

УДК 546:548.736

## ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ Dy–Cu–Ge ПРИ 870 К

Л. Федина<sup>1</sup> , А. Федорчук<sup>2</sup> , М. Федина<sup>3,4\*</sup> 

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Лесі Українки, 39, 79008 Львів, Україна;

<sup>2</sup>Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій  
імені С. З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна;

<sup>3</sup>Національний лісотехнічний університет України,  
вул. Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна;

<sup>4</sup>Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,  
вул. Клепарівська, 35, 79007 Львів, Україна  
\*e-mail: fmf@ua.fm

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного і частково мікроструктурного аналізу вивчено фазові рівноваги та утворення кристалічних сполук в потрійній системі Dy–Cu–Ge, побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи при 870 К. У дослідженій системі при 870 К утворюється шість тернарних германідів: DyCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, Dy<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub>, Dy<sub>6</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>8</sub>, DyCu<sub>1,25</sub>Ge<sub>0,75</sub>, DyCu<sub>0,332</sub>Ge<sub>2</sub> та DyCu<sub>0,31-0,13</sub>Ge<sub>1,31-1,49</sub>. Помітної розчинності третього компонента у бінарних сполуках подвійних систем не простежується. Вивчено структурні параметри тернарної сполуки Dy<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub> (структурний тип (СТ) Ce<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub>, просторова група (ПГ) *Amm*2, символ Пірсона (СП) *oS18*, *a* = 4,09653(4), *b* = 3,98882(4), *c* = 20,9411(3) Å, *R*<sub>1</sub> = 0,0686, *R*<sub>p</sub> = 0,1076). Проаналізовано особливості дослідженої системи Dy–Cu–Ge і структурні взаємозв'язки тернарних германідів Cu та Dy.

*Ключові слова:* Диспрозій, Купрум, Германій, потрійна система, фазові рівноваги, тернарна сполука, кристалічна структура, структурний тип.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6701.022>

### 1. Вступ

Потрійні системи R–Cu–Ge та тернарні германіди, які в них утворюються, привертали увагу багатьох дослідників: в повному концентраційному інтервалі побудовано ізотермічні перерізи для систем {Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Tm, Yb}–Cu–Ge [1–7], інші системи вивчали на предмет утворення окремих сполук відомих структурних типів [8]. Систему Dy–Cu–Ge досі систематично не вивчали. Автори праць [9–11] досліджували магнітні властивості тернарних германідів DyCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> та Dy<sub>6</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>8</sub>. З'ясовано феромагнітне впорядкування та незмінність магнітної структури для сполуки Dy<sub>6</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>8</sub> за збільшення температури, а для тернарного германіду DyCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> – антиферомагнітне впорядкування при 6,2 К [11]. Оскільки системи з РЗМ ітрієвої підгрупи вивчено недостатньо та з огляду цікавих фізичних властивостей сполук систематичне вивчення потрійної системи Dy–Cu–Ge є актуальним.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Зразки масою 1 г виплавляли і декілька разів переплавляли для досягнення їхньої однорідності в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону. Як гетер використовували губчастий титан. Вихідні компоненти шихти зважували на електронній вазі RADWAG (WPS 60/C/2) з точністю до 0,001 г. Перед зважуванням поверхню диспрозію очищали від оксидів механічним способом. Для наважок використовували метали високої чистоти: диспрозій (99,83 мас. % Dy), мідь (99,99 мас. % Cu) та германій (99,99 мас. % Ge). Склад сплавів контролювали порівнянням маси шихти та виготовлених зразків: за відхилення маси понад 1 мас. % зразки виготовляли повторно. Сплави гомогенізували при 870 К протягом 750 год у вакуумованих кварцових ампулах у муфельних електропечах VULCAN A-550 з автоматичним регулюванням температури з точністю  $\pm 5$  °С. Температуру відпалу вибирали згідно з літературними даними для відомих тернарних сполук та з урахуванням діаграми стану для подвійних систем Dy–Ge, Dy–Cu та Cu–Ge. Зразки після відпалу гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул.

Рентгенівський фазовий аналіз виконували за дифрактограмами порошку, отриманими на дифрактометрі ДРОН-2М (Fe  $K_{\alpha}$ - випромінювання,  $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ , крок сканування  $0,05^{\circ}$ , час сканування в точці 10 с). Дані для уточнення структурних параметрів отримали на дифрактометрі Guinier Huber G 670 за методом Гінье на проходження (Cu  $K_{\alpha 1}$ - випромінювання). Межі твердих розчинів на основі бінарних сполук та області гомогенності тернарних фаз визначали за зміною періодів кристалічних ґраток, розрахованих за дифрактометричними даними, для фаз  $DyCu_{0,31-0,13}Ge_{1,31-1,49}$  та  $DyCu_{1,25}Ge_{0,75}$  ще й за допомогою даних мікроструктурних досліджень. Кусочки зразків для мікроструктурних досліджень заправляли сплавом Вуда у металеві кільця, механічно шліфували і полірували за допомогою суспензії  $Cr_2O_3$  у воді. Одержані поверхні протравляли розчинами хлоридної та нітратної кислот різних концентрацій. Готові шліфи вивчали візуально за допомогою метал-мікроскопа “NEOPHOT 30” у відбитому світлі.

Профільні і структурні параметри уточнювали методом Рітвельда – порівнянням теоретично розрахованих профілів дифрактограм з експериментальними. Усі розрахунки проводили з використанням комплексу програм WinCSD [12].

## 3. Результати досліджень та їх обговорення

При 870 К підтверджено існування таких бінарних сполук:  $DyGe_{1,86}$  (СТ TbGe<sub>2</sub>),  $DyGe_{2-x}$  (СТ  $\alpha$ ThSi<sub>2</sub>),  $Dy_2Ge_3$  (власний СТ, модульована похідна структура від типу AlB<sub>2</sub>), DyGe (СТ CrB),  $Dy_{11}Ge_{10}$  (СТ Ho<sub>11</sub>Ge<sub>10</sub>),  $Dy_5Ge_4$  (СТ Sm<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub>),  $Dy_5Ge_3$  (СТ Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>),  $DyCu_5$  (СТ AuBe<sub>5</sub>),  $DyCu_2$  (СТ KHg<sub>2</sub>), DyCu (СТ CsCl) і  $Cu_3Ge$  (моноклінно деформована похідна СТ Mg).

Бінарні фази  $Dy_{11}Ge_{10}$  та  $DyCu_5$  розчиняють 0,05 і 0,04 ат. частки Cu і Ge, відповідно, розчинність третього компонента в інших сполуках подвійних систем, що обмежують досліджувану, не перевищує 0,02 ат. частки. Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Dy–Cu–Ge при 870 К, побудований за результатами рентгенофазового, рентгеноструктурного та частково мікроструктурного аналізу, зображено на рис. 1.

У системі Dy–Cu–Ge за температури дослідження утворюється шість тернарних германідів. Підтверджено існування трьох з них,  $\text{DyCu}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{Dy}_2\text{CuGe}_6$ ,  $\text{Dy}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$ , для двох сполук  $\text{DyCu}_{1,25}\text{Ge}_{0,75}$  та  $\text{DyCu}_{0,332}\text{Ge}_2$  уточнено область існування і знайдено новий інтерметалід з областю гомогенності  $\text{DyCu}_{0,31-0,13}\text{Ge}_{1,31-1,49}$ . Кристалічну структуру тернарних сполук  $\text{DyCu}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{Dy}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$  та  $\text{DyCu}_{0,27}\text{Ge}_2$  ми повністю вивчили і подали у працях [13–15]. Кристалографічні характеристики всіх сполук наведено в табл. 1.

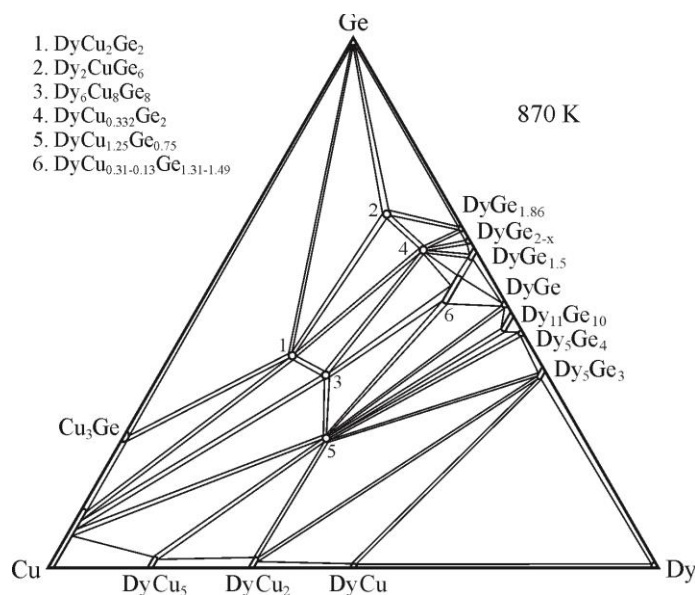


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Dy–Cu–Ge при 870 K  
Fig. 1. Isothermal section of the phase diagram of Dy–Cu–Ge system at 870 K

Таблиця 1  
Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Dy–Cu–Ge  
Table 1  
Crystallographic characteristics of ternary compounds of Dy–Cu–Ge system

№*	Сполука	СТ	ПГ	СП	Параметри комірки, Å			Літ-ра
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1	$\text{DyCu}_2\text{Ge}_2$	$\text{CeAl}_2\text{Ga}_2$	$I4/mmm$	$tI10$	4,02904	–	10,29318	[13]
2	$\text{Dy}_2\text{CuGe}_6$	$\text{Ce}_2\text{CuGe}_6$	$Amm2$	$oS18$	4,09653(4)	3,98882(4)	20,9411(3)	
3	$\text{Dy}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$	$\text{Gd}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$	$Immm$	$oI22$	13,8807	6,6264	4,18088	[14]
4	$\text{DyCu}_{0,332}\text{Ge}_2$	$\text{CeNiSi}_2$	$Cmcm$	$oS16-2,67$	4,0872	16,1061	3,9594	[15]
5	$\text{DyCu}_{1,25}\text{Ge}_{0,75}$	$\text{CaIn}_2$	$P6_3/mmc$	$hP6$	4,2383(1)	–	7,2472(3)	
6	$\text{DyCu}_{0,31-0,13}\text{Ge}_{1,31-1,49}$	$\text{AlB}_2$	$P6/mmm$	$hP3$	4,0341(2)– 3,956(2)	–	4,0443(3)– 4,084(3)	

Примітка. \*Номер у таблиці відповідає номеру на рис. 1.

Автори праці [16] виявили утворення тернарної сполуки  $Dy_2CuGe_6$  зі структурою типу  $Ce_2CuGe_6$  та провели тільки перший етап структурних досліджень. Рентгенівським методом полікристала вивчено параметри структури за масивами дифракційних даних зразка складу  $Dy_{22}Cu_{11}Ge_{67}$ , одержаного на дифрактометрі Guinier Huber G 670 за методом Гіньє на проходження (Cu  $K_{\alpha 1}$ - випромінювання) (рис. 2). Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення структури сполуки наведено в табл. 2, координати та ізотропні параметри коливання атомів – у табл. 3, а міжатомні віддалі та координаційні числа (КЧ) – у табл. 4.

Таблиця 2

Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення структури сполук  $Dy_2CuGe_6$

Table 2

Experimental conditions for obtaining the diffraction data set and the results of structure refinement of compound  $Dy_2CuGe_6$

Склад зразка	$Dy_{22}Cu_{11}Ge_{67}$
Склад сполуки	$Dy_2CuGe_6$
Структурний тип	$Ce_2CuGe_6$
Просторова група	$Amm2$
Параметри комірки: $a, \text{Å}$	4,09653(4)
$b, \text{Å}$	3,98882(4)
$c, \text{Å}$	20,9411(3)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	342,18(1)
Густина $D_x, \text{г см}^{-3}$	7,7616(3)
Дифрактометр	Guinier Huber G 670
Випромінювання	Cu $K_{\alpha 1}$
Програма для уточнення	WinCSD
Інтервал $2\theta, ^\circ$	5–100
Крок сканування, $^\circ$	0,005
Параметр текстури $G, [\text{напря́м}]$	0,629(9), [103]
Фактори достовірності:	
$R_{B(l)}$	0,0686
$R_p$	0,1076

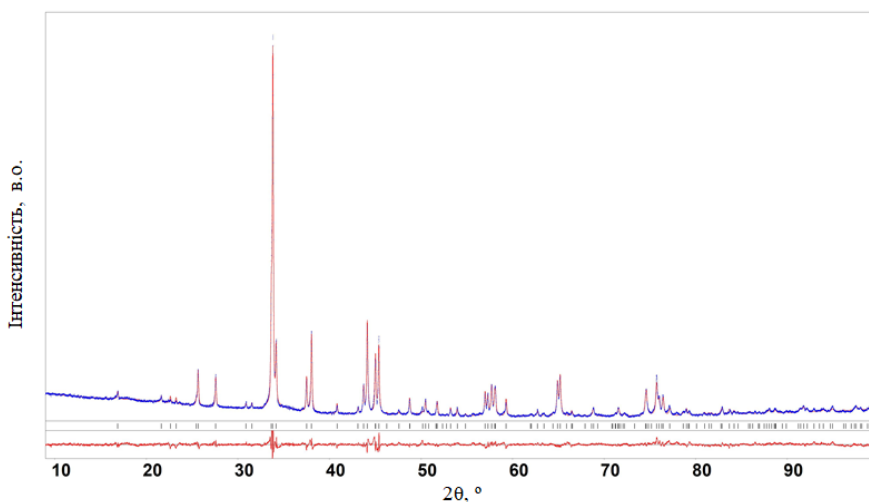


Рис. 2. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми зразка  $Dy_{22}Cu_{11}Ge_{67}$  ( $Cu K_{\alpha 1}$ - випромінювання)  
Fig. 2. Experimental (dots), calculated (continuous line) and difference (continuous line at the bottom of the figure) diffractograms of the sample  $Dy_{22}Cu_{11}Ge_{67}$  ( $Cu K_{\alpha 1}$ - radiation)

Таблиця 3

Координати та ізотропні параметри коливання атомів у структурі сполуки  $Dy_2CuGe_6$

Table 3

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters in the structure of  $Dy_2CuGe_6$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{iso}, \text{\AA}^2$
Dy1	2a	0	0	0,00052(5)	0,67(4)
Dy2	2a	0	0	0,66339(5)	0,71(4)
Cu	2b	1/2	0	0,2269(1)	1,17(9)
Ge1	2a	0	0	0,26978(9)	1,40(8)
Ge2	2a	0	0	0,3855(1)	2,31(9)
Ge3	2b	1/2	0	0,54626(9)	0,52(7)
Ge4	2b	1/2	0	0,1156(1)	1,12(7)
Ge5	2b	1/2	0	0,8953(1)	2,10(9)
Ge6	2b	1/2	0	0,7740(1)	1,89(9)

Проекцію елементарної комірки структури сполуки  $Dy_2CuGe_6$  (СТ  $Ce_2CuGe_6$ ) на площину  $yz$  та координаційні многогранники атомів зображено на рис. 3. Атоми Dy мають найближче координаційне оточення у вигляді тетрагональної призми з вісьмома додатковими атомами або гексагональної призми з вісьмома додатковими атомами (20-вершинник), атоми Cu – тетрагональної антипризми з одним додатковим атомом, тоді як атоми Ge – тригональної призми з трьома додатковими атомами чи з одним додатковим атомом і тетрагональної антипризми.

Скорочення міжатомних віддалей ( $\Delta = (\delta - \Sigma r) / \Sigma r \cdot 100$  %,  $r(Dy) = 1,773 \text{ \AA}$ ,  $r(Cu) = 1,278 \text{ \AA}$ ,  $r(Ge) = 1,225 \text{ \AA}$  [17]) не виходять за межі, допустимі для інтерметалічних сполук.

Найбільше скорочення у структурі дослідженої сполуки простежується між атомами Купруму і Германію (Cu–Ge6 – 11,11 %, Cu–Ge1 – 10,67 %, Cu–Ge4 – 6,87 %, Ge1–Ge2 – 1,06 %) і може свідчити про часткову локалізацію електронної густини та невелику частку ковалентного зв'язку.

Таблиця 4

Міжатомні віддалі  $\delta$ , скорочення міжатомних віддалей  $\Delta\delta$  та координаційні числа атомів у структурі сполуки Dy<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub> (СТ Ce<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub>, СП oS18, ПГ Amm2)

Table 4

Interatomic distances  $\delta$  and its reduction  $\Delta\delta$ , coordination numbers of the atoms in the structure of Dy<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub> (ST Ce<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub>, PS oS18, SG Amm2)

Атоми		$\delta, \text{Å}$	$\Delta, \%$	КЧ	Атоми		$\delta, \text{Å}$	$\Delta, \%$	КЧ
Dy1	– 2Ge5	3,008(2)	0,33	16	Dy2	– 2Ge1	2,990(2)	–0,27	20
	– 4Ge3	3,0151(7)	0,58			– 4Ge4	3,0290(8)	1,03	
	– 2Ge2	3,127(2)	4,30			– 2Ge6	3,092(2)	3,14	
	– 2Ge4	3,163(2)	5,50			– 4Cu	3,153(1)	3,34	
	– 2Dy2	3,951(1)	11,42			– 2Ge3	3,196(2)	6,60	
	– 2Dy1	3,9888(1)	12,49			– 2Dy1	3,951(1)	11,42	
	– 2Dy1	4,0965(1)	15,52			– 2Dy2	3,9889(1)	12,49	
				– 2Dy2	4,0965(1)	15,52			
Cu	– 2Ge6	2,225(1)	–11,11	9	Ge1	– 2Cu	2,236(1)	–10,67	9
	– 2Ge1	2,236(1)	–10,67			– Ge2	2,424(3)	–1,06	
	– Ge4	2,331(3)	–6,87			– 4Ge6	2,8602(1)	16,74	
	– 4Dy2	3,153(1)	3,34			– 2Dy2	2,990(2)	–0,27	
Ge2	– Ge1	2,424(3)	–1,06	7	Ge4	– Cu	2,331(3)	–6,87	9
	– 4Ge5	2,8662(3)	16,99			– 2Ge3	2,467(2)	0,69	
	– 2Dy1	3,127(2)	4,30			– 4Dy2	3,0290(8)	1,03	
				– 2Dy1	3,163(2)	5,50			
Ge3	– 2Ge4	2,467(2)	0,69	8	Ge5	– Ge6	2,541(3)	3,71	7
	– 4Dy1	3,0151(7)	0,57			– 4Ge2	2,8662(3)	16,99	
	– 2Dy2	3,196(2)	6,60			– 2Dy1	3,008(2)	0,33	
Ge6	– 2Cu	2,225(1)	–11,11	9					
	– Ge5	2,541(3)	3,71						
	– 4Ge1	2,8602(11)	16,74						
	– 2Dy2	3,092(2)	3,14						

Найбільш цікавим і багатим на сполуки у системах РЗМ–Cu–Ge виявився квазібінарний переріз  $RCu_2-RGe_2$ . У всіх системах з РЗМ церієвої підгрупи, крім Європію, існують по дві фази, що належать до структурного типу  $A1B_2$ , причому одна з них утворюється за еквіатомного складу або його включає, а друга – за більшого вмісту Германію [8]. У системі з Європієм для сполуки  $EuCuGe$  відбувається морфотропний перехід до СТ  $TiNiSi$ , а в системах  $\{Tm, Yb\}-Cu-Ge$  [7, 1] сполуку зі СТ  $A1B_2$  не знайдено. Значних змін зазнає цей переріз під час переходу до РЗМ ітрієвої підгрупи: у системі з Тербієм утворюється складний твердий розчин  $TbCu_{1,0-1,2}Ge_{1,0-0,8}$  у формі ковіньки, який включає і еквіатомний склад [1]. У системі  $Er-Cu-Ge$  структурний тип  $A1B_2$  реалізується за складу з меншим вмістом Купруму –  $ErCu_{0,67}Ge_{1,33}$  [6].

У дослідженій нами системі фаза  $\text{DyCu}_{0,31-0,13}\text{Ge}_{1,31-1,49}$  утворюється на ізоконцентраті Dy 0,40 ат. частки і характеризується невеликою областю гомогенності вздовж ізоконцентрати Диспрозійу. Германіди  $\text{DyCu}_{1,25}\text{Ge}_{0,75}$ ,  $\text{ErCuGe}$ ,  $\text{TmCu}_{1,24}\text{Ge}_{0,76}$  (при 870 K) і  $\text{YbCuGe}$  (при 670 K) кристалізуються у СТ  $\text{CaIn}_2$  [8], тому можна стверджувати про ще один морфотропний перехід  $\text{AlB}_2 \leftrightarrow \text{CaIn}_2$ , який реалізується в системах РЗМ–Cu–Ge за меншого вмісту Германію та зазнає в деяких системах варіації складу від еквіатомного, про який повідомляють у працях [18, 19]. Такі варіації складів можна пояснити різними температурами гомогенізації зразків.

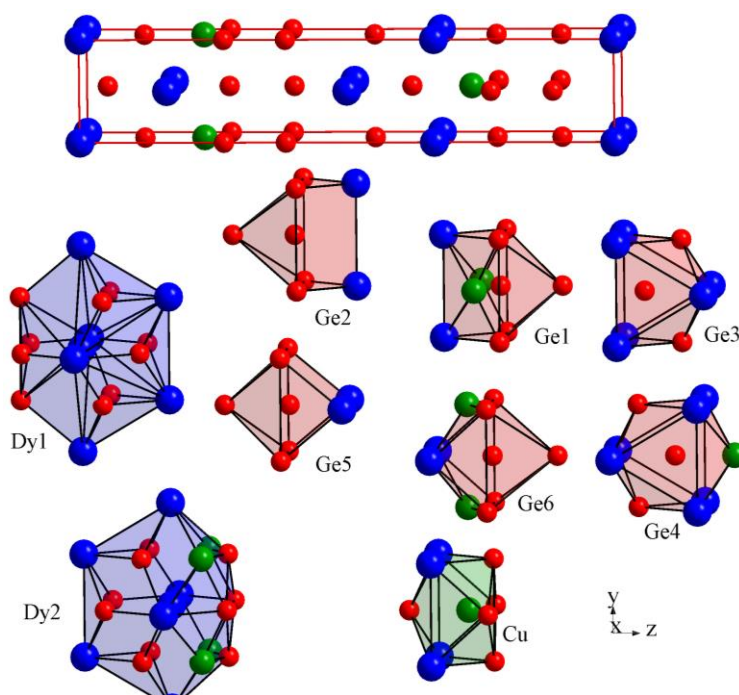


Рис. 3. Розташування атомів у елементарній комірці сполуки  $\text{Dy}_2\text{CuGe}_6$  та координаційні многогранники атомів  
Fig. 3. The atomic location in the elementary cell of the compound  $\text{Dy}_2\text{CuGe}_6$  and coordination polyhedra of atoms

У структурі дослідженої сполуки  $\text{Dy}_2\text{CuGe}_6$  (СТ  $\text{Ce}_2\text{CuGe}_6$ , ПГ  $Amm2$ , СП  $oS18$ ), згідно із систематикою структур, за найближчим координаційним оточенням (НКО) навколо найменш електронегативних атомів Диспрозійу [20] можна виділити два типи поліедрів: навколо атомів Dy1 формуються тетрагональні призми з двома центрованими бічними гранями, які також можна розглядати як гексагональні zdeформовані (-2) призми, а НКО атомів Dy2 є у вигляді гексагональних призм з двома додатковими атомами навпроти двох бічних суміщених граней. Такі призми у співвідношенні 1:1 між собою утворюють у структурі ізольовані колони (рис. 4).

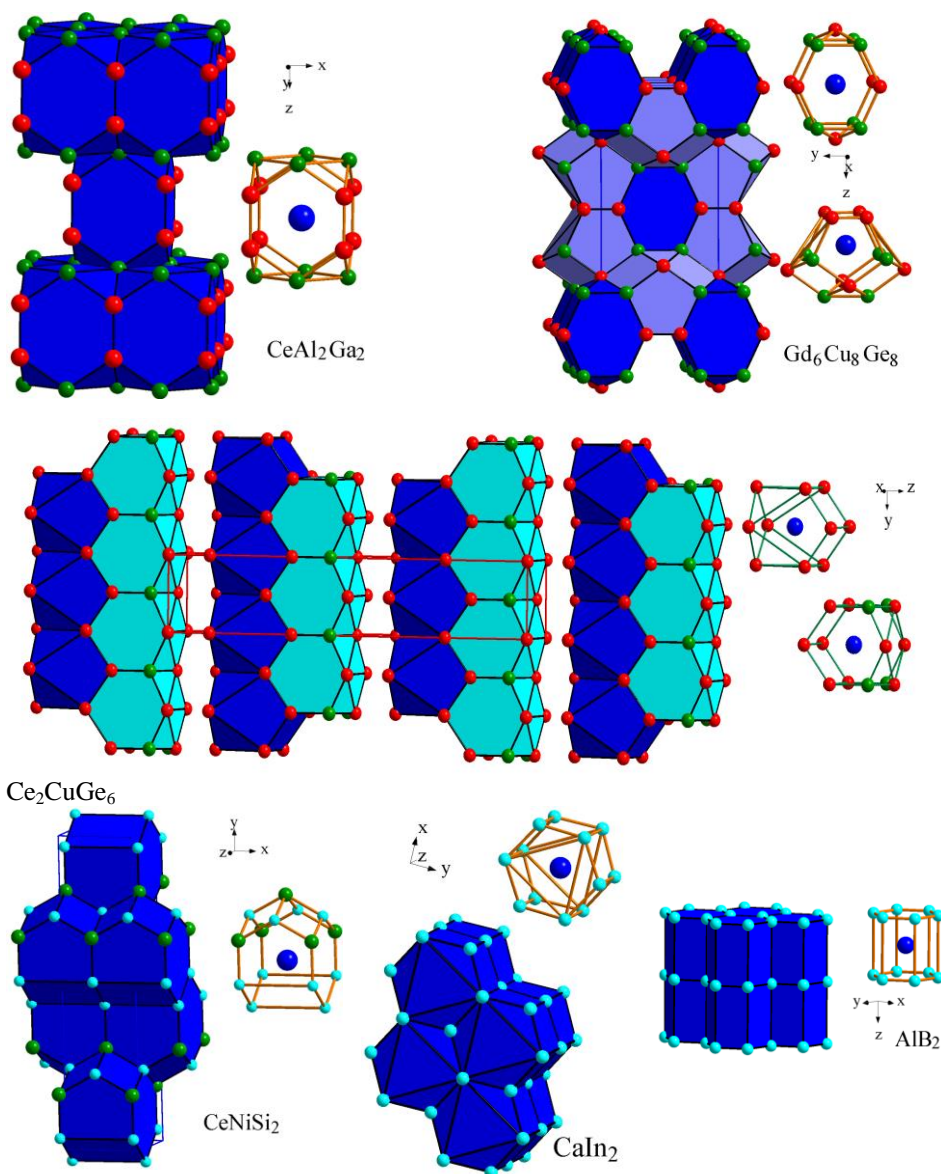


Рис. 4. Заповнення простору у структурах сполук системи Dy–Cu–Ge поліедрами навколо атомів Диспрозію

Fig. 4. The space filling by polyhedra around Dysprosium atoms in the structures of the compounds in Dy–Cu–Ge system

Гексагональні призми формують структури сполук, що належать до структурних типів  $\text{AlB}_2$  та  $\text{CaIn}_2$ , дещо складнішим є НКО у структурі сполук  $\text{DyCu}_{0,332}\text{Ge}_2$  (СТ  $\text{CeNiSi}_2$ , ПГ  $Cmcm$ , СП  $oS16-2,67$ ) та  $\text{DyCu}_2\text{Ge}_2$  (СТ  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$ , ПГ  $I4/mmm$ , СП  $tI10$ ):

гексагональні призми утворюються з двома додатковими атомами навпроти двох бічних суміщених граней та ребра між ними в першій структурі та двома парами центрованих суміщених бічних граней – у другій. У структурі тернарного германіду  $\text{Dy}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$  (СТ  $\text{Gd}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$ , ПГ  $Im\bar{3}m$ , СП  $oI22$ ) навколо атомів Dy можна виділити два типи НКО – у вигляді гексагональної призми з двома центрованими гранями, які розташовані в поліедрі навпроти, та пентагональної призми з чотирма додатковими атомами (рис. 4).

#### 4. Висновки

У потрійній системі Dy–Cu–Ge при 870 К утворюється шість тернарних сполук, з яких п'ять постійного складу:  $\text{DyCu}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{Dy}_2\text{CuGe}_6$ ,  $\text{Dy}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$ ,  $\text{DyCu}_{0,332}\text{Ge}_2$  і  $\text{DyCu}_{1,25}\text{Ge}_{0,75}$  та однієї змінного складу –  $\text{DyCu}_{0,31-0,13}\text{Ge}_{1,31-1,49}$  в частині системи до 40 ат. % Dy. Бінарні сполуки подвійних систем Dy–Cu, Dy–Ge та Cu–Ge розчиняють до 0,02 ат. частки третього компонента, за винятком фаз  $\text{Dy}_{11}\text{Ge}_{10}$  та  $\text{DyCu}_5$ , розчинність в яких Cu і Ge досягає 0,05 і 0,04 ат. частки, відповідно. Крім того, особливістю системи Dy–Cu–Ge є реалізація структурного типу  $\text{AlB}_2$  на ізоконцентраті 0,40 ат. часток Dy в потрійній області. За характером фазових рівноваг, областями і складами тернарних сполук та їхніми кристалічними структурами досліджена система Dy–Cu–Ge характеризується більшою схожістю з вивченими системами R–Cu–Ge, де R – рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи. Всі структури тернарних германідів Купруму та Диспрозію вирізняються НКО навколо найменш електронегативних атомів Диспрозію у формі гексагональних призм різного ступеня деформованості та з різною кількістю додаткових атомів.

1. Salamakha P. S., Konyk M. B., Dzyanyi R., Sologub O. L., Bodak O. I. Systematics of Rare Earth–Copper–Germanium Systems // Polish J. Chem. 1996. Vol. 70. P. 270–274.
2. Fedyna L. O., Fedorchuk A. O., Fedyna M. F. Interaction of components and crystal structure of compounds in the Pr–Cu–Ge system // Mater. Sci. 2023. Vol. 58, No. 5. P. 657–663. DOI: [10.1007/s11003-023-00713-2](https://doi.org/10.1007/s11003-023-00713-2)
3. Salamakha P. System Nd–Cu–Ge // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 1988. Iss. 29. P. 62–63 (in Ukrainian).
4. Fedyna L., Fedyna M., Fedorchuk A. Investigation of Sm–Cu–Ge system at 870K // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2014. Iss. 55. P. 77–86 (in Ukrainian).
5. Belan B., Manjako M., Pukas S., Gladyshevskii R. The ternary system Eu–Cu–Ge at 400 °C // Chem. Met. Alloys. 2015. Vol. 8. P. 63–68.
6. Konyk M., Horyn A., Serkiz R. Ternary system Er–Cu–Ge at 870 K // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2012. Iss. 53. P. 42–49 (in Ukrainian).
7. Fedyna L. O., Bodak O. I., Tokajchuk Ya. O., Fedyna M. F., Mokra I. R. Ternary system Tm–Cu–Ge: isothermal section of the phase diagram at 870 K and crystal structures of the compounds // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 367. P. 70–75.
8. Villars P., Calvert L. D. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Ohio: ASM. Metal Park. 1985. Vol. 1–3. 3258 p.
9. Nowik I., Felner I., Seh M. Magnetic properties and  $^{161}\text{Dy}$  hyperfine interactions in  $\text{DyM}_2\text{Si}_2$  and  $\text{DyM}_2\text{Ge}_2$  (M = 3d, 4d, 5d elements) // Proc. Int. Conf. Magn. Rare-Earths Actinides, 1983. P. 112–115.

10. *Wawrzynska E., Hernandez Velasco J., Penc B., Szytula A., Zygmunt A.* Magnetic structures of  $R_3Cu_4Ge_4$  ( $R = Tb, Dy, Ho, Er$ ) // *J. Magn. Magn. Mater.* 2003. Vol. 264. P. 192–201. DOI: [10.1088/0953-8984/15/30/310](https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/30/310)
11. *Gondek L., Kaczorowski D., Pikul A. P., Szytula A.* Magnetic phase transitions in  $RCu_2Ge_2$  ( $R = Dy-Tm$ ) // *Intermetallics*. 2011. Vol. 19. P. 964–969. DOI: [10.1016/j.intermet.2011.02.017](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.02.017)
12. *Akselrud L., Grin. Yu.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr.* 2014. Vol. 47. P. 803–805. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
13. *Fedyna L., Bodak O., Tokajchuk Ya., Fedorchuk A., Fedyna M., Mokra I.* Crystal structure of the ternary germanides  $RCu_2Ge_2$  ( $R = Pr, Sm, Dy$ ) // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2004. Iss. 44. P. 44–48 (in Ukrainian).
14. *Fedyna L., Bodak O., Fedorchuk A., Fedyna M., Tokaichuk Ya.* The crystal structures of the compounds  $R_6Cu_8Ge_8$  ( $R = Sm, Dy$ ) // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2005. Iss. 46. P. 80–85 (in Ukrainian).
15. *Fedyna L., Fedyna M., Fedorchuk A., Tokaichuk Ya.* Compounds with  $CeNiSi_2$ -type structure in systems  $\{Pr, Sm, Dy\}-Cu-Ge$  // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2010. Iss. 51. P. 60–68 (in Ukrainian).
16. *Konyk M. B., Salamakha P. S., Bodak O. I., Pecharskii V. K.* Crystal structure of  $Ce_2CuGe_6$  // *Kristallografiya*. 1988. Vol. 33. P. 838–840 (in russian).
17. *Emsley J.* *Die Elemente*. Berlin–New York, 1994. 247 p.
18. *Baran S., Szytula A., Leciejewicz J., Stüsser N., Zygmunt A., Tomkowicz Z., Guillot M.* Magnetic structures of  $RCuGe$  ( $R = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho$  and  $Er$ ) compounds from neutron diffraction and magnetic measurements // *J. Alloys Compd.* 1996. Vol. 243. P. 112–119. DOI: [10.1016/S0925-8388\(96\)02399-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02399-7)
19. *Iandelli A.* The structure of ternary phases of rare earths with  $RCuGe$  composition // *J. Alloys Compd.* 1993. Vol. 198. P. 141–142. DOI: [10.1016/0925-8388\(93\)90157-I](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90157-I)
20. *Fedorchuk A., Fedyna M., Kityk I.* The nearest coordination environment of atoms in the structures of inorganic compounds // *Chernivtsi: Rodovid Publishing House*. 2013. 198 p. (in Ukrainian).

**INTERACTION OF THE COMPONENTS  
IN THE TERNARY SYSTEM Dy–Cu–Ge AT 870 K****L. Fedyna<sup>1\*</sup>, A. Fedorchuk<sup>2</sup>, M. Fedyna<sup>3,4</sup>**<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Lesi Ukrainky St. 39, 79008 Lviv, Ukraine;*<sup>2</sup>*S. Z. Gzhytskyj Lviv National University of Veterinary Medicine and  
Biotechnologies, Pekarska Str., 50, 79010 Lviv, Ukraine;*<sup>3</sup>*National University of Forest and Wood Technology of Ukraine,  
Chuprynky Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine;*<sup>4</sup>*Lviv State University of Life Safety,  
Kleparivska Str., 35, 79007 Lviv, Ukraine  
\*e-mail: fmf@ua.fm*

Using X-ray diffraction phase and structural analysis, and partially microstructural analysis, the phase equilibria and formation of the compounds in the ternary system Dy–Cu–Ge were investigated and the isothermal section of the phase diagram of the system at 870 K was constructed. Ternary system Dy–Cu–Ge at 870 K is characterized by the formation of six ternary germanides (the existence of three compounds – DyCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, Dy<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub>, Dy<sub>6</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>8</sub> was confirmed, the compositions for two compounds – DyCu<sub>1,25</sub>Ge<sub>0,75</sub> and DyCu<sub>0,332</sub>Ge<sub>2</sub> were refined and a new intermetallide with a homogeneity range DyCu<sub>0,31-0,13</sub>Ge<sub>1,31-1,49</sub> was found). Appreciable solubility of the third component in the binary compounds was not observed, only the phases Dy<sub>11</sub>Ge<sub>10</sub> and DyCu<sub>5</sub> dissolve 0,05 and 0,04 at. parts Cu and Ge, respectively.

The structure parameters for the ternary compound Dy<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub> were studied: structure type (ST) Ce<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub>, space group (SG) *Amm*2, Pearson symbol (PS) *oS*18,  $a = 4.09653(4)$ ,  $b = 3.98882(4)$ ,  $c = 20.9411(3)$  Å,  $R_1 = 0.0686$ ,  $R_p = 0.1076$ . The interatomic distances correlate well with the sums of the atomic radii of the constituent elements. Dy atoms have the nearest coordination environment in the form of a tetragonal prism with eight additional atoms or a hexagonal prism with eight additional atoms (20-vertex polyhedron), Cu atoms – in the form of a tetragonal antiprism with one additional atom, whereas Ge atoms – in the form of a trigonal prism with five additional atoms or one additional atom and a tetragonal antiprism.

The peculiarity of the investigated system Dy–Cu–Ge, its relationship with earlier studied R–Cu–Ge systems and structure relationships of ternary germanides of copper and dysprosium were analyzed. All structures of the ternary compounds, formed in Dy–Cu–Ge system at 870 K are characterized by the nearest coordination environment around the least electronegative atoms of Dy in the form of a hexagonal prism of varying degrees of deformation and with different numbers of additional atoms.

*Keywords:* dysprosium, copper, germanium, X-ray powder diffraction, ternary compound, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 05.11.2025

Після доопрацювання 02.01.2026

Прийнята до друку 12.02.2026

Оприлюднена онлайн 29.05.2026