

УДК 546:548.736.4

СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В $\text{DyGa}_{2-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 0,6$)

Я. Токайчук, Т. Деленко, Р. Гладішевський

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: tokaichuk@mail.lviv.ua*

Заміщення атомів Ga на атоми Ge у бінарній сполуці DyGa_2 приводить до утворення твердого розчину заміщення $\text{DyGa}_{2-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0-0,45$) зі структурою типу A1B2 (символ Пірсона hP3, просторова група P6/mmm, $a = 4,17600(13)$, $c = 4,0951(2)$ Å для $x = 0,45$) і тернарної сполуки $\text{DyGa}_{1,4}\text{Ge}_{0,6}$ (структурний тип $\alpha\text{-ThSi}_2$, символ Пірсона tI12, просторова група I41/amd, $a = 4,16411(9)$, $c = 14,4832(3)$ Å). Зі збільшенням вмісту Ge у твердому розчині $\text{DyGa}_{2-x}\text{Ge}_x$ збільшується частка ковалентного зв'язку між атомами статистичної суміші Ga/Ge і, відповідно, параметр a елементарної комірки зменшується, а параметр c – збільшується.

Ключові слова: диспрозій, галій, германій, рентгенівський дифракційний метод порошку, твердий розчин, тернарна сполука, кристалічна структура.

Наша мета – визначення кристалічної структури фаз на ізоконцентрації 33,3 ат.% Dy в області, багатій на Ga, системи Dy–Ga–Ge при 600°C, що є частиною систематичних досліджень взаємодії компонентів у потрійних системах за участю рідкісноземельних металів і двох p -елементів, які проводять на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка. Аналіз літературних відомостей засвідчив, що заміщення атомів Ga на атоми Ge у бінарних галідах RGe_2 зі структурою типу A1B2 (символ Пірсона hP3, просторова група P6/mmm) у потрійних системах {Y,Ce,Pr,Nd,Sm,Gd}–Ga–Ge приводить до утворення твердих розчинів заміщення на основі RGe_2 і утворення тернарних сполук зі структурою типу $\alpha\text{-ThSi}_2$ (символ Пірсона tI12, просторова група I41/amd) [1–3]. До початку нашого дослідження у системі Dy–Ga–Ge було відомо лише про існування тернарної фази $\text{DyGa}_{0,15}\text{Ge}_{1,85}$ зі структурою типу $\text{PrGe}_{1,91}$ (символ Пірсона oS24, просторова група $Cmmm$, $a = 4,102$, $b = 29,896$, $c = 3,339$ Å) [4]. Зразки для дослідження (склади $\text{Dy}_{33,3}\text{Ga}_{61,7}\text{Ge}_5$, $\text{Dy}_{33,3}\text{Ga}_{56,7}\text{Ge}_{10}$, $\text{Dy}_{33,3}\text{Ga}_{51,7}\text{Ge}_{15}$ та $\text{Dy}_{33,3}\text{Ga}_{46,7}\text{Ge}_{20}$) синтезували електродуговим сплавленням чистих металів (вміст основного компонента: Dy $\geq 99,9$, Ga $\geq 99,99$, Ge $\geq 99,999$ мас.%) в атмосфері аргону на водоохолоджуваному мідному поді електродугової печі, оснащеної вольфрамовим електродом. Для очищення атмосфери як гетер використали пористий титан. Сплави гомогенізували у вакуумованій кварцовій ампулі при 600 °C протягом 720 год, після чого загартували у холодній воді. Після сплавлення, а також після розбивання ампули зразки перевірили на втрату маси, яка не перевищила 1 %. Фазовий аналіз і уточнення параметрів елементарних комірок провели за масивами рентгенівських порошкових дифракційних даних, отриманими на дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміня Fe $K\alpha$) і STOЕ STADI P (проміня Cu $K\alpha_1$) за допомогою пакета програм

FULLPROF Suite [5]. Уточнення параметрів профілю та структури виконано методом Рітвельда. Умови експерименту та результати уточнення структур наведено в табл. 1. Експериментальні, розраховані та різниці дифрактограми окремих зразків зображені на рис. 1. З огляду на подібні значення факторів розсіювання рентгенівського проміння атомами Ga і Ge, їхні співвідношення у статистичних сумішах приймали такими, що дорівнюють співвідношенням компонентів у вихідних складах сплавів. Хімічний склад двох сплавів підтвердили локальним енергодисперсійним рентгенівським спектральним аналізом, використовуючи спектрометр ЕДАР і скануючий електронний мікроскоп РЕММА-102-02. Фотографії мікроструктур сплавів зображено на рис. 2, а визначений вміст елементів у сплавах наведено в табл. 2.

Таблиця 1

Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури фаз DyGa_{2-x}Ge_x

		Dy _{33,3} Ga _{61,7} Ge ₅	Dy _{33,3} Ga _{56,7} Ge ₁₀	Dy _{33,3} Ga _{51,7} Ge ₁₅	Dy _{33,3} Ga _{46,7} Ge ₂₀
Склад зразка, ат.%		DyGa _{1,85} Ge _{0,15}	DyGa _{1,7} Ge _{0,3}	DyGa _{1,55} Ge _{0,45}	DyGa _{1,4} Ge _{0,6}
Фаза		AlB ₂	AlB ₂	AlB ₂	α-ThSi ₂
Структурний тип		hP3	hP3	hP3	tI12
Символ Пірсона		P6/mmm	P6/mmm	P6/mmm	I4 ₁ /amd
Просторова група					
Параметри елементарної комірки:	<i>a</i> ,	4,19572(7)	4,18454(15)	4,17600(13)	4,16411(9)
	Å	4,07403(7)	4,0844(3)	4,0951(2)	14,4832(3)
	<i>c</i> ,				
	Å				
Об'єм комірки <i>V</i> , Å ³		62,111(2)	61,938(5)	61,847(4)	251,135(9)
Кількість формульних одиниць <i>Z</i>		1	1	1	4
Параметр текстури	<i>G</i>	0,832(4)	0,952(4)	0,911(4)	0,959(3)
[напрямок]		[110]	[001]	[001]	[110]
Дифрактометр		Stoe Stadi P	ДРОН-2.0М	ДРОН-2.0М	Stoe Stadi P
Проміння		Cu Kα ₁	Fe Kα	Fe Kα	Cu Kα ₁
Метод сканування		θ/2θ	θ/2θ	θ/2θ	θ/2θ
Інтервал 2θ, град.		6–107	20–100	20–100	6–118
Крок сканування, град.		0,015	0,05	0,05	0,015
Час сканування в точці, с		380	3	3	380
Параметри профілю:	<i>U</i>	0,0110(15)	-0,09(2)	-0,068(18)	0,0093(16)
	<i>V</i>	-0,0005(16)	0,017(3)	0,16(2)	-0,0007(17)
	<i>W</i>	0,0132(4)	0,022(7)	0,008(6)	0,0108(4)
Параметр змішування		0,432(16)	0,401(18)	0,416(19)	0,40(2)
Кількість уточнених параметрів		17	17	17	21
Фактори достовірності:	<i>R_B</i>	0,0542	0,0411	0,0334	0,0562
	<i>R_F</i>	0,0644	0,0443	0,0377	0,0518
	<i>R_p</i>	0,0165	0,0191	0,0285	0,0145
	<i>R_{wp}</i>	0,0210	0,0358	0,0369	0,0185
	χ ²	1,25	1,14	1,17	1,76

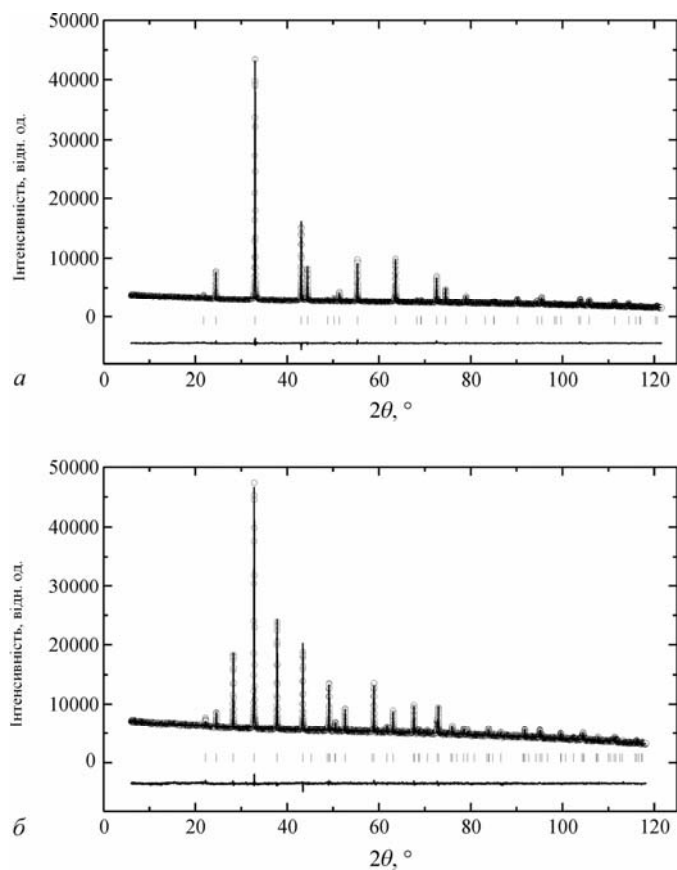


Рис. 1. Експериментальні (кружки), розраховані (лінії) та різниці між експериментальними та розрахованими (знизу) дифрактограми зразків складу $Dy_{33,3}Ga_{61,7}Ge_5$ (а) та $Dy_{33,3}Ga_{46,7}Ge_{20}$ (б) (проміння $Cu\ K\alpha$). Вертикальні риски позначають положення відбить індивідуальних фаз

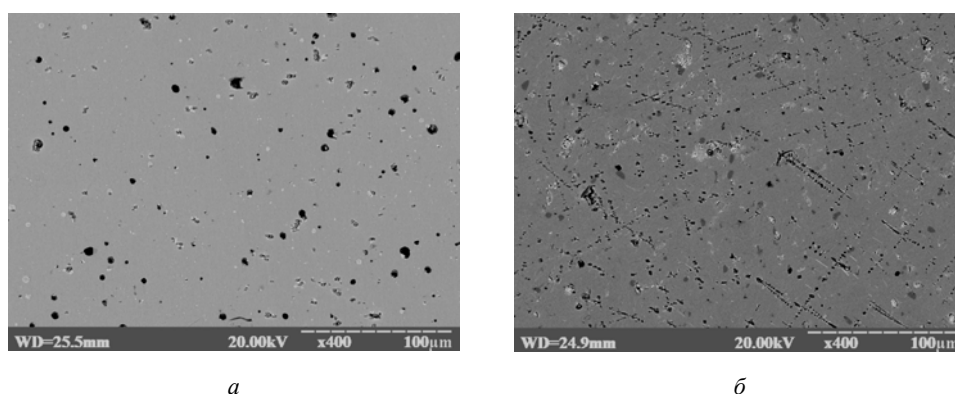


Рис. 2. Фотографії мікроструктур зразків $Dy_{33,3}Ga_{61,7}Ge_5$ (а) та $Dy_{33,3}Ga_{46,7}Ge_{20}$ (б)

Таблиця 2

Результати локального енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу сплавів
Dy_{33,3}Ga_{61,7}Ge₅ та Dy_{33,3}Ga_{46,7}Ge₂₀

Вихідний склад сплаву	Вміст елементів, ат. %*		
Dy _{33,3} Ga _{61,7} Ge ₅	33(1)	62(1)	5(1)
Dy _{33,3} Ga _{46,7} Ge ₂₀	36(1)	42(2)	21(2)

* За результатами усереднення трьох значень.

Заміщення атомів Ga на атоми Ge у бінарній сполуці DyGa₂ (структурний тип AlB₂, символ Пірсона *hP3*, просторова група *P6/mmm*, $a = 4,199$, $c = 4,066$ Å [6]) приводить до утворення твердого розчину заміщення DyGa_{2-1,55}Ge_{0-0,45} (0–15 ат.% Ge) вздовж ізоконцентрати 33,3 ат.% Dy. Кристалічну структуру цього твердого розчину уточнили за дифрактограмами трьох зразків різних складів (див. табл. 1). У межах області гомогенності зі збільшенням вмісту Ge параметр a елементарної комірки зменшується, тоді як параметр c збільшується ($a = 4,199$ – $4,17600(13)$, $c = 4,066$ – $4,0951(2)$ Å). Подальше збільшення вмісту Ge приводить до утворення тернарної сполуки DyGa_{1,4}Ge_{0,6} (структурний тип α -ThSi₂, символ Пірсона *tI12*, просторова група *I4₁/amd*, $a = 4,16411(9)$, $c = 14,4832(3)$ Å). Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурах DyGa_{1,85}Ge_{0,15} та DyGa_{1,4}Ge_{0,6} наведено в табл. 3, 4, а елементарні комірки і координаційні многогранники зображено на рис. 3. Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів наведено в табл. 5, 6.

Таблиця 3

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі DyGa_{1,85}Ge_{0,15}

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}$, Å ²
Dy	$1a$	0	0	0	0,49(3)
M	$2d$	1/3	2/3	1/2	1,61(4)

$M = 0,925\text{Ga} + 0,075\text{Ge}$

Таблиця 4

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі DyGa_{1,4}Ge_{0,6}

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}$, Å ²
Dy	$4e$	0	3/4	1/8	0,43(4)
M	$8d$	0	1/4	0,29290(9)	1,78(6)

$M = 0,7\text{Ga} + 0,3\text{Ge}$

Таблиця 5

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі DyGa_{1,85}Ge_{0,15}

Атоми		δ , Å	КЧ
Dy	– 12 M	3,16502(3)	20
	– 2 Dy	4,07403(7)	
	– 6 Dy	4,19572(7)	
M	– 3 M	2,42257(9)	9
	– 6 Dy	3,16502(3)	

$M = 0,925\text{Ga} + 0,075\text{Ge}$

Таблиця 6

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі DyGa_{1,4}Ge_{0,6}

Атоми		δ , Å	КЧ
Dy	– 12 M	3,1755(5)	20
	– 2 Dy	4,16411(9)	
	– 6 Dy	4,17674(7)	
M	– 3 M	2,3781(18)	9
	– 6 Dy	3,1755(5)	

$M = 0,7\text{Ga} + 0,3\text{Ge}$

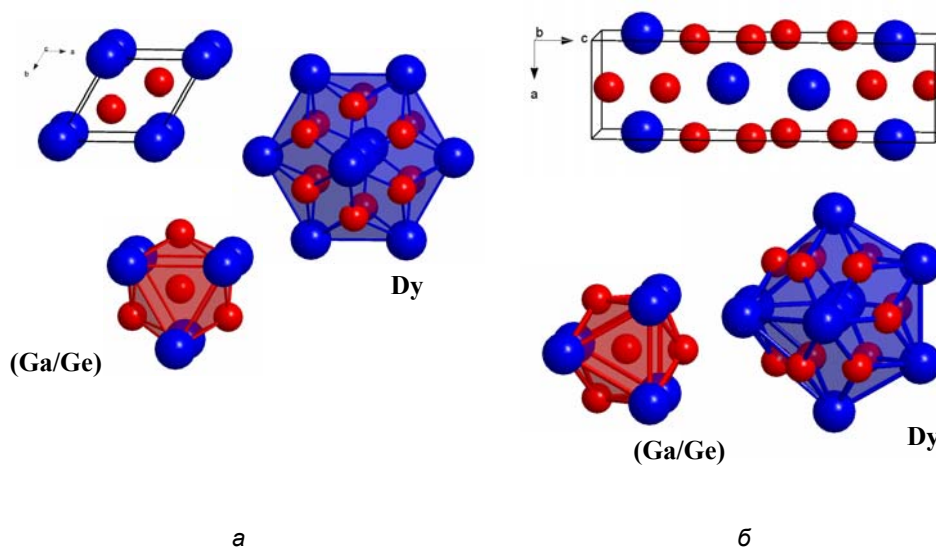


Рис. 3. Елементарні комірки та координаційні многогранники атомів у структурах $\text{DyGa}_{1.85}\text{Ge}_{0.15}$ (а) та $\text{DyGa}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}$ (б)

Структурні типи AlB_2 та $\alpha\text{-ThSi}_2$ належать до структур з тригонально-призматичною координацією атомів малого розміру (клас 10 за систематикою П.І. Крип'якевича [7]). У структурі типу AlB_2 , яка є найпростішою в цьому класі, атоми великого розміру (Al) містяться у вершинах тригональних призми, а атоми малого розміру (B) – у їхніх центрах. Ці призми сполучені основами вздовж кристалографічного напрямку $[001]$ і прямокутними гранями перпендикулярно до нього. Структуру типу $\alpha\text{-ThSi}_2$ можна скласти, аналогічно до AlB_2 , з тригональних призми, однак, на відміну від структури типу AlB_2 , шари призми з атомами малого розміру (Si) в центрах, що чергуються вздовж осей четвертого порядку (кристалографічного напрямку $[001]$), розвернуті один відносно іншого на 90° (рис. 4). Структурні типи AlB_2 та $\alpha\text{-ThSi}_2$ відрізняються один від одного сполученням малих за розміром атомів: у структурі типу AlB_2 ці атоми утворюють плоскі графітоподібні сітки, тоді як у структурі типу $\alpha\text{-ThSi}_2$ – тривимірний каркас. Ця особливість виявляється у характері зміни параметрів елементарної комірки в межах твердого розчину заміщення на основі DyGa_2 : зі збільшенням вмісту Ge, що супроводжується збільшенням концентрації валентних електронів, простежується зменшення параметра a та збільшення параметра c . Таку особливість пояснюють тим, що в разі заміщення атомів Ga на атоми Ge збільшується частка ковалентного зв'язку між атомами статистичної суміші Ga/Ge, що приводить до стиснення тригональних призми $[\text{MDy}_6]$ (параметр a елементарної комірки, який відповідає найкоротшій віддалі $M-M$) та одночасного їхнього видовження вздовж кристалографічного напрямку $[001]$ (параметр c). Ця ж тенденція простежується і в разі переходу до тернарної сполуки $\text{DyGa}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}$ зі структурою типу $\alpha\text{-ThSi}_2$: найкоротша віддалі $M-M$ (2,3781(18) Å) є коротшою, ніж відповідна віддалі у структурі $\text{DyGa}_{1.55}\text{Ge}_{0.45}$ (2,42257(9) Å).

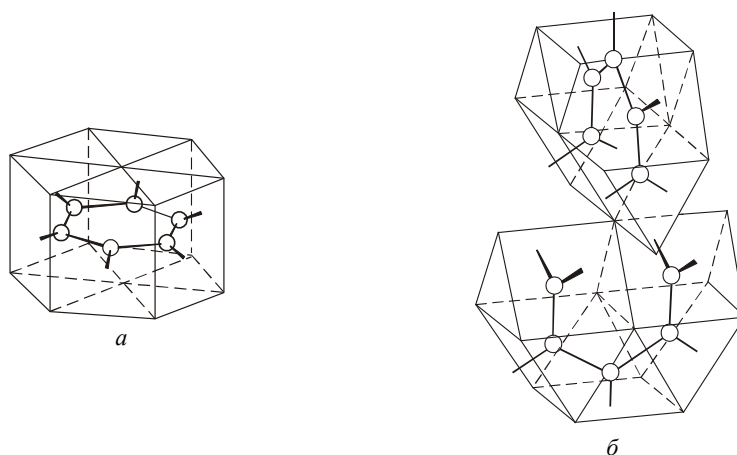


Рис. 4. Укладка тригональних призм $[MDy_6]$ у структурах $DyGa_{1,85}Ge_{0,15}$ (тип AlB_2) (а) та $DyGa_{1,4}Ge_{0,6}$ (тип $\alpha-ThSi_2$) (б)

1. *Снека М.В.* Фазові рівноваги в системах $Y-\{Al, Si, Ge\}-Ga$, кристалічна структура і властивості потрійних сполук : автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук. К., 2003. 25 с.
2. Red Book. Constitutional Data and Phase Diagrams of Metallic Systems / Ed. G. Effenberg. – Materials Park (Ohio) : ASM International. 1999. Vol. 41.
3. *Токайчук Я.О.* Синтез, структура та властивості нових сполук галію з р-елементами IV групи та рідкісноземельними металами церієвої підгрупи : автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2004. 20 с.
4. *Лукас С., Мельник А., Куприсюк В., Гладисhevський Р.* Вплив добавок Ga(In) на структуру дигерманідів Dy, Ho та Er // 36. наук. праць 9 наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2003". Львів, 2003. С. Н36.
5. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent developments of the Program *FULLPROF* // Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter 2001. Vol. 26. P. 12–19.
6. *Haszko S.E.* Rare-earth gallium compounds having the aluminum-boride structure // Trans. Metall. Soc. AIME. 1961. Vol. 221. P. 201–204.
7. *Крпнякевич П.И.* Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977. 290 с.

STRUCTURE TRANSFORMATIONS IN $DyGa_{2-x}Ge_x$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

Ya. Tokaychuk, T. Delenko, R. Gladyshevskii

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: tokaychuk@mail.lviv.ua*

The interaction between the components in the Ga-rich part of the section $DyGa_{2-x}Ge_x$ was studied by means of X-ray powder diffraction and energy dispersive X-ray spectral analysis.

Progressive replacement of Ga atoms by Ge atoms in the binary compound DyGa_2 leads to the formation of a substitutional solid solution $\text{DyGa}_{2-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0-0.45$) with AlB_2 -type structure (Pearson symbol $hP3$, space group $P6/mmm$, $a = 4.17600(13)$, $c = 4.0951(2)$ Å for $x = 0.45$) and a ternary compound $\text{DyGa}_{1.4}\text{Ge}_{0.6}$ ($x = 0.6$) with structure type $\alpha\text{-ThSi}_2$ (Pearson symbol $tI12$, space group $I4_1/amd$, $a = 4.16411(9)$, $c = 14.4832(3)$ Å). Both structure types are characterized by trigonal-prismatic coordination of the small atoms. The structure type AlB_2 is built from trigonal prisms formed by Al atoms around B atoms. The prisms are connected by their bases along the crystallographic direction [001] and by rectangular faces along $\langle 100 \rangle$. The structure type $\alpha\text{-ThSi}_2$ is also built from trigonal prisms, here formed by Th atoms around Si atoms. However, consecutive layers of trigonal prisms stacked along the crystallographic direction [001] are rotated by 90° . As a consequence, the structure types AlB_2 and $\alpha\text{-ThSi}_2$ differ also in the connection of the small atoms: in the AlB_2 type these atoms form planar graphite-like nets, whereas in the structure type $\alpha\text{-ThSi}_2$ they form a 3D-network. This peculiarity explains the variation of the unit-cell parameters within the solid solution $\text{DyGa}_{2-x}\text{Ge}_x$ based on the binary compound DyGa_2 . The fraction of covalent bonding between the atoms of the statistical mixture Ga/Ge increases with increasing Ge content, and therefore, the unit-cell parameter a decreases, while the unit-cell parameter c increases.

Key words: dysprosium, gallium, germanium, X-ray powder diffraction, ternary compound, crystal structure.

СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕОБРАЗОВАНИЯ В $\text{DyGa}_{2-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 0,6$)

Я. Токайчук, Т. Деленко, Р. Гладышевский

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,
e-mail: tokaichuk@mail.lviv.ua*

Замещение атомов Ga на атомы Ge в двойном соединении DyGa_2 приводит к образованию твердого раствора замещения $\text{DyGa}_{2-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0-0,45$) со структурой типа AlB_2 (символ Пирсона $hP3$, пространственная группа $P6/mmm$, $a = 4,17600(13)$, $c = 4,0951(2)$ Å для $x = 0,45$) и тройного соединения $\text{DyGa}_{1,4}\text{Ge}_{0,6}$ (структурный тип $\alpha\text{-ThSi}_2$, символ Пирсона $tI12$, пространственная группа $I4_1/amd$, $a = 4,16411(9)$, $c = 14,4832(3)$ Å). При увеличении содержания Ge в твердом растворе $\text{DyGa}_{2-x}\text{Ge}_x$ увеличивается доля ковалентной связи между атомами статистической смеси Ga/Ge и, соответственно, параметр a элементарной ячейки уменьшается, а параметр c увеличивается.

Ключевые слова: диспрозий, галлий, германий, рентгеновский дифракционный метод порошка, тройное соединение, кристаллическая структура.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2013

Прийнята до друку 06.01.2014