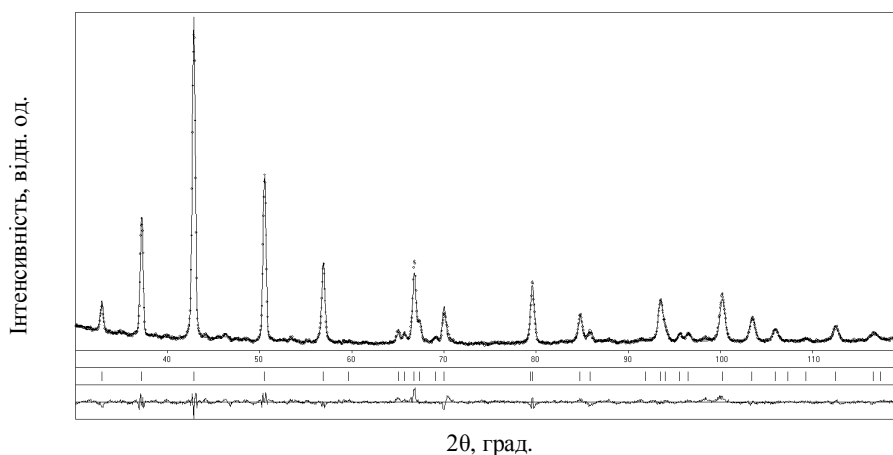


Рис. 5. Експериментальна (крапки), розрахована (суцільна лінія) та різницєва (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми сплаву складу $Gd_{0,133}Dy_{0,20}Si_{0,167}Ge_{0,50}$.

Таблиця 5

Параметри атомів для сплаву складу $Gd_{0,133}Dy_{0,20}Si_{0,167}Ge_{0,50}$
 (СТ α -ThSi₂, ПГ $I4_1/amd$, $a = 0,40609(2)$, $c = 1,36570(8)$ нм,
 $R_1 = 0,0635$, $R_p = 0,1341$)

Атоми	ПСТ	x	y	z	$B_{130}, 10^2 \text{ нм}^2$
0,65(13) Gd + 0,35(13) Dy	4a	0	1/4	7/8	0,41(6)
0,53(1) Ge + 0,47(1) Si	8e	0	1/4	0,4566(2)	2,10(11)

На рис. 6 зображено дифрактограму сплаву складу $Gd_{0,233}Dy_{0,10}Si_{0,467}Ge_{0,20}$ з області твердого розчину $Gd_{0,7}Dy_{0,3}(Si_{1-x}Ge_x)_2$, а в табл. 6 наведено результати його повного структурного уточнення методом порошку.

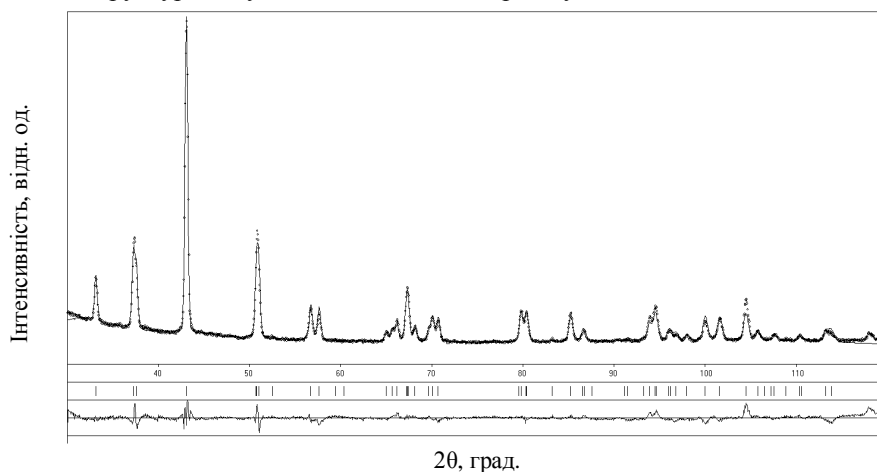


Рис. 6. Експериментальна (крапки), розрахована (суцільна лінія) та різницєва (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми сплаву складу $Gd_{0,233}Dy_{0,10}Si_{0,467}Ge_{0,20}$.

Таблиця 6

Параметри атомів для сплаву складу $Gd_{0,233}Dy_{0,10}Si_{0,467}Ge_{0,20}$
(СТ α -GdSi₂, ПГ *Imma*, $a = 0,40736(5)$, $b = 0,40140(5)$ $c = 1,3553(1)$ нм,
 $R_1 = 0,0989$, $R_p = 0,1608$)

Атоми	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$V_{\text{вог}}, 10^3 \text{ нм}^2$
0,500 Gd + 0,500 Dy	4 <i>a</i>	1/4	1/2	0,6255(4)	0,67(10)
0,88(3) Si + 0,12(3) Ge	4 <i>a</i>	1/4	1/2	0,036(2)	1,7(4)
0,55(4) Si + 0,45(4) Ge	4 <i>a</i>	1/4	1/2	0,213(2)	5,3(5)

На перерізах GdSi₂-GdGe₂, GdSi₂-DyGe₂, DyGe₂-GdGe₂ та GdSi₂-GdGe₂, GdSi₂-TmGe₂, TmGe₂-GdGe₂ утворюються тверді розчини заміщення зі зміною симетрії кристалічної структури: у разі зміни складу простежуються неперервні переходи тетрагональної структури α -ThSi₂ у ромбічну α -GdSi₂ і навпаки. Ромбічна структура α -GdSi₂ відрізняється від тетрагональної α -ThSi₂ незначною ромбічною деформацією, унаслідок чого змінюється симетрія координаційних многогранників. Структура α -GdSi₂ характерна для низькотемпературних, а α -ThSi₂ – для високотемпературних модифікацій бінарних силіцидів і германідів. У квазіпотрійних системах GdSi₂-GdGe₂-DyGe₂ та GdSi₂-GdGe₂-TmGe₂ тетрагональна структура займає значну область. Очевидно, що за дослідженої температури відпалювання вона стабілізується домішками РЗМ і є стійкішою, ніж α -GdSi₂.

1. Муратова Л. О. Тверді розчини між дигерманідами і дисиліцидами в системах Pr-Ge-Si і Gd-Ge-Si // Вісн. Львів. ун-ту. Сер хім. 1974. Вип. 16. С. 15–18.
2. Шпирка З., Бодак О., Сафіяник О. Рентгеноструктурне дослідження твердого розчину Gd(Si,Ge)_{2-x} // Вісн. Львів. ун-ту. Сер хім. 2007. Вип. 48. С. 26–30.
3. Лабовка Д. В., Паньків Л. І., Цмоць В. М. та ін. Немонотонність температурної залежності магнітної сприйнятливості сплавів системи Tm-Ge-Si // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології: III Міжнар. наук-техн. конф. Одеса, 2008. С. 142.
4. Козак Р. С., Пукас С. Я., Гореленко Ю. К. та ін. Кристалічна структура та магнітні властивості сплавів твердих розчинів у системі Tm-Ge-Si // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. 2009. № 2. С. 49–55.
5. Шпирка З., Драб Л. Дослідження перетинів DyGe₂-RGe₂, де R – Y, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Lu при 870 К // Вісн. Львів. ун-ту. Сер хім. 2008. Вип. 49. Ч. 1. С. 98–102.
6. Мельник Т., Шпирка З. Дослідження системи Gd-Tm-Ge при 870 К // Вісн. Львів. ун-ту. Сер хім. 2011. Вип. 52. С. 3–13.
7. WinXPow (version 2.08), STOE and Cie GmbH, Darmstadt, 2003.
8. Rodriguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
9. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows // Federal Institute for Materials Research and Testing. Berlin, 1999.
10. Parthe E., Gelato L., Chabot B. et al. TYPIC. Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types: [handbooks]. Heidelberg: Springer-Verlag, 1993. Vol. 1–4. 1596 p.

11. *Villars P., Cenzual K., Daams J. L. C. et al. Pauling File. Inorganic Materials Database and Design System. Binaries Edition. Bonn (Germany): Crystal Impact (Distributor), 2001.*
12. *Aksel'rud L. G., Grin Yu. N., Pecharsky V. K. CSD 87–Unuversal program package for single crystal and powder data treatment // Version N 7. 1977.*

RESEARCH SECTIONS $GdSi_2-RGe_2$ ($R=Tm, Dy$)

L. Luchyt, N. German, Z. Shpyrka

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyryla & Mefodiya Str., 6, UA -79005 Lviv, Ukraine*

Interaction between the components in the binary sections $GdSi_2-DyGe_2$ and $GdSi_2-TmGe_2$ has been investigated using by the X-ray phase analysis at 873 K.

Existence of the substitutional solid solutions on the binary sections $GdSi_2-DyGe_2$ and $GdSi_2-TmGe_2$ has been found. Gradual concentration transition of the orthorhombic structure of the $\alpha-GdSi_2$ type to the tetragonal structure of the $\alpha-ThSi_2$ type and over against has been observed. In the quaternary systems $GdSi_2-GdGe_2-DyGe_2$ and $GdSi_2-GdGe_2-TmGe_2$ two phase fields have been found: with the orthorhombic structure of the $\alpha-GdSi_2$ and tetragonal of the $\alpha-ThSi_2$ types.

Key words: crystal structure, solid solution, structure type, silicide, germanide, rare-earth metal, X-ray phase and structure analysis.

Стаття надійшла до редколегії 29.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014