

УДК 548.736.4

ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕРІЗУ $GdGe_2-LuGe_2$ ПРИ 870 К

З. Шпирка, Н. Герман, В. Павлюк

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

Методами рентгенівського фазового та рентгеноструктурного аналізів досліджено переріз $GdGe_2-LuGe_2$ при 870 К. Визначено взаємну розчинність третього компонента в бінарних дигерманідах. Виявлено існування тернарного германіду $Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$ (структурний тип $DyGe_{1,85}$, символ Пірсона $oS24$, просторова група $Tmc2_1$, $a = 0,40917(1)$, $b = 2,95892(4)$, $c = 0,39127(1)$ нм, $V = 0,47371(8)$ нм³).

Ключові слова: рідкісноземельні метали, квазібінарний переріз, синтез, рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура.

Відомості щодо дослідження потрійних систем або окремих перерізів, які містять два рідкісноземельні метали та германій, є в літературі [1–11]. Ми поставили за мету продовжити дослідження цих систем та дослідити переріз $GdGe_2-LuGe_2$ при 870 К.

У подвійній системі Gd–Ge утворюється низка дефектних дигерманідів складу RGe_{2-x} , які кристалізуються у структурах типів AlB_2 , $\alpha-ThSi_2$, Y_3Ge_5 , $TbGe_2$, $DyGe_{1,85}$ і, в яких атоми Ge займають лише частину положень, властивих йому в структурах RGe_2 . У системі Lu–Ge існує дигерманід, що належить до структурного типу $ZrSi_2$. Структурні типи бінарних германідів гадолінію і лютецію, згідно з систематикою П.І. Крип'якевича [12], належать до класу структур з тригонально-призматичною координацією атомів меншого розміру.

Для дослідження перерізу $GdGe_2-LuGe_2$ ми синтезували 12 сплавів з подальшою гомогенізацією їх за температури 870 К упродовж 720 год. 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.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили за дифрактограмами зразків, одержаними на порошковому дифрактометрі ДРОН-4-07 (проміння $FeK\alpha$, 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 [13] дифрактограмами чистих компонентів, бінарних та тернарних сполук.

Розрахунки та індексування дифрактограм виконували з використанням програм FULLPROF [14] (уточнення періодів ґратки), а також баз даних TYPIC [15] (стандартизовані дані структурних типів неорганічних сполук) і PAUYLING FILE [16] (структурні характеристики неорганічних сполук). Структуру тернарної сполуки $Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$ визначили прямими методами з використанням комплексу програм SHELX-97 [17].

Для всіх зразків отримано дифрактограми, на підставі яких проведено фазовий аналіз. Результати рентгенівського фазового аналізу на перерізі $GdGe_2$ – $LuGe_2$ зображено на рис. 1.

На основі бінарних дигерманідів гадолінію та лютецію, що належать до різних структурних типів, утворюються обмежені тверді розчини заміщення. Сполука $LuGe_2$ (СТ $ZrSi_2$) розчиняє 0,07 ат. частки Gd.

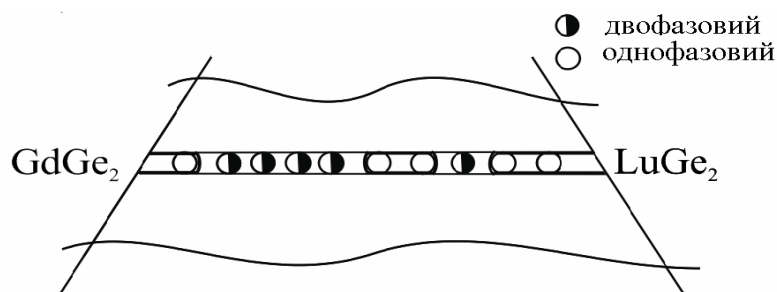


Рис. 1. Переріз $GdGe_2$ – $LuGe_2$ при 870 К

Зміну параметрів та об'єму елементарної комірки в області твердого розчину Gd в $LuGe_2$ показано на рис. 2. У разі заміни атомів лютецію на більші за розміром атоми гадолінію простежуємо поступове збільшення параметрів та об'єму елементарної комірки в області твердого розчину. Розчинність лютецію в $GdGe_2$ (СТ α - $ThSi_2$) є незначною і становить 0,03 ат. частки.

На перерізі $GdGe_2$ – $LuGe_2$ ми виявили існування нової тернарної сполуки $Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$ [18], що має незначну область гомогенності. Повне рентгеноструктурне дослідження цієї сполуки виконано методом порошку та методом монокристала [19]. Масиви експериментальних дифракційних даних отримували на дифрактометрі ДРОН-4-07 (FeK α -випромінювання) та на монокристалному дифрактометрі XCalibur Oxford Diffraction diffractometer (MoK α -випромінювання, $\lambda = 0,71073$ Å, графітовий монохроматор, ω – метод сканування).

Кристалічну структуру сполуки $Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$ уточнено у центросиметричній $Cmcm$ (до $R = 0,029$ для 714 незалежних рефлексів) та нецентросиметричній $Cmc2_1$ (до $R = 0,048$ для 708 незалежних рефлексів) просторових групах. Результати уточнення структури методом монокристала наведено в табл. 1.

Хоча для моделі типу $YGe_{1,82}$ значення факторів достовірності дещо нижчі, однак більша дефектність у положеннях та досить високі значення залишкової електронної густини дають змогу віддати перевагу не цій моделі, а моделі типу $DyGe_{1,85}$.

Положення атомів диспрозію 4(a), як у структурі $DyGe_{1,85}$, займають атоми Gd та статистична суміш Lu і Gd, а положення 4(a) зайняті атомами германію. Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів і коефіцієнти заповнення позицій у структурі сполуки $Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$ наведені в табл. 2.

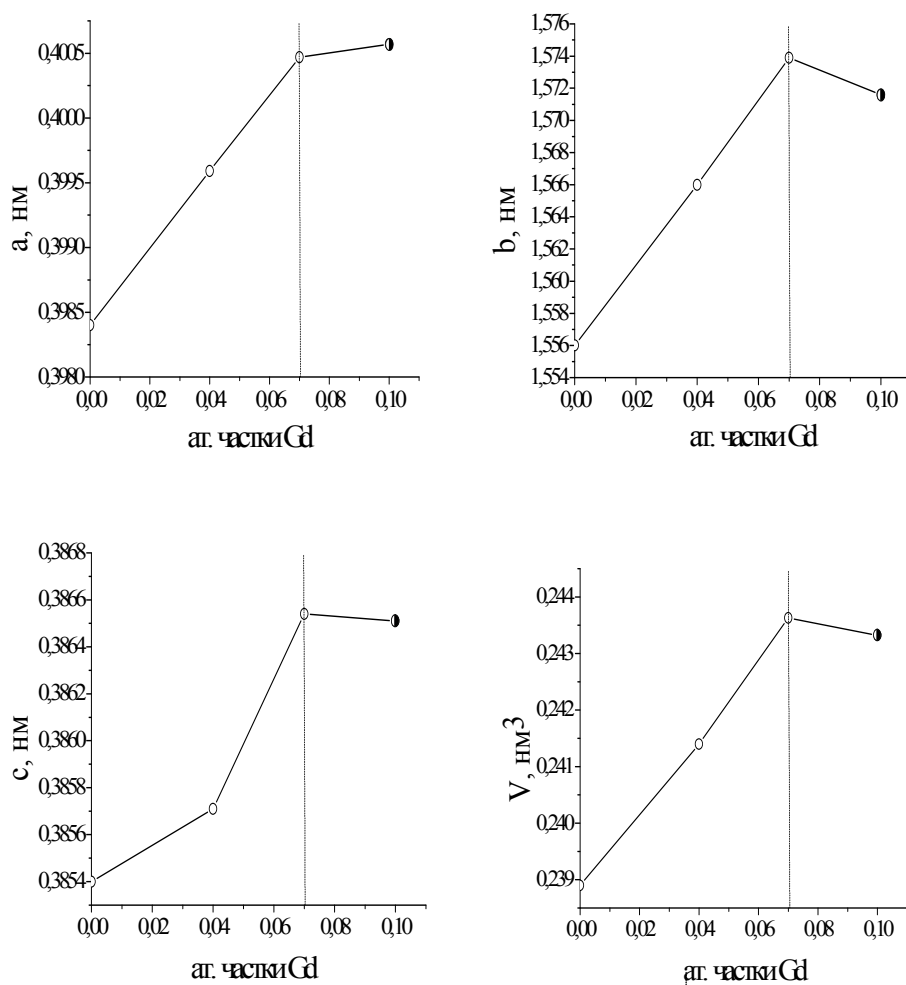


Рис. 2. Зміна параметрів та об'єму елементарної комірки в області твердого розчину Gd в $LuGe_2$ (СТ $ZrSi_2$)

Таблиця 1

Деталі експерименту і результати уточнення структури тернарної сполуки $Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$ методом монокристала

	$Gd_{16}Lu_{18}Ge_{66}$	
	$Gd_{0,50}Lu_{0,30}Ge_{1,76}$	$Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$
Уточнений склад сполуки	$Gd_{0,50}Lu_{0,30}Ge_{1,76}$	$Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$
Молярна маса	2100,52	2368,06
Символ Пірсона	<i>oS24</i>	<i>oS24</i>
Просторова група	<i>Cmcm</i>	<i>Cmc2₁</i>
Структурний тип	$YGe_{1,82}$	$DyGe_{1,85}$
Розміри кристала, мм ³	0,06x0,05x0,01	0,06x0,05x0,01
Параметри комірки, нм	<i>a</i> = 0,40917(1) <i>b</i> = 2,95892(4) <i>c</i> = 0,39127(1)	<i>a</i> = 0,40917(1) <i>b</i> = 2,95892(4) <i>c</i> = 0,39127(1)
Об'єм комірки <i>V</i> , нм ³	0,47371(8)	0,47371(8)
Густина <i>D_x</i> , г/см ³	7,363	8,365
Коефіцієнт поглинання μ , мм ⁻¹	42,76	46,43
Межі θ , град	$\theta_{max} = 61,8^\circ$, $\theta_{min} = 1,4^\circ$ <i>h</i> = -6→6 <i>k</i> = -39→39 <i>l</i> = -6→6	$\theta_{max} = 61,8^\circ$, $\theta_{min} = 1,4^\circ$ <i>h</i> = -6→6 <i>k</i> = -39→39 <i>l</i> = -6→6
Загальна кількість рефлексів	1934	1934
Незалежні рефлекси	967 (<i>R_{int}</i> = 0,079)	959 (<i>R_{int}</i> = 0,081)
Рефлекси з <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	714	708
Фактор добротності, <i>S</i>	1,04	1,12
<i>R</i> фактори [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,029 <i>wR</i> ₂ = 0,080	<i>R</i> ₁ = 0,048 <i>wR</i> ₂ = 0,091
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	4,32 / -3,72	1,16 / -0,98

Проекцію структури сполуки $Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$ на площину *XU* та координаційні многогранники атомів показано на рис. 3. Координаційні многогранники атомів у структурі $Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$ аналогічні відповідним поліедрам у структурі $DyGe_{1,85}$, а саме для атомів РЗМ – 16- і 20-вершинники, а КМ атомів германію – восьмивершинник (КЧ 8), який є дефектною похідною від деформованого кубооктаедра чи злегка деформовані тригональні призми (КЧ 8–9) із додатковими атомами проти бічних граней.

Таблиця 2

Координати, ізотропні параметри теплового коливання атомів і коефіцієнти заповнення позицій (КЗП) у структурі сполуки $Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$

Модель структури типу $YGe_{1,82}$						
Атоми	ПСТ	КЗП	x	y	z	$U_{iso}, 10^2 \text{ \AA}^2$
Lu	$4a$	1,00	0	0,43913(1)	1/4	0,592 (6)
Gd	$4a$	0,599(3)	0	0,67694(2)	1/4	0,363 (11)
Ge1	$4a$	1,00	0	0,09263(4)	1/4	1,010 (16)
Ge2	$4a$	1,00	0	0,24748(4)	1/4	1,475 (19)
Ge3	$4a$	1,00	0	0,85022(5)	1/4	1,78 (2)
Ge4	$4a$	0,526(7)	0	0,0105(1)	1/4	2,09 (6)
Модель структури типу $DyGe_{1,85}$						
Атоми	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}, 10^2 \text{ \AA}^2$
(Gd,Lu)1	$4a$	0,46 Gd, 0,54 Lu	0	0,3293(1)	0,5275(1)	0,54(1)
(Gd,Lu)2	$4a$	0,48 Gd, 0,52 Lu	0	0,4364(1)	0,0207(1)	0,78(1)
Ge1	$4a$	0,70	0	0,0165(2)	0,0934(2)	1,23(3)
Ge2	$4a$	1,00	0	0,0952(3)	0,0109(2)	1,12(2)
Ge3	$4a$	1,00	0	0,1505(4)	0,4994(2)	1,09(2)
Ge4	$4a$	1,00	0	0,2429(3)	0,0021(5)	1,17(1)

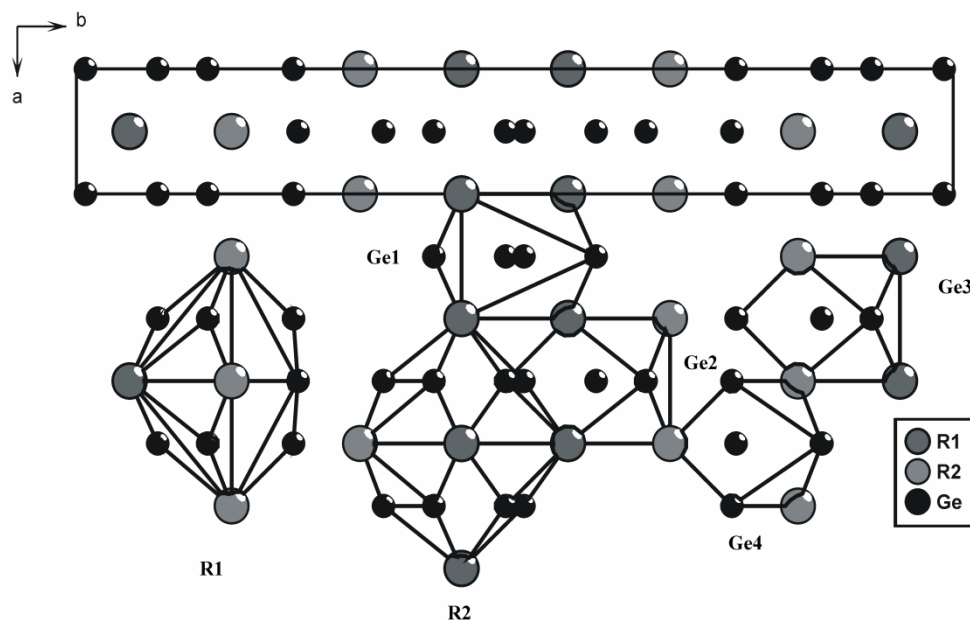


Рис. 3. Проекція структури сполуки $Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$ на площину XY та КМ атомів (R1 – (Gd, Lu)1; R2 – (Gd, Lu)2)

Щоб переконатись, що між тернарною сполукою $Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$ та твердим розчином на основі дигерманіду лютецію є двофазова область зі сплаву складу $Gd_{10}Lu_{24}Ge_{66}$, одержано дифрактограму та виконано повне рентгеноструктурне дослідження методом порошку. Справді, сплав двофазовий і містить відбиття фази $Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$ та фази $LuGe_2$. Умови експерименту і результати уточнення кристалічної структури індивідуальних фаз для зразка складу $Gd_{10}Lu_{24}Ge_{66}$ наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури індивідуальних фаз для зразка складу $Gd_{10}Lu_{24}Ge_{66}$

Фаза	$Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$	$LuGe_2$
Символ Пірсона	<i>oS24</i>	<i>oS12</i>
Просторова група	<i>Cmc2₁</i>	<i>Cmcm</i>
Структурний тип	$DyGe_{1,85}$	$ZrSi_2$
Параметри комірки, нм	$a = 0,40734(3)$ $b = 2,9499(3)$ $c = 0,38981(4)$ 0,46840(8)	$a = 0,40057(6)$ $b = 1,5716(3)$ $c = 0,38651(6)$ 0,24332(7)
Об'єм, нм ³		
Тип уточнення	<i>Full profile</i>	
Випромінювання	FeK α , $\lambda = 1,93736 \text{ \AA}$	
Інтервал 2 θ , град.	20–120	
Параметри профілю: <i>U; V; W</i>	0,32301; 0,07471; 0,13616	
Вміст фази, %	79,3	20,7
Фактори достовірності: R_B	0,082	0,112
	R_p	0,0334
	R_{wp}	0,0445
	R_{exp}	0,0277

Дифрактограма сплаву складу $Gd_{16}Lu_{18}Ge_{66}$ та різницева дифрактограма між експериментальними і теоретичними профілями показана на рис. 4.

Для сплаву складу $Gd_{13}Lu_{21}Ge_{66}$ з області гомогенності тернарної сполуки ми обчислили лише значення параметрів комірки: $a = 0,40863(3)$; $b = 2,9558(3)$; $c = 0,39071(3)$ нм; $V = 0,47192(7)$ нм³.

Міжатомні віддалі та координаційні числа для атомів у структурі сполуки $Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$ наведено в табл. 4.

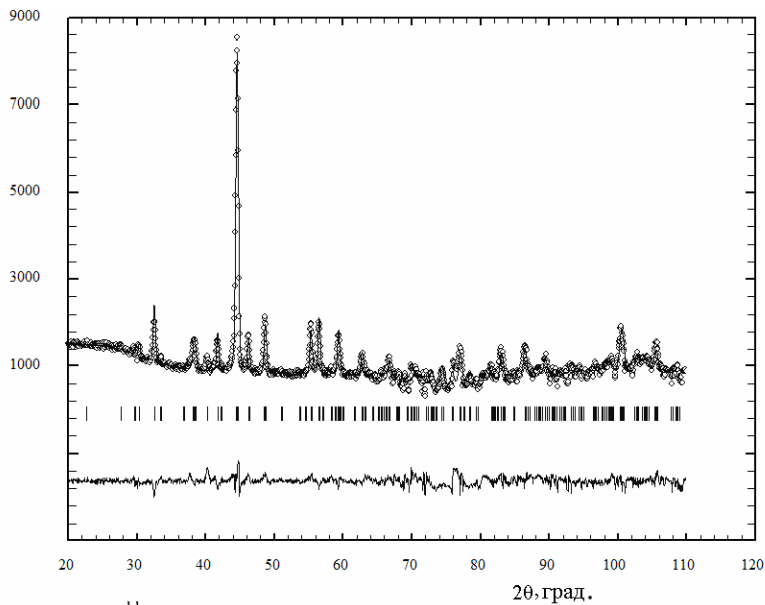


Рис. 4. Спостережувана (точки), розрахована (лінія) та різницєва (внизу рисунка) дифрактограми сплаву складу $Gd_{16}Lu_{18}Ge_{66}$. Вертикальні риски означають положення відбить hkl тернарної сполуки $Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$

Таблиця 4

Міжатомні віддалі (δ) та координаційні числа в структурі сполуки $Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$ (для моделі структури типу $DyGe_{1,85}$)

Атом 1	Атом 2	δ , нм	КЧ
R1*	2Ge1	0,296(4)	20
	2Ge2	0,298(4)	
	2Ge2	0,301(4)	
	2Ge1	0,315(3)	
	2Ge3	0,3285(19)	
	2Ge1	0,334(4)	
	R2	0,371(4)	
	R2	0,374(4)	
	2R1	0,391(8)	
R2*	2R1	0,40917(5)	16
	2R1	0,424(4)	
	2Ge3	0,282(3)	
	2Ge3	0,287(3)	
	Ge4	0,2918(17)	
	2Ge4	0,3021(19)	
	Ge4	0,316(3)	
	2Ge2	0,328(3)	
	R1	0,371(4)	
R1	0,374(4)		
2R2	0,391(6)		
2R2	0,40917(5)		

Закінчення табл. 4

Атом 1	Атом 2	δ , нм	КЧ
Ge1	2Ge1	0,219(2)	9
	Ge2	0,235(4)	
	2R1	0,298(4)	
	2R1	0,315(3)	
	2R1	0,334(4)	
Ge2	Ge3	0,235(4)	9
	Ge3	0,2516(7)	
	Ge1	0,2579(20)	
	2R1	0,296(4)	
	2R1	0,301(4)	
	2R2	0,3021(19)	
Ge3	Ge2	0,251(2)	8
	Ge2	0,2579(20)	
	2R2	0,282(3)	
	2R2	0,297(3)	
	2R1	0,3285(19)	
Ge4	4Ge4	0,2860(4)	8
	2R2	0,2968(17)	
	R2	0,316(3)	
	R2	0,328(3)	

R1=(0,46 Gd + 0,54 Lu); R2=(0,48 Gd+0,52 Lu).

Аналіз розрахованих значень міжатомних віддалей засвідчує добру кореляцію цих значень із сумами атомних радіусів відповідних компонентів: $r_{\text{Gd}} = 0,1801$ нм, $r_{\text{Lu}} = 0,174$ нм, $r_{\text{Ge}} = 0,139$ нм. Максимальне зменшення віддалей (21 %) у сполуці $\text{Gd}_{0,47}\text{Lu}_{0,53}\text{Ge}_{1,85}$ простежено між атомами Ge1, що, очевидно, можна пояснити часткою ковалентного зв'язку.

1. *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.
2. *Shpyrka Z.M., Bodak O.I., Mokra I.R., Pecharskij V.K.* Crystal structure of the $\text{Sm}_{0,625}\text{Lu}_{0,375}\text{Ge}_{1,85}$ // *Coll. Abs. VI Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd. Lviv, 1995.* P. 94.
3. *Шпирка З.М., Олексин О.Я., Бодак О.И.* и др. Тернарные соединения на квазибинарных разрезах $\text{DyGe}_{2-x}\text{-RGe}_{2-x}$ // *Первая Нац. кристаллогр. конф. Тез. докл. Черногловка, 1998.* С. 166.
4. *Шпирка З., Драб Л.* Дослідження перетинів $\text{DyGe}_2\text{-RGe}_2$, де R – Y, Gd, Tb, Ho, Er, Tm та Lu при 870 К // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2008. Вип. 49. Ч. 1. С. 98–102.
5. *Stetskiv L.V., Gladyshevskij E.I., Shpyrka Z.M.* Phase equilibria La–Gd–Ge ternary system in the region 0,40–1,0 at. part. of Ge at 873 K // *Coll. Abs. VI Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd. Lviv, 1995.* P. 56.

6. Шпирка З.М., Стецьків Л.В., Гладішевський Є.І. Взаємна розчинність германідів в системі La–Gd–Ge // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2001. Вип. 40. С. 52–56.
7. Шпирка З.М., Бодак О.І., Стародуб П.К. Кристалічна структура сполуки $Du_{0,5}Ho_{0,5}Ge_{1,75}$ // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2002. Вип. 41. С. 80–82.
8. Шпирка З., Павлюк В., Березюк Д., Стародуб П. Кристалічна структура сполуки $Du_{0,6}Lu_{0,4}Ge_2$ // Львівські хімічні читання-2009: Зб. наук. праць XII наук. конф. Львів, 2009. С. Н5.
9. Шпирка З.М. Структурні особливості тернарних германідів на перерізах $RGe_2-R'Ge_2$ // XVIII укр. конф. з неорган. хімії. Х., 2011. С. 210.
10. Мельник Т., Шпирка З. Дослідження системи Gd–Tm–Ge при 870 K // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2011. Вип. 52. С. 3–13.
11. Вороняк В., Шпирка З., Герман Н. Квазібінарний переріз $GdGe_2 - HoGe_2$ при 870 K // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2013. Вип. 54. С. 45–51.
12. Крипякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977.
13. WinXPOW (version 2.08), STOE and Cie GmbH, Darmstadt, 2003.
14. Rodriguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
15. 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.
16. 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.
17. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for crystal structure refinement // University of Göttingen. Germany, 1997.
18. Shpyrka Z., German N. Phase equilibria in the quasibinary systems $GdGe_2-RGe_2$ (R = Ho, Lu) // Coll. Abst. XVIII Internat. Sem. Phys. and Chem. of Solids. Lviv, 2012. P.54.
19. 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

THE QUASI-BINARY SYSTEM $GdGe_2-LuGe_2$ AT 870 K

Z. Shpyrka, N. German, V. Pavluk

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

Alloys of the quasi-binary system $GdGe_2-LuGe_2$ annealed at 870 K were investigated by X-ray powder diffraction. The solubility of the third component in binary compounds at 870 K was determined. The ternary compound $Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$ has been found in this system. Single crystal X-ray diffraction (XCalibur Oxford Diffraction diffractometer, Mo $K\alpha$ -radiation) with a CCD detector and powder X-ray diffraction (DRON-4.07 diffractometer, Fe $K\alpha$ -radiation) were used for the structure investigations. The structure was solved using SHELXS-86 and refined by SHELXL-97

programs. The structure is orthorhombic, structure type $\text{DyGe}_{1,85}$, Pearson symbol $oS24$, space group $Cmc2_1$, with $a = 0.40917(1)$, $b = 2.95892(4)$, $c = 0.39127(1)$ nm, $V = 0.47371(8)$ nm³.

The observed 16- and 20-vertex polyhedra are typical for Gd, Lu atoms. The Ge atoms are enclosed in deformed trigonal prisms with additional atoms.

Analysis of interatomic distances values demonstrates a good correlation with the sums of atomic radii of the components: $r(\text{Gd}) = 0,1801$ nm, $r(\text{Lu}) = 0,174$ nm, $r(\text{Ge}) = 0,139$ nm. Significant reduction of distances (21%) of for $\text{Gd}_{0,47}\text{Lu}_{0,53}\text{Ge}_{1,85}$ observed between atoms Ge1, which apparently can be explained by the partial of covalent bond.

Key words: rare-earth metals, germanides, quasi-binary system, synthesis, X-ray structural analysis, crystal structure.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЧЕНИЯ $\text{GdGe}_2\text{-LuGe}_2$ ПРИ 870 К З. Шпирка, Н. Герман, В. Павлюк

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

Методами рентгеновского фазового та рентгеноструктурного анализів досліджено квазибінарне сечення $\text{GdGe}_2\text{-LuGe}_2$ при 870 К. Визначено взаємну розчинність третього компонента в бінарних дигерманідах. Обнаружен тернарний германід $\text{Gd}_{0,47}\text{Lu}_{0,53}\text{Ge}_{1,85}$ (структурний тип $\text{DyGe}_{1,85}$, символ Пирсона $oS24$, просторівна група $Cmc2_1$, $a = 0,40917(1)$, $b = 2,95892(4)$, $c = 0,39127(1)$ нм, $V = 0,47371(8)$ нм³).

Ключевые слова: рідкоземельні метали, квазибінарне сечення, синтез, рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2013
Прийнята до друку 06.01.2014