

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*^{id}, О. Дармонук, Н. Герман, В. Кордан^{id}, В. Павлюк^{id}

*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 °С.

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 структурою 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 °С. 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

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 сплавлення шихти з компактних металів високої чистоти (вміст основного компонента $> 99,7$ мас. %) в атмосфері очищеного аргону (як геттер використовували губчастий титан). Відпалювання проводили за температури 600 °C у вакуумованих кварцових ампулах, використовуючи муфельну піч VULCANA-550, оснащену автоматичним регулятором температури з точністю ± 5 °C. 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 потрібних 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 -ThSi₂ (рис. 1). Зразок $Ho_{12}Ce_{22}Ge_{66}$ містить незначно фазу зі структурою типу AlB₂. 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 ZrSi₂), а $Ho_{20}Lu_{14}Ge_{66}$ містить також незначно фазу зі структурою типу α -ThSi₂ (рис. 2, б). Зразок $Tb_{18}Pr_{16}Ge_{66}$ містить фазу зі структурою типу α -GdSi₂ 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 $\alpha-ThSi_2$ (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	$Tb_{1-x}Ce_xGe_2$ (CT $\alpha-ThSi_2$) + Ge
14		20	–	–	–	66	$Tb_{1-x}Ce_xGe_2$ (CT $\alpha-ThSi_2$)
22		–	12	–	–	66	$Ho_{1-x}Ce_xGe_2$ (CT $\alpha-ThSi_2$) + $Ho_{1-x}Ce_xGe_2$ (CT AlB_2 , незначно)
16		–	18	–	–	66	$Ho_{1-x}Ce_xGe_2$ (CT $\alpha-ThSi_2$)
–		–	10	–	24	66	$Ho_{1-x}Lu_xGe_2$ (CT $ZrSi_2$)
–		–	20	–	14	66	$Ho_{1-x}Lu_xGe_2$ (CT $ZrSi_2$) + $Ho_{1-x}Lu_xGe_2$ (CT $\alpha-ThSi_2$, незначно)
–		–	20	14	–	66	$Ho_{1-x}Tm_xGe_{1,82}$ (CT $YGe_{1,82}$) + Ge
–	–	–	10	24	–	66	X-фаза
–	16	18	–	–	–	66	$Tb_{1-x}Pr_xGe_2$ (CT $\alpha-GdSi_2$)
–	–	24	–	–	10	66	$Tb_{1-x}Lu_xGe_{1,85}$ (CT $DyGe_{1,85}$) + $Tb_{1-x}Lu_xGe_2$ (CT $\alpha-ThSi_2$)

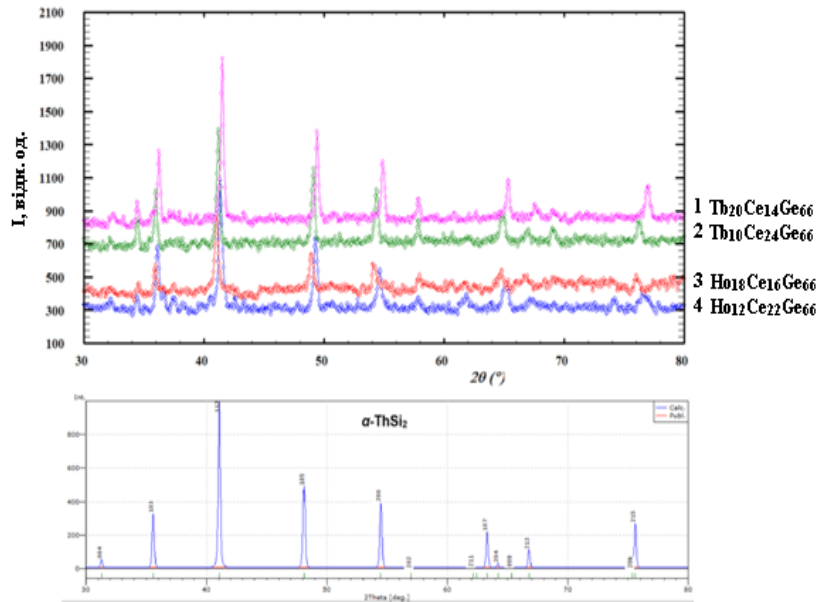


Рис. 1. Спостережувані дифрактограми сплавів складу Tb_{1-x}Ce_xGe₂ та Ho_{1-x}Ce_xGe₂
Fig. 1. Observed X-ray powder diffraction of the alloys Tb_{1-x}Ce_xGe₂ and Ho_{1-x}Ce_xGe₂

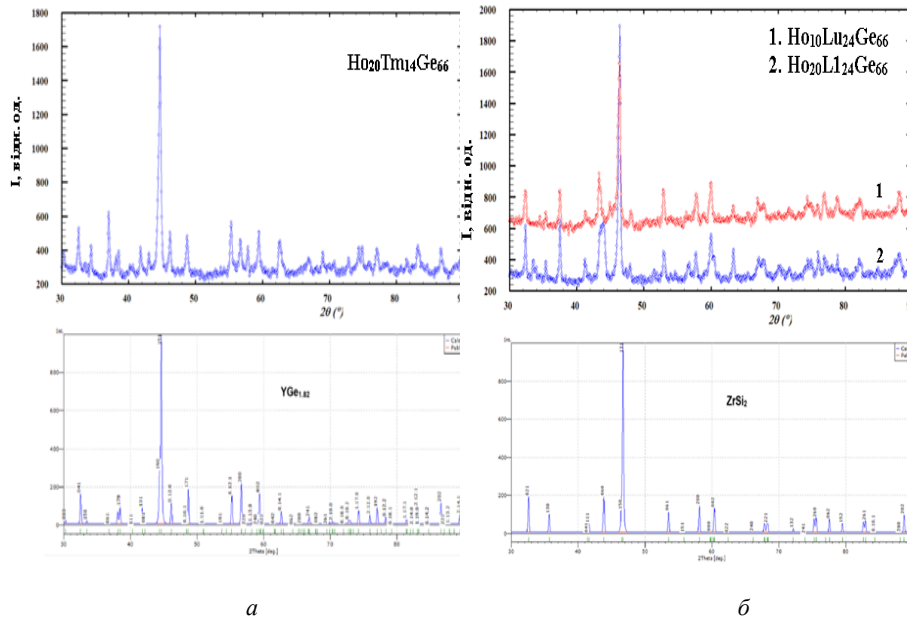


Рис. 2. Спостережувані дифрактограми сплавів складу: а) Ho_{1-x}Tm_xGe₂; б) Ho_{1-x}Lu_xGe₂
Fig. 2. Observed X-ray powder diffraction of the alloys: а) Ho_{1-x}Tm_xGe₂; б) Ho_{1-x}Lu_xGe₂

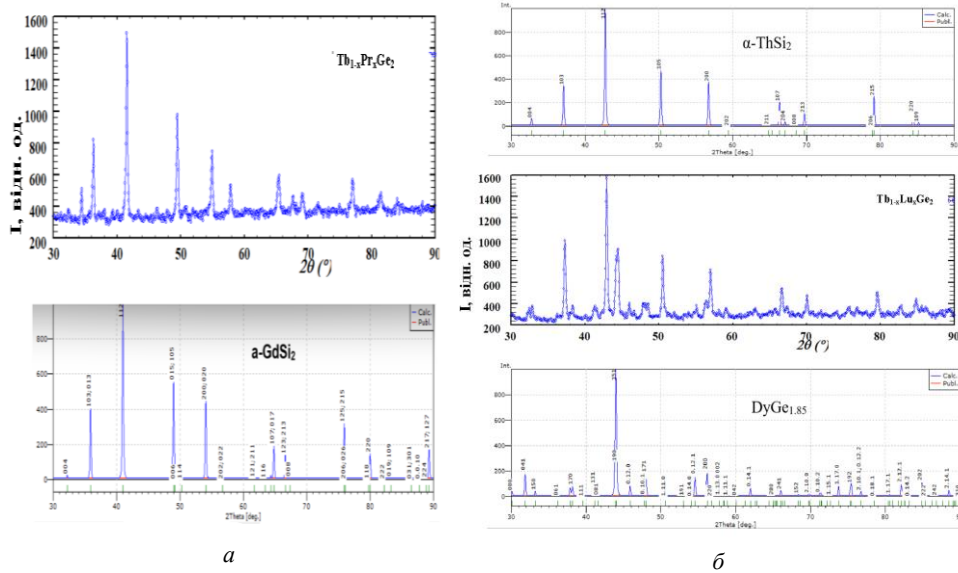


Рис. 3. Спостережувані дифрактограми сплавів складу: а) $Tb_{1-x}Pr_xGe_2$; б) $Tb_{1-x}Lu_xGe_2$
Fig. 3. Observed X-ray powder diffraction of the alloys: a) $Tb_{1-x}Pr_xGe_2$; b) $Tb_{1-x}Lu_xGe_2$

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			$V, \text{Å}^3$
				a	b	c	
$Tb_{10}Ce_{24}Ge_{66}$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	$I4_1/amd$	$tI12$	4,226(4)	—	13,974(4)	250,00
$Tb_{20}Ce_{14}Ge_{66}$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	$I4_1/amd$	$tI12$	4,2002(8)	—	13,880(3)	244,9(8)
$Ho_{12}Ce_{22}Ge_{66}$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	$I4_1/amd$	$tI12$	4,223(1)	—	13,923(4)	248,2(1)
	AlB_2	$P6/mmm$	$hP3$	3,937(4)	—	4,064(3)	54,50
$Ho_{18}Ce_{16}Ge_{66}$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	$I4_1/amd$	$tI12$	4,237(6)	—	14,019(2)	251,60
$Ho_{10}Lu_{24}Ge_{66}$	$ZrSi_2$	$Cmcm$	$oS12$	3,989(1)	15,669(4)	3,788(7)	236,80
	$\alpha\text{-ThSi}_2$	$I4_1/amd$	$tI12$	4,185(2)	—	13,988(8)	245,00
$Ho_{10}Tm_{24}Ge_{66}$	X-фаза						
$Ho_{20}Tm_{14}Ge_{66}$	$YGe_{1,82}$	$Cmcm$	$oS28$	4,116(4)	29,682(3)	3,894(3)	475,70
$Tb_{18}Pr_{16}Ge_{66}$	$\alpha\text{-GdSi}_2$	$Imma$	$oI12$	4,200(4)	4,192(2)	13,855(2)	243,90
	$\alpha\text{-ThSi}_2$	$I4_1/amd$	$tI12$	4,094(5)	—	13,623(4)	228,33
$Tb_{24}Lu_{10}Ge_{66}$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	$I4_1/amd$	$tI12$	4,094(5)	—	13,623(4)	228,33
	$DyGe_{1,85}$	Cmc_2	$oS24$	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 збігається з теоретично заданим на початку експерименту.

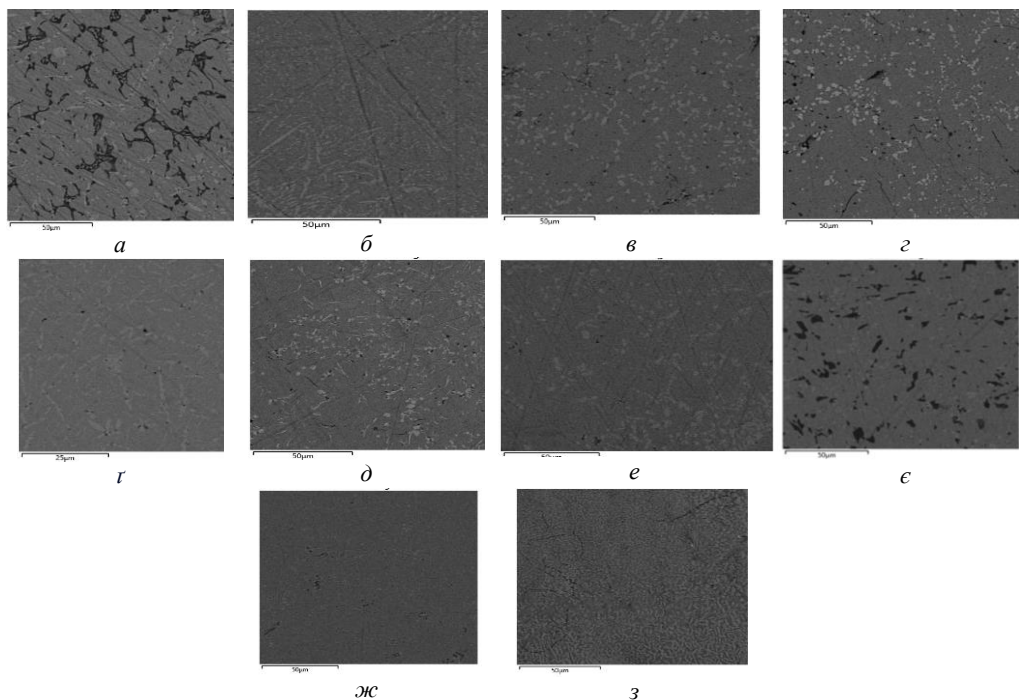


Рис. 4. СЕМ-зображення поверхні шліфів та склад сплавів згідно із ЕДРС: *а* – $\text{Ce}_{24}\text{Tb}_{10}\text{Ge}_{66}$: сіра фаза – $\text{Ce}_{26,6}\text{Tb}_{12,5}\text{Ge}_{60,8}$, темна фаза – Ge; *б* – $\text{Ce}_{14}\text{Tb}_{20}\text{Ge}_{66}$: сіра фаза – $\text{Ce}_{20,0}\text{Tb}_{21,2}\text{Ge}_{58,8}$,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

Fig. 5. SEM-images of the alloys: *a* – $\text{Ce}_{24}\text{Tb}_{10}\text{Ge}_{66}$: gray phase – $\text{Ce}_{26,6}\text{Tb}_{12,5}\text{Ge}_{60,8}$, dark phase – Ge; *b* – $\text{Ce}_{14}\text{Tb}_{20}\text{Ge}_{66}$: gray phase – $\text{Ce}_{20,0}\text{Tb}_{21,2}\text{Ge}_{58,8}$, light phase – Tb; *c* – $\text{Ce}_{22}\text{Ho}_{12}\text{Ge}_{66}$: gray phase – $\text{Ce}_{19,7}\text{Ho}_{18,1}\text{Ge}_{62,2}$, dark gray phase – $\text{Ce}_{22}\text{Ho}_{19}\text{Ge}_{59}$, light phase – Ho; *d* – $\text{Ce}_{16}\text{Ho}_{18}\text{Ge}_{66}$: gray phase – $\text{Ce}_{29,6}\text{Ho}_{10,0}\text{Ge}_{60,5}$, light phase – $\text{Ce}_{8,9}\text{Ho}_{82,9}\text{Ge}_{8,2}$; *e* – $\text{Ho}_{10}\text{Lu}_{24}\text{Ge}_{66}$: gray phase – $\text{Ho}_{16,0}\text{Lu}_{25,9}\text{Ge}_{58,1}$, light gray phase – $\text{Ho}_{13,9}\text{Lu}_{28,6}\text{Ge}_{57,5}$; *f* – $\text{Ho}_{20}\text{Lu}_{14}\text{Ge}_{66}$: gray phase – $\text{Ho}_{16,3}\text{Lu}_{19,0}\text{Ge}_{64,6}$, light gray phase – $\text{Ho}_{13,8}\text{Lu}_{23,8}\text{Ge}_{62,4}$; *g* – $\text{Ho}_{10}\text{Tm}_{24}\text{Ge}_{66}$: gray phase – $\text{Ho}_{13,1}\text{Tm}_{24,2}\text{Ge}_{62,7}$, light gray phase – Tm; *h* – $\text{Ho}_{20}\text{Tm}_{14}\text{Ge}_{66}$: gray phase – $\text{Ho}_{22,8}\text{Tm}_{14,2}\text{Ge}_{63,0}$, dark phase – Ge; *k* – $\text{Tb}_{24}\text{Lu}_{10}\text{Ge}_{66}$: gray phase – $\text{Tb}_{24,4}\text{Lu}_{9,5}\text{Ge}_{61,1}$, light gray phase – $\text{Tb}_{25,0}\text{Lu}_{29,7}\text{Ge}_{46,2}$; *l* – $\text{Tb}_{18}\text{Pr}_{16}\text{Ge}_{66}$: gray phase – $\text{Tb}_{13,2}\text{Pr}_{30,9}\text{Ge}_{55,9}$

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 $\alpha-ThSi_2$. Уточнені координати, заселеність позицій та теплові параметри атомів (\AA^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.

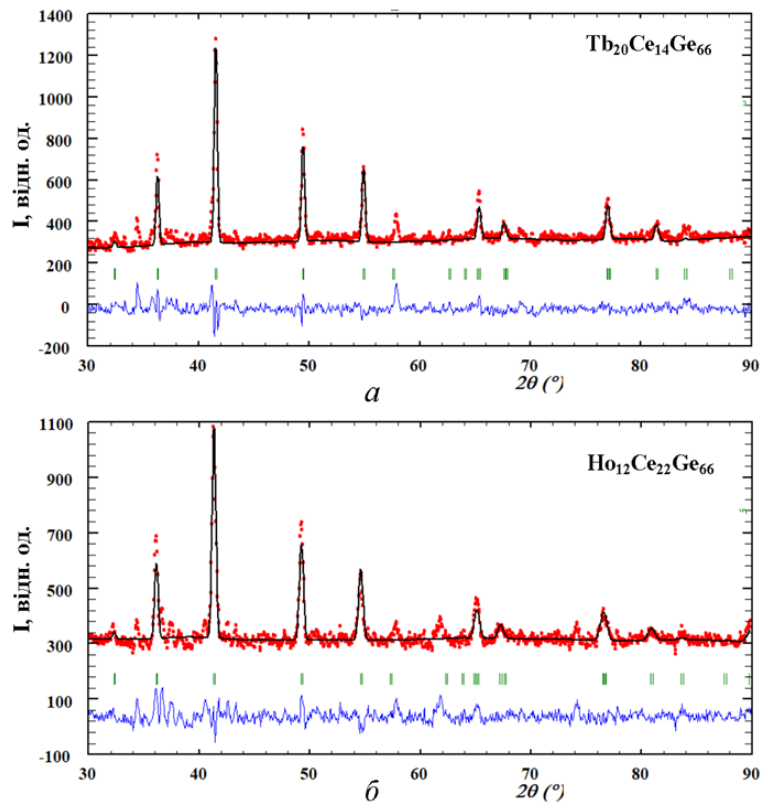


Рис. 5. Експериментальна (кільця), розрахована (суцільна лінія) та різницєва (унизу рисунка) дифрактограми зразків $Tb_{20}Ce_{14}Ge_{66}$ (а) та $Ho_{12}Ce_{22}Ge_{66}$ (б).

Вертикальні лінії вказують Брегівські положення рефлексів hkl

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 Bragg positions of the hkl reflexes

Таблиця 3

Експериментальні умови та результати уточнення кристалічної структури фаз у сплавах складу Tb₂₀Ce₁₄Ge₆₆ та Ho₁₂Ce₂₂Ge₆₆

Table 3

Experimental conditions and results of crystal structure refinement of the phases of alloys Tb₂₀Ce₁₄Ge₆₆ and Ho₁₂Ce₂₂Ge₆₆

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 2 θ 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	<i>I4</i> ₁ / <i>amd</i> (№141)	<i>I4</i> ₁ / <i>amd</i> (№141)
Символ Пірсона	<i>tI12</i>	<i>tI12</i>
Параметри комірки:		
<i>a</i> , Å	4,2002(8)	4,223(1)
<i>c</i> , Å	13,880(3)	13,923(4)
<i>V</i> , 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:		
<i>R</i> _F	6,04	6,31
<i>R</i> _B	10,7	11,3
<i>R</i> _P	4,38	4,64
<i>R</i> _{wp}	5,90	6,07
χ^2	1,18	1,24

Таблиця 4

Координати, коефіцієнти заповнення позицій (КЗП) та теплові параметри атомів (Å²) у структурах фаз Tb_{0,59(1)}Ce_{0,41(1)}Ge₂ та Ho_{0,34(2)}Ce_{0,66(2)}Ge₂

Table 4

Coordinates, position filling coefficients and thermal parameters of atoms (Å²) for the Tb_{0,59(1)}Ce_{0,41(1)}Ge₂ and Ho_{0,34(2)}Ce_{0,66(2)}Ge₂ phases

Атом	ПСТ	КЗП	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{екв}
Tb _{0,59(1)} Ce _{0,41(1)} Ge ₂						
Tb	4 <i>a</i>	0,59(1)	0	3/4	1/8	0,021(2)
Ce	4 <i>a</i>	0,41(1)	0	3/4	1/8	0,021(2)
Ge	8 <i>e</i>	1,0	0	1/4	0,289(1)	0,034(4)
Ho _{0,34(2)} Ce _{0,66(2)} Ge ₂						
Ho	4 <i>a</i>	0,34(2)	0	3/4	1/8	0,019(3)
Ce	4 <i>a</i>	0,66(2)	0	3/4	1/8	0,019(3)
Ge	8 <i>e</i>	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 $\alpha-ThSi_2$). 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 структурою типу $\alpha-GdSi_2$, а $Tb_{24}Lu_{10}Ge_{66}$ – фази зі структурою типу $DyGe_{1.85}$ і $\alpha-ThSi_2$.

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.

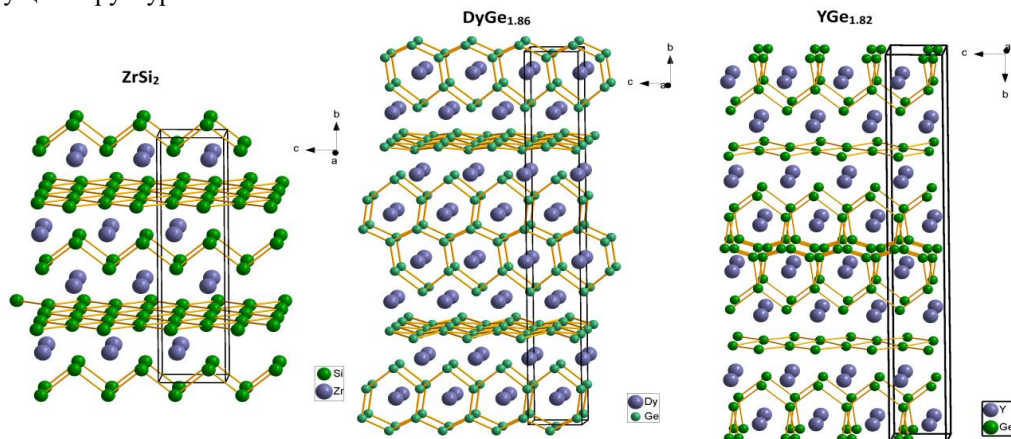


Рис. 8. Шари атомів германію у структурах сполук $ZrSi_2$, $DyGe_{1.85}$ та $YGe_{1.82}$

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](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02589-3)

2. Shpyrka Z., Kluziak K., Rożdżyńska-Kielbik 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 DyGe₂–RGe₂, R – Y, Gd, Tb, Ho, Er, Tm and Lu at 600 °C // *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 RGe₂–LuGe₂ (R – Pr, Nd) and SmGe₂–R’Ge₂ (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 equilibria in the quasibinary sections GdGe₂–RGe₂ (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 GdGe₂–LuGe₂ 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 GdGe₂–HoGe₂ 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 SmGe₂–LuGe₂ // *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 ScGe₂–RGe₂ (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}Ge₂ 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. Internet. 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. Internet. Compd. Lviv, 2016. P. 86.
19. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows. Berlin, 1999.
20. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software 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 $\alpha-ThSi_2$). 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 $\alpha-GdSi_2$, while $Tb_{24}Lu_{10}Ge_{66}$ incorporates phases with structures of $DyGe_{1.85}$ and $\alpha-ThSi_2$ 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