ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2026. Випуск 67. С. 42–52
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2026. Issue 67. P. 42–52

УДК 546.3+548.3+546.3

СИНТЕЗ ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД СПЛАВІВ $Tb_{1-x}R_xGe_2$ (*R* = Ce, Pr, Lu) ТА $Ho_{1-x}R_xGe_2$ (*R* = Ce, Tm, Lu)

З. Шпирка*, О. Дармонук, Н. Герман, В. Кордан, В. Павлюк

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

Методами рентгенівської дифракції порошку, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії досліджено сплави складу $Tb_{1-x}R_xGe_2$ (*R* = Ce, Pr, Lu) та $Ho_{1-x}R_xGe_2$ (*R* = Ce, Tm, Lu) за температури 600 °C.

Зразки $Tb_{10}Ce_{24}Ge_{66}$, $Tb_{20}Ce_{14}Ge_{66}$, $Ho_{18}Ce_{16}Ge_{66}$, $Ho_{12}Ce_{22}Ge_{66}$ є з області гомогенності твердих розчинів на основі бінарних германідів тербію, гольмію і церію (структурний тип α-$ThSi_2$), $Ho_{20}Tm_{14}Ge_{66}$ – з області гомогенності твердого розчину на основі дигерманіду $HoGe_{1,85}$ (структурний тип $YGe_{1,82}$), зразок $Ho_{10}Tm_{24}Ge_{66}$ – містить невідому фазу. Зразки складу $Ho_{10}Lu_{24}Ge_{66}$ і $Ho_{20}Lu_{14}Ge_{66}$ з області гомогенності твердого розчину на основі дигерманіду $LuGe_2$ (структурний тип $ZrSi_2$), $Tb_{18}Pr_{16}Ge_{66}$ містить фазу зі стуктурою типу α-$GdSi_2$, а $Tb_{24}Lu_{10}Ge_{66}$ – фази зі структурою типу $DyGe_{1,85}$ і α-$ThSi_2$.

Ключові слова: синтез, рентгенівський фазовий аналіз, скануюча електронна мікроскопія, тверді розчини заміщення, кристалічна структура.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6701.042

1. Вступ

У літературі є відомості про дослідження потрійних систем, які містять два різні рідкісноземельні метали та германій. Для систем Ce–{Sc, Y, La, Gd, Lu}–Ge, Sc–{Nd, Y, Dy}–Ge [1], Dy–[Y, Sm]–Ge [2–4] та Tm–{Gd, Er}–Ge [5, 6] побудовано ізотермічні перерізи за температури 600 °C. Для інших систем досліджено перерізи: $DyGe_2$–RGe_2 (*R* = Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Lu) [7], RGe_2–$LuGe_2$ (*R* = Sm, Pr, Nd, Gd, Dy), $SmGe_2$–RGe_2 (*R* = Gd, Tb, Ho, Er, Tm) [8–12] та $ScGe_2$–RGe_2 (*R* = La, Sm, Gd, Tb) [13].

На перерізах $ScGe_2$–RGe_2 (*R* = Y, Dy), $NdGe_2$–$TmGe_2$, $SmGe_2$–RGe_2 (*R* = Ho, Er, Tm, Lu), $DyGe_2$–RGe_2 (*R* = Sm, Ho, Tm, Lu), $LuGe_2$–RGe_2 (*R* = Nd, Gd) (за відхилення атомного радіуса *R*–компонентів 2–3 % і більше) утворюються тернарні сполуки, що кристалізуються у структурних типах бінарних германідів або є їх похідними. Зокрема, сполуки $Sm_{0,625}Lu_{0,375}Ge_{1,85}$, $Dy_{0,6}Lu_{0,4}Ge_2$, $Dy_{0.5}Ho_{0.5}Ge_{1.75}$ [14], $Dy_{0,67}Tm_{0,33}Ge_{1,85}$ [15], $Gd_{0,47}Lu_{0,53}Ge_{1,85}$ [16] і $Nd_{0,34}Tm_{0,66}Ge_{1,85}$ [17] належать до структурного типу $DyGe_{1,85}$, $Sc_{0,24}Y_{0,76}Ge_{1.82}$ і $Sc_{0,25}Dy_{0,75}Ge_{1,82}$ [18] – до типу $YGe_{1,82}$, $Nd_{0,2}Tm_{0,8}Ge_{2,013}$ [17] – до типу $ErGe_{2,16}$, $Sm_2Dy_2Ge_7$ [2] – є впорядкованою надструктурою до типу Nd_4Ge_7, $Sm_{1-x}R'_xGe_{1,85}$, *R′* – Ho, Er, Tm [18] – до типу $TbGe_2$.

Якщо вважати, що визначальну роль в морфотропних переходах між структурними типами відіграє атомний радіус РЗМ, то, комбінуючи співвідношення кількостей атомів РЗМ більшого та меншого розмірів так, щоб їх усереднений

© Шпирка З., Дармонук О., Герман Н. та ін., 2026

атомний радіус був у межах, допустимих для реалізації певного структурного типу бінарних сполук, можна передбачити утворення нових тернарних германідів.

Мета нашої праці обумовлена вибором для дослідження зразків складів $Tb_{1-x}R_xGe_2$ (R = Ce, Pr, Lu) та $Ho_{1-x}R_xGe_2$ (R = Ce, Tm, Lu), які б відповідали ймовірним складам нових тернарних сполук на перерізах RGe_2–$R'Ge_2$.

2. Матеріали та методика експерименту

Для дослідження зразки виготовляли методом електродугового сплавляння шихти з компактних металів високої чистоти (вміст основного компонента > 99,7 мас. %) в атмосфері очищеного аргону (як ґеттер використовували губчастий титан). Відпалювання проводили за температури 600 ºС у вакуумованих кварцових ампулах, використовуючи муфельну піч VULCANA-550, оснащену автоматичним регулятором температури з точністю ±5 °С. Тривалість термообробки становила 720 год. Після відпалювання зразки гартували у холодній воді, не розбиваючи ампули.

Рентгенівський масив даних одержали на автоматичному рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2,0М (Fe $K\alpha$- проміння). Фазовий аналіз зразків проводили з використанням програми PowderCell [19]. Розрахунок та індексування дифрактограм, уточнення параметрів елементарних комірок виконували з використанням пакета програми WinCSD [20]. Для розрахунків кристалічної структури використовували комплекс програми WinPLOT [21].

Якісний і кількісний склад зразків та окремих 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 і детектором X-MaxN 20 у Центрі колективного користування науковим обладнанням “Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук” Львівського національного університету імені Івана Франка.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Для дослідження синтезовано десять потрійних сплавів складу $Tb_{1-x}Ce_xGe_2$, $Tb_{1-x}Pr_xGe_2$, $Tb_{1-x}Lu_xGe_2$ та $Ho_{1-x}Ce_xGe_2$, $Ho_{1-x}Tm_xGe_2$, $Ho_{1-x}Lu_xGe_2$. Хімічний і фазовий склад сплавів подано в табл. 1. Для всіх синтезованих зразків отримано дифрактограми та виконано рентгенівський фазовий аналіз. На рис. 1–4 показано спостережувані дифрактограми сплавів цих перерізів.

Результати рентгенівського фазового аналізу засвідчують, що зразки $Tb_{10}Ce_{24}Ge_{66}$, $Tb_{20}Ce_{14}Ge_{66}$, $Ho_{12}Ce_{22}Ge_{66}$, $Ho_{18}Ce_{16}Ge_{66}$ є з області гомогенності твердих розчинів на основі бінарних германідів тербію, гольмію і церію зі структурою типу α-$ThSi_2$ (рис. 1). Зразок $Ho_{12}Ce_{22}Ge_{66}$ містить незначно фазу зі структурою типу AlB_2. Зразок складу $Ho_{20}Tm_{14}Ge_{66}$ – з області гомогенності твердого розчину на основі дигерманіду $HoGe_{1,85}$ (структурний тип $YGe_{1,82}$) (рис. 2, *а*), а зразок $Ho_{10}Tm_{24}Ge_{66}$ містить невідому фазу. Зразки складу $Ho_{10}Lu_{24}Ge_{66}$ і $Ho_{20}Lu_{14}Ge_{66}$ є з області гомогенності твердого розчину на основі дигерманіду $LuGe_2$ (структурний тип $ZrSi_2$), а $Ho_{20}Lu_{14}Ge_{66}$ містить також незначно фазу зі структурою типу α-$ThSi_2$ (рис. 2, *б*). Зразок $Tb_{18}Pr_{16}Ge_{66}$ містить фазу зі стуктурою типу α-$GdSi_2$ і, очевидно, є з області гомогенності НРТР на основі бінарних германідів празеодиму та тербію (рис. 3, *а*).

Зразок $Tb_{24}Lu_{10}Ge_{66}$ – двофазний та містить фази зі структурою типу $DyGe_{1,85}$ і α-$ThSi_2$ (рис. 3, *б*). Обчислено параметри та об'єм елементарної комірки для зразків складу $Tb_{1-x}Ce_xGe_2$, $Tb_{1-x}Pr_xGe_2$, $Tb_{1-x}Lu_xGe_2$ та $Ho_{1-x}Ce_xGe_2$, $Ho_{1-x}Tm_xGe_2$, $Ho_{1-x}Lu_xGe_2$ (табл. 2).

Таблиця 1

Хімічний (ат. %) і фазовий склад сплавів $Tb_{1-x}R_xGe_2$ (R = Ce, Pr, Lu) та $Ho_{1-x}R_xGe_2$ (R = Ce, Tm, Lu)

Table 1

Chemical (at. %) and phase composition $Tb_{1-x}R_xGe_2$ (R = Ce, Pr, Lu) and $Ho_{1-x}R_xGe_2$ (R = Ce, Tm, Lu) alloys

	Хімічний склад сплаву, ат. %						Фазовий склад сплаву
Ce	Pr	Tb	Ho	Tm	Lu	Ge	
24		10	–	–	–	66	$Tb_{1-x}Ce_xGe_2$ (СТ α-$ThSi_2$) + Ge
14		20	–	–	–	66	$Tb_{1-x}Ce_xGe_2$ (СТ α-$ThSi_2$)
22		–	12	–	–	66	$Ho_{1-x}Ce_xGe_2$ (СТ α-$ThSi_2$) + $Ho_{1-x}Ce_xGe_2$ (СТ AlB_2, незначно)
16		–	18	–	–	66	$Ho_{1-x}Ce_xGe_2$ (СТ α-$ThSi_2$)
–		–	10	–	24	66	$Ho_{1-x}Lu_xGe_2$ (СТ $ZrSi_2$)
–		–	20	–	14	66	$Ho_{1-x}Lu_xGe_2$ (СТ $ZrSi_2$) + $Ho_{1-x}Lu_xGe_2$ (СТ α-$ThSi_2$, незначно)
–		–	20	14	–	66	$Ho_{1-x}Tm_xGe_{1,82}$ (СТ $YGe_{1,82}$) + Ge
–	–	–	10	24	–	66	X-фаза
–	16	18	–	–	–	66	$Tb_{1-x}Pr_xGe_2$ (СТ α-$GdSi_2$)
–	–	24	–	–	10	66	$Tb_{1-x}Lu_xGe_{1,85}$ (СТ $DyGe_{1,85}$) + $Tb_{1-x}Lu_xGe_2$ (СТ α-$ThSi_2$)

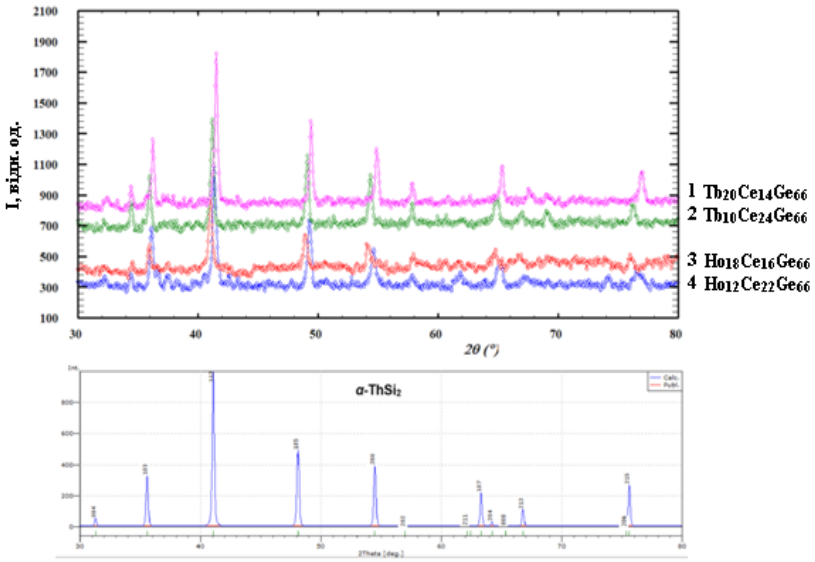
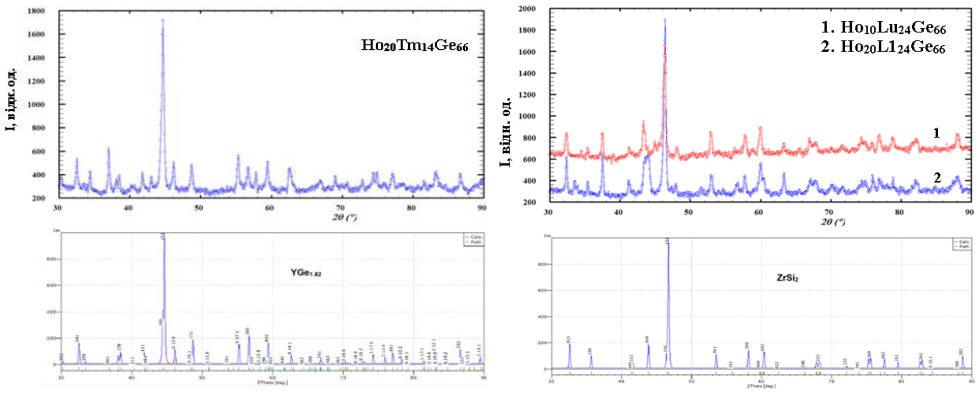
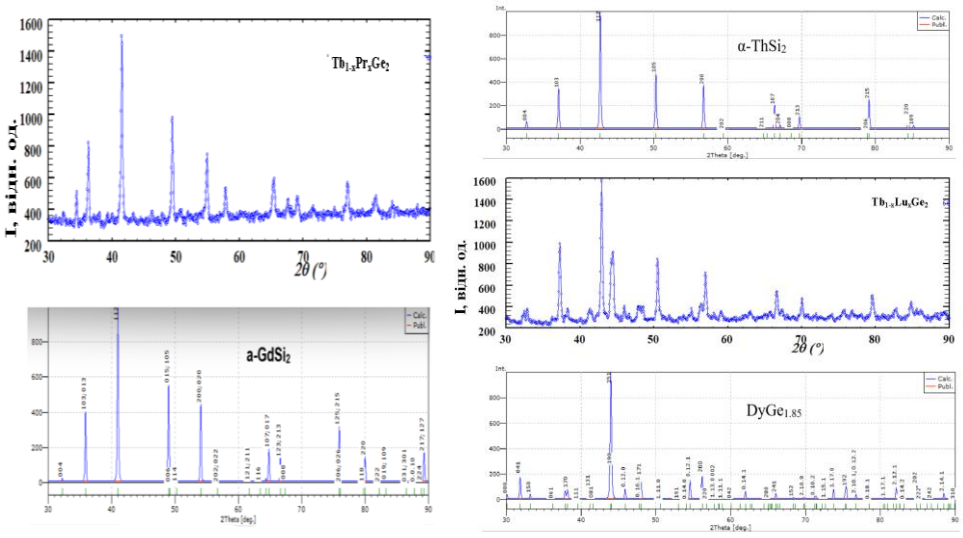


Рис. 1. Спостережувані дифрактограми сплавів складу $Tb_{1-x}Ce_xGe_2$ та $Ho_{1-x}Ce_xGe_2$
Fig. 1. Observed X-ray powder diffraction of the alloys $Tb_{1-x}Ce_xGe_2$ and $Ho_{1-x}Ce_xGe_2$



а *б*

Рис. 2. Спостережувані дифрактограми сплавів складу: *а*) $Ho_{1-x}Tm_xGe_2$; *б*) $Ho_{1-x}Lu_xGe_2$
Fig. 2. Observed X-ray powder diffraction of the alloys: *a*) $Ho_{1-x}Tm_xGe_2$; *b*) $Ho_{1-x}Lu_xGe_2$



а *б*

Рис. 3. Спостережувані дифрактограми сплавів складу: *а*) $Tb_{1-x}Pr_xGe_2$; *б*) $Tb_{1-x}Lu_xGe_2$
Fig. 3. Observed X-ray powder diffraction of the alloys:*a*) $Tb_{1-x}Pr_xGe_2$; *b*) $Tb_{1-x}Lu_xGe_2$

Таблиця 2

Параметри та об'єм елементарної комірки сплавів $Tb_{1-x}R_xGe_2$ (*R* = Ce, Pr, Lu) та $Ho_{1-x}R_xGe_2$ (*R* = Ce, Tm, Lu)

Table 2

Cell parameters of the alloys $Tb_{1-x}R_xGe_2$ (*R* = Ce, Pr, Lu) and $Ho_{1-x}R_xGe_2$ (*R* = Ce, Tm, Lu)

Склад сплаву	СТ	ПГ	СП	Параметри комірки, Å			*V*, Å^3
				a	*b*	*c*	
$Tb_{10}Ce_{24}Ge_{66}$	*α*-$ThSi_2$	$I4_1/amd$	*tI*12	4,226(4)	–	13,974(4)	250,00
$Tb_{20}Ce_{14}Ge_{66}$	*α*-$ThSi_2$	$I4_1/amd$	*tI*12	4,2002(8)	–	13,880(3)	244,9(8)
$Ho_{12}Ce_{22}Ge_{66}$	*α*-$ThSi_2$	$I4_1/amd$	*tI*12	4,223(1)	–	13,923(4)	248,2(1)
	AlB_2	*P6/mmm*	*hP*3	3,937(4)	–	4,064(3)	54,50
$Ho_{18}Ce_{16}Ge_{66}$	*α*-$ThSi_2$	$I4_1/amd$	*tI*12	4,237(6)	–	14,019(2)	251,60
$Ho_{10}Lu_{24}Ge_{66}$	$ZrSi_2$	*Cmcm*	*oS*12	3,989(1)	15,669(4)	3,788(7)	236,80
$Ho_{20}Lu_{14}Ge_{66}$	$ZrSi_2$	*Cmcm*	*oS*12	4,007(8)	15,784(4)	3,812(1)	241,10
	α-$ThSi_2$	$I4_1/amd$	*tI*12	4,185(2)	–	13,988(8)	245,00
$Ho_{10}Tm_{24}Ge_{66}$	X-фаза						
$Ho_{20}Tm_{14}Ge_{66}$	$YGe_{1,82}$	*Cmcm*	*oS*28	4,116(4)	29,682(3)	3,894(3)	475,70
$Tb_{18}Pr_{16}Ge_{66}$	*α*-$GdSi_2$	*Imma*	*oI*12	4,200(4)	4,192(2)	13,855(2)	243,90
$Tb_{24}Lu_{10}Ge_{66}$	*α*-$ThSi_2$	$I4_1/amd$	*tI*12	4,094(5)	–	13,623(4)	228,33
	$DyGe_{1,85}$	$Cmc2_1$	*oS*24	4,123(1)	29,060(3)	4,094(1)	490,52

Методами СЕМ та ЕДРС визначили якісний і кількісний елементний склад фаз у полікристалічних зразках. Мікрофотографії поверхні шліфів, кількісний склад фаз за результатами ЕДРС аналізу зображено на рис. 4. Елементний склад усіх синтезованих зразків підтверджено методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії. Отримані рентген-флуоресцентні спектри свідчать, що елементний склад у всіх досліджуваних зразках збігаєтьсяз теоретично заданим на початку експерименту.

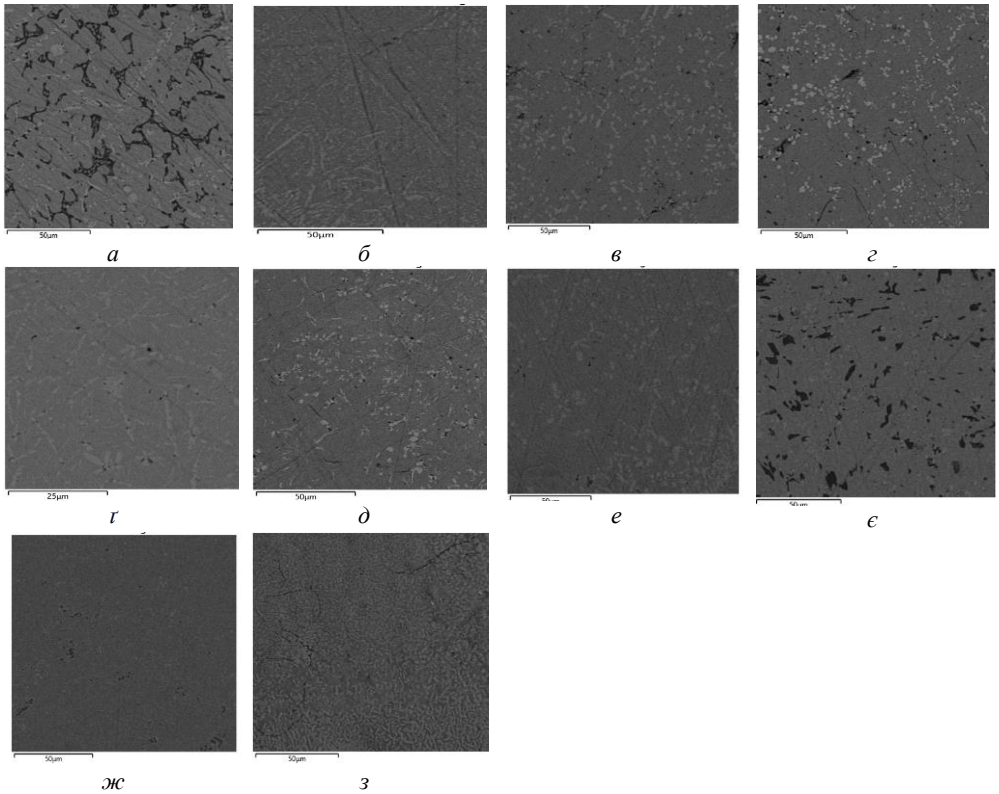


Рис. 4. СЕМ-зображення поверхні шліфів та склад сплавів згідно із ЕДРС: *а* – $Ce_{24}Tb_{10}Ge_{66}$: сіра фаза – $Ce_{26,6}Tb_{12,5}Ge_{60,8}$, темна фаза – Ge; *б* – $Ce_{14}Tb_{20}Ge_{66}$: сіра фаза – $Ce_{20,0}Tb_{21,2}Ge_{58,8}$, світла фаза – Tb; *в* – $Ce_{22}Ho_{12}Ge_{66}$: сіра фаза – $Ce_{19,7}Ho_{18,1}Ge_{62,2}$, темно-сіра фаза – $Ce_{22}Ho_{19}Ge_{59}$, світла фаза – Ho; *г* – $Ce_{16}Ho_{18}Ge_{66}$: сіра фаза – $Ce_{29,6}Ho_{10,0}Ge_{60,5}$, світла фаза – Ho; *ґ* – $Ho_{10}Lu_{24}Ge_{66}$: сіра фаза – $Ho_{16,0}Lu_{25,9}Ge_{58,1}$, світло-сіра фаза – $Ho_{13,9}Lu_{28,6}Ge_{57,5}$; *д* – $Ho_{20}Lu_{14}Ge_{66}$: сіра фаза фаза – $Ho_{16,3}Lu_{19,0}Ge_{64,6}$, світло-сіра фаза – $Ho_{13,8}Lu_{23,8}Ge_{62,4}$; *е* – $Ho_{10}Tm_{24}Ge_{66}$: сіра фаза – $Ho_{13,1}Tm_{24,2}Ge_{62,7}$, світла фаза – Tm; *є* – $Ho_{20}Tm_{14}Ge_{66}$: сіра фаза – $Ho_{22,8}Tm_{14,2}Ge_{63,0}$, темна фаза – Ge; *ж* – $Tb_{24}Lu_{10}Ge_{66}$: сіра фаза – $Tb_{24,4}Lu_{9,5}Ge_{61,1}$, світло-сіра фаза – $Tb_{25,0}Lu_{29,7}Ge_{46,2}$; *з* – $Tb_{18}Pr_{16}Ge_{66}$: сіра фаза – $Tb_{13,2}Pr_{30,9}Ge_{55,9}$

Fig. 5. SEM-images of the alloys: *a* – $Ce_{24}Tb_{10}Ge_{66}$: gray phase – $Ce_{26.6}Tb_{12.5}Ge_{60.8}$, dark phase – Ge; *b* – $Ce_{14}Tb_{20}Ge_{66}$: gray phase – $Ce_{20.0}Tb_{21.2}Ge_{58.8}$, lihgt phase – Tb; *c* – $Ce_{22}Ho_{12}Ge_{66}$: gray phase – $Ce_{19.7}Ho_{18.1}Ge_{62.2}$, dark gray phase – $Ce_{22}Ho_{19}Ge_{59}$, lihgt phase – Ho; *d* – $Ce_{16}Ho_{18}Ge_{66}$: gray phase – $Ce_{29.6}Ho_{10.0}Ge_{60.5}$, lihgt phase – $Ce_{8,9}Ho_{82,9}Ge_{8,2}$; *e* – $Ho_{10}Lu_{24}Ge_{66}$: gray phase – $Ho_{16.0}Lu_{25.9}Ge_{58.1}$, lihgt gray phase – $Ho_{13.9}Lu_{28.6}Ge_{57.5}$; *f* – $Ho_{20}Lu_{14}Ge_{66}$: gray phase – $Ho_{16.3}Lu_{19.0}Ge_{64.6}$, lihgt gray phase – $Ho_{13.8}Lu_{23.8}Ge_{62.4}$; *g* – $Ho_{10}Tm_{24}Ge_{66}$: gray phase – $Ho_{13.1}Tm_{24.2}Ge_{62.7}$, lihgt gray phase – Tm; *h* – $Ho_{20}Tm_{14}Ge_{66}$: gray phase – $Ho_{22.8}Tm_{14.2}Ge_{63.0}$, dark phase – Ge; *k* – $Tb_{24}Lu_{10}Ge_{66}$: gray phase – $Tb_{24.4}Lu_{9.5}Ge_{61.1}$, lihgt gray phase – $Tb_{25.0}Lu_{29.7}Ge_{46.2}$; *l* – $Tb_{18}Pr_{16}Ge_{66}$: gray phase – $Tb_{13.2}Pr_{30,9}Ge_{55,9}$

Із двох груп досліджуваних сплавів $Tb_{1-x}R_xGe_2$ (R = Ce, Pr, Lu) та $Ho_{1-x}R_xGe_2$ (R = Ce, Tm, Lu) для найбільш однофазних зразків $Tb_{20}Ce_{14}Ge_{66}$ і $Ho_{12}Ce_{22}Ge_{66}$ виконано уточнення кристалічної структури методом Рітвельда. На рис. 5 показано експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми зразків $Tb_{20}Ce_{14}Ge_{66}$ та $Ho_{12}Ce_{22}Ge_{66}$, відповідно. У табл. 3 наведено умови експерименту та результати уточнення структури фаз сплавів складу $Tb_{20}Ce_{14}Ge_{66}$ та $Ho_{12}Ce_{22}Ge_{66}$.

Обидва сплави як основну фазу містять твердий розчин зі структурою типу α-$ThSi_2$. Уточнені координати, заселеність позицій та теплові параметри атомів (Å^2) для фаз $Tb_{0,59(1)}Ce_{0,41(1)}Ge_2$ та $Ho_{0,34(2)}Ce_{0,66(2)}Ge_2$ наведено в табл. 4.

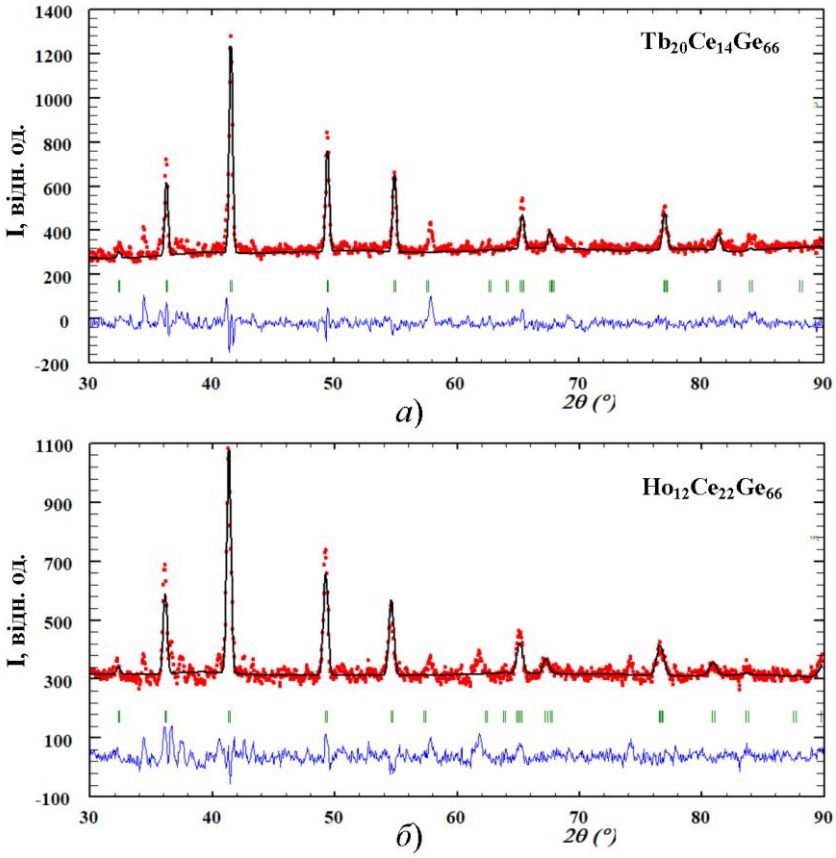


Рис. 5. Експериментальна (кільця), розрахована (суцільна лінія) та різницева (унизу рисунка) дифрактограми зразків $Tb_{20}Ce_{14}Ge_{66}$ (*а*) та $Ho_{12}Ce_{22}Ge_{66}$ (*б*).
Вертикальні лінії вказують Брегівські положення рефлексів *h k l*
Fig. 5. Experimental (circles), calculated (line) and difference (bottom line) X-ray patterns of the alloys $Tb_{20}Ce_{14}Ge_{66}$ (*a*) and $Ho_{12}Ce_{22}Ge_{66}$ (*b*).
The vertical lines indicate the Breg positions of the *h k l* reflexes

Таблиця 3

Експериментальні умови та результати уточнення кристалічної структури фаз у сплавах складу $Tb_{20}Ce_{14}Ge_{66}$ та $Ho_{12}Ce_{22}Ge_{66}$

Table 3

Experimental conditions and results of crystal structure refinement of the phases of alloys $Tb_{20}Ce_{14}Ge_{66}$ and $Ho_{12}Ce_{22}Ge_{66}$

Емпірична формула	$Tb_{0,60}Ce_{0,40}Ge_2$	$Ho_{0,36}Ce_{0,64}Ge_2$
Уточнений склад зразка (ат. %) згідно з ЕДРС	$Tb_{20,06(1)}Ce_{13,94(1)}Ge_{66}$	$Ho_{14,96(2)}Ce_{19,04(2)}Ge_{66}$
Уточнений склад фази	$Tb_{0,59(1)}Ce_{0,41(1)}Ge_2$	$Ho_{0,34(2)}Ce_{0,66(2)}Ge_2$
Структурний тип	α-$ThSi_2$	α-$ThSi_2$
Межі 2θ під час зйомки порошку	30,00–90,00	30,00–90,00
крок (°)/час сканування	0,03; 40	0,03; 40
Випромінювання	FeK_α	FeK_α
Симетрія	Тетрагональна	Тетрагональна
Просторова група	$I4_1/amd$ (№141)	$I4_1/amd$ (№141)
Символ Пірсона	*tI12*	*tI12*
Параметри комірки:		
a, Å	4,2002(8)	4,223(1)
c, Å	13,880(3)	13,923(4)
V, Å^3	244,87(8)	248,2(1)
Розрах. густина ($D_{розр}$, г·см$^{-3}$)	8,039	7,930
Кількість уточнених структурних параметрів	21	21
Напрямок текстури, значення	[001], 1,027(3)	[001], 1,014(4)
Фактори достовірності:		
R_F	6,04	6,31
R_B	10,7	11,3
R_P	4,38	4,64
R_{wp}	5,90	6,07
χ^2	1,18	1,24

Таблиця 4

Координати, коефіцієнти заповнення позицій (КЗП) та теплові параметри атомів (Å^2) у структурах фаз $Tb_{0,59(1)}Ce_{0,41(1)}Ge_2$ та $Ho_{0,34(2)}Ce_{0,66(2)}Ge_2$

Table 4

Coordinates, position filling coefficients and thermal parameters of atoms (Å^2) for the $Tb_{0,59(1)}Ce_{0,41(1)}Ge_2$ and $Ho_{0,34(2)}Ce_{0,66(2)}Ge_2$ phases

Атом	ПСТ	КЗП	*x/a*	*y/b*	*z/c*	$U_{екв}$
			$Tb_{0,59(1)}Ce_{0,41(1)}Ge_2$			
Tb	4*a*	0,59(1)	0	3/4	1/8	0,021(2)
Ce	4*a*	0,41(1)	0	3/4	1/8	0,021(2)
Ge	8*e*	1,0	0	1/4	0,289(1)	0,034(4)
			$Ho_{0,34(2)}Ce_{0,66(2)}Ge_2$			
Ho	4*a*	0,34(2)	0	3/4	1/8	0,019(3)
Ce	4*a*	0,66(2)	0	3/4	1/8	0,019(3)
Ge	8*e*	1,0	0	1/4	0,290(2)	0,029(6)

4. Висновки

Методами рентгенівської дифракції порошку, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії електрохімічної інтеркаляції досліджено сплави складу $Tb_{1-x}R_xGe_2$ (R = Ce, Pr, Lu) та $Ho_{1-x}R_xGe_2$ (R = Ce, Tm, Lu) за температури 600 °C.

Зразки $Tb_{1-x}R_xGe_2$ (R = Ce, Ho) є з області гомогенності твердих розчинів на основі бінарних германідів (структурний тип α-$ThSi_2$). Зразок $Ho_{20}Tm_{14}Ge_{66}$ – з області гомогенності твердого розчину на основі дигерманіду $HoGe_{1,85}$ (структурний тип $YGe_{1,82}$), а $Ho_{10}Tm_{24}Ge_{66}$ містить невідому фазу. Очевидно, що ця фаза міститиме фрагменти бінарних германідів. Зразки $Ho_{1-x}Lu_xGe_2$ – з області гомогенності твердого розчину на основі дигерманіду $LuGe_2$ (структурний тип $ZrSi_2$). Зразок $Tb_{18}Pr_{16}Ge_{66}$ містить фазу зі стуктурою типу α-$GdSi_2$, а $Tb_{24}Lu_{10}Ge_{66}$ – фази зі структурою типу $DyGe_{1,85}$ і α-$ThSi_2$.

Якщо проаналізувати кристалічні структури усіх відомих тернарних германідів, що утворюються на перерізах RGe_2–$R'Ge_2$, де R і R' – рідкісноземельний метал церієвої або ітрієвої підгрупи, то вони кристалізуються у структурних типах бінарних германідів або є їхніми похідними. Зокрема, кристалічні структури бінарних германідів $DyGe_{1,85}$ та $YGe_{1,82}$ можна зобразити як лінійну комбінацію фрагментів структурних типів AlB_2 і $ZrSi_2$. На рис. 8 показано шари атомів германію у цих структурах.

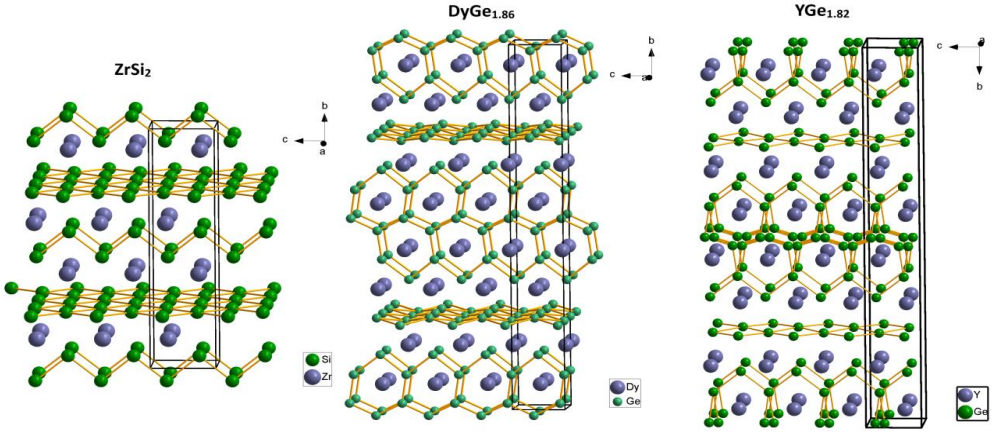


Рис. 8. Шари атомів германію у структурах сполук $ZrSi_2$, $DyGe_{1.85}$ та $YGe_{1,82}$
Fig. 8. The structures of the compounds $ZrSi_2$, $DyGe_{1.85}$, and $YGe_{1.82}$ consist of layers of germanium atoms

5. Подяка

Автори З. Шпирка, В. Кордан, В. Павлюк вдячні за фінансову підтримку фонду Simons Foundation (SFI-PD-Ukraine-00014574).

---

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 Compd. 1997. Vol. 247. P. 217–222.
DOI: https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02589-3

2. *Shpyrka Z., Kluziak K., Rożdżyńska-Kiełbik B., Stetskiv A., Pavlyuk V.* The isothermal section of the phase diagram of Sm–Dy–Ge ternary system at 873 K // J. Phase Equilib. Diff. 2018. Vol. 39. Iss. 6. P. 750–765. DOI: https://doi.org/10.1007/s11669-018-0665-9
3. *Staskevych Z. S., Goryn A. M., Shpyrka Z. M.* The investigation of the physical properties of alloys of the ternary Y–Dy–Ge system // Coll. Abst. X Ukr. Sci. conf. Students and graduate students "Chemical Karazin readings–2018". 2018. P. 53 (in Ukrainian).
4. *Shpyrka Z., Staskevych Z., German N., Horyn A., Pavlyuk V., Gladyshevskii R.* The system Y–Dy–Ge at 870 K // Book Abs. XX Int. Sem. Phys. Chem. Solids (June 10–13, 2018. Częstochowa, Poland, 2018. P. 77.
5. *Melnyk T., Shpyrka Z., Serkiz R.* The investigation of the solid Gd–Tm–Ge system at 870 K // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2011. Iss. 52. P. 3–13 (in Ukrainian).
6. *Guk N., Shpyrka Z., Starodub P.* The investigation of the Er–Tm–Ge system in the 0.5–1.0 at part of Ge region // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2009. Iss. 50. P. 18–27 (in Ukrainian).
7. *Shpyrka Z., Drab L.* The investigation of the solid solutions $DyGe_2$–RGe_2, R – Y, Gd, Tb, Ho, Er, Tm and Lu at 600 ^oC // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2008. Iss. 49. P. 98–102 (in Ukrainian).
8. *Shpyrka Z., Cheh Yu., Yuziv O., German N., Pavlyuk V.* X-ray investigation of alloys on the cross sections RGe_2–$LuGe_2$ (R – Pr, Nd) and $SmGe_2$–$R'Ge_2$ (R′ – Gd, Tb, Ho, Er, Tm) // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2019. Iss. 60. P. 64–72 (in Ukrainian). DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6001.064
9. *Z. Shpyrka, N. German.* Phase equlibria in the quasibinary sections $GdGe_2$–RGe_2 (R = Ho, Lu) // Coll. Abst. XVIII Int. Sem. Phys. And Chem. of Solids. 2012. P. 54.
10. *Shpyrka Z., German N., Pavlyuk V.* The investigation of the $GdGe_2$–$LuGe_2$ system at 870 K // Visnyk Lviv Univ, Ser. Khim. 2014. Iss. 55. P. 37–46 (in Ukrainian).
11. *Vorotnyak V., Shpyrka Z., German N.* The quasibinary sections $GdGe_2$–$HoGe_2$ at 870 K // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2013. Iss. 54. P. 45–51 (in Ukrainian).
12. *Kravchuk O., Shpyrka Z., German N., Pavlyuk V.* The investigation of the quazibinary crosssection $SmGe_2$–$LuGe_2$ // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2018. Iss. 59. (1). P. 83–89 (in Ukrainian). DOI: https://doi.org/10.30970/vch.5901.083
13. *Ivanushko A., Shpyrka Z., German N., Demchenko P.* The sections $ScGe_2$–RGe_2 (R – La, Sm, Gd, Tb) // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2023. Iss. 64. P. 26–40 (in Ukrainian). DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6401.026
14. *Shpyrka Z. M., Bodak O. I., Starodub P. K.* Crystal structure of $Dy_{0.5}Ho_{0.5}Ge_{1.75}$ ternary compound // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2002. Iss. 41. P. 80–82 (in Ukrainian).
15. *Shpyrka Z., Vorotnyak V., Pavlyuk V., Serkiz R.* Crystal structure of $Dy_{0.67}Tm_{0.33}Ge_{1.85}$ ternary compound // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2012. Iss. 53. P. 66–71 (in Ukrainian).
16. *Shpyrka Z., Pavlyuk V., Berezjuk D., Starodub P.* Crystal structure of $Dy_{0.6}Lu_{0.4}Ge_2$ ternary compound // Coll. Abstr. XII Scientific Conference "Lviv chemical reading–2009". Lviv, 2009. P. 58 (in Ukrainian).
17. *Shpyrka Z., Didokha G., German N., Pavlyuk V.* Phase equilibria in the quasibinary system // Coll. Abstr. XV Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd. Lviv, 2023. P. 50.

18. *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.
19. *Kraus W.*, *Nolze G.* PowderCellfor Windows. Berlin, 1999.
20. *Akselrud L.*, *Grin Yu.* WinCSD: soft ware package for crystallographical calculations (Version 4) // J. Appl. Crystallogr. 2014. Vol. 47. P. 803–805. DOI: https://doi.org/10.1107/S1600576714001058
21. *Roisnel T.*, *Rodriguez-Carvajal J.* WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // Mater. Sci. Forum. 2001. Vol. 378–381. P. 118–123. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118

SYNTHESIS AND PHASE COMPOSITION OF THE ALLOYS $Tb_{1-x}R_xGe_2$ (*R* = Ce, Pr, Lu) AND $Ho_{1-x}R_xGe_2$ (*R* = Ce, Tm, Lu)

Z. Shpyrka*, O. Darmonuk, N. German, V. Kordan, V. Pavlyuk

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

The alloys with the composition $Tb_{1-x}R_xGe_2$ (*R* = Ce, Pr, Lu) and $Ho_{1-x}R_xGe_2$ (*R* = Ce, Tm, Lu) were examined at a temperature of 600 °C using X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy.

The samples $Tb_{10}Ce_{24}Ge_{66}$, $Tb_{20}Ce_{14}Ge_{66}$, $Ho_{18}Ce_{16}Ge_{66}$, and $Ho_{12}Ce_{22}Ge_{66}$ belong to the homogeneity region of solid solutions based on binary germanides of terbium, holmium, and cerium (with a structural type of α-$ThSi_2$). The sample $Ho_{20}Tm_{14}Ge_{66}$ is classified within the homogeneity region of a solid solution based on the digermanide $HoGe_{1.85}$ (with a structural type of $YGe_{1.82}$). In contrast, the sample $Ho_{10}Tm_{24}Ge_{66}$ contains an unknown phase. Additionally, the samples $Ho_{10}Lu_{24}Ge_{66}$ and $Ho_{20}Lu_{14}Ge_{66}$ are from the homogeneity region of a solid solution based on the digermanide $LuGe_2$ (with a structural type of $ZrSi_2$). The sample $Tb_{18}Pr_{16}Ge_{66}$ contains a phase with a structure similar to that of α-$GdSi_2$, while $Tb_{24}Lu_{10}Ge_{66}$ incorporates phases with structures of $DyGe_{1.85}$ and α-$ThSi_2$ types.

All known ternary germanides that form at the RGe_2–$R'Ge_2$ cross-sections, where *R* and *R′* represent rare earth metals from the cerium or yttrium subgroups, crystallize either in the same structural types as binary germanides or in forms that are derived from them.

Keywords: synthesis, X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, solid solutions, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 12.11.2025
Після доопрацювання 06.01.2026
Прийнята до друку 12.02.2026
Оприлюднена онлайн 29.05.2026