

УДК 548.736.4

## КВАЗІБІНАРНИЙ ПЕРЕРІЗ $GdGe_2$ – $HoGe_2$ ПРИ 870 К

В. Воротняк, З. Шпирка, Н. Герман

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

Методами рентгенівського фазового та рентгеноструктурного аналізів досліджено переріз  $GdGe_2$ – $HoGe_2$ . Тернарні сполуки не утворюються. Визначено взаємну розчинність третього компонента в бінарних дигерманідах при 870 К.

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

У літературі є відомості щодо дослідження потрійних систем  $R$ – $R'$ –Ge, де  $R$  і  $R'$  – рідкісноземельний метал церієвої або ітрієвої підгрупи та окремих перетинів, що відповідають складам їхніх дигерманідів [1–10].

Дигерманіди гадолінію та гольмію кристалізуються в структурних типах, що належать до класу структур з тригонально-призматичною координацією атомів меншого розміру [11], їхні кристалографічні характеристики наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики дигерманідів гадолінію та гольмію

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри елементарної комірки			Літера-тура
				<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	
$GdGe_2$ BT	$TbGe_2$	<i>oS24</i>	<i>Cmmm</i>	0,4138	3,0038	0,4030	[13]
$GdGe_2$	...	...	...	0,8047	0,8270	1,498	[12]
$Gd_3Ge_5$ HT	$Y_3Ge_5$	<i>oF64</i>	<i>Fdd2</i>	0,5796	1,7403	1,3807	[14]
$Gd_3Ge_5$ HT	...	<i>o...</i>	...	0,3984	0,4199	0,6889	[14]
$GdGe_{1,63}$ BT	$\alpha$ - $ThSi_2$	<i>tI12</i>	<i>I41/amd</i>	0,410	–	1,373	[12]
$HoGe_{1,85}$	$YGe_{1,82}$	<i>oS28</i>	<i>Cmcm</i>	0,40809	2,9650	0,39093	[15]
$HoGe_{1,7}$ BT	$\alpha$ - $ThSi_2$	<i>tI12</i>	<i>I41/amd</i>	0,4044	–	1,362	[16]
$Ho_3Ge_5$	$Y_3Ge_5$	<i>oF64</i>	<i>Fdd2</i>	0,5709	1,717	1,3643	[14]

Результати досліджень потрійних систем  $R$ – $R'$ –Ge засвідчують, що їх можна розділити на три групи (табл. 2). Перша група – системи, у яких утворюються неперервні ряди твердих розчинів (НРТР), що зумовлене існуванням ізоструктурних бінарних германідів:  $Sc$ –{La, Eu, Y, Gd, Lu, Yb}–Ge,  $Dy$ –{Tb, Gd}–Ge,  $Er$ –Tm–Ge. До другої групи належать системи, для яких характерне утворення обмежених твердих розчинів заміщення різної протяжності на основі бінарних германідів:  $Dy$ –{Gd, Er}–Ge,  $Gd$ –Tm–Ge. Третя група – системи  $Sc$ –{Sm, Y, Dy}–Ge,  $Dy$ –{Y, Ho, Tm, Lu}–Ge,  $Sm$ –Lu–Ge, у яких утворюються тернарні сполуки [2].

Наша мета – дослідити взаємодію компонентів на перерізі  $GdGe_2$ – $HoGe_2$  при 870 К.

Таблиця 2

Стан дослідження потрійних систем за участю двох РЗМ та германію

	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Sc	X	3▲	•	4▲	•	3▲	•	•			3▲					
Y	3▲	X		2▲							1Δ					
La	•		X	■					■	1Δ						
Ce	4▲	2▲	■	X				■	■	□	•	•	•	•	■	2▲
Pr	•				X											
Nd	3▲					X										
Sm	•						X									•
Eu	•			■				X								
Gd			■	■					X		□			■		
Tb			1Δ	□						X	□					
Dy	3▲	1Δ		•					□	□	X	1Δ	□	1Δ		1Δ
Ho				•							1Δ	X				
Er				•							□		X	□		
Tm				•					■		1Δ		□	X		
Yb				■												X
Lu				2▲			•				1Δ					X

Примітка: ▲ – ізотермічний переріз побудовано в повному концентраційному інтервалі, утворюються тернарні сполуки; Δ – ізотермічний переріз побудовано в обмеженому інтервалі, утворюються тернарні сполуки; ■ – ізотермічний переріз побудовано в повному концентраційному інтервалі, утворюються НРТР і обмежені тверді розчини заміщення; □ – ізотермічний переріз побудовано в обмеженому інтервалі, утворюються НРТР і обмежені тверді розчини заміщення; • – ізотермічний переріз не побудовано, відомо про існування окремих сполук; – систему не досліджували.

Цифрами зазначено кількість тернарних сполук.

Для дослідження перерізу  $GdGe_2$ – $HoGe_2$  ми синтезували 12 сплавів з подальшою гомогенізацією їх за температури 870 К упродовж 720 год. Зразки виготовляли сплавленням шихти з компактних металів високої чистоти з вмістом основного компонента > 99,7 мас. % в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді за допомогою вольфрамового електрода, що не витрачається, в атмосфері аргону (99,998 об. % Ar), додатково очищеного за допомогою Ті-гетера, під тиском 0,5 атм. Втрати під час сплавлення не перевищували 1 мас. % від маси вихідної шихти.

Рентгенофазовий аналіз проводили за дифрактограмами зразків, одержаними на порошковому дифрактометрі ДРОН-4-07 (промінням  $FeK_{\alpha}$ , кроковий метод реєстрації дифракційної картини:  $\theta$ - $2\theta$  сканування, крок сканування –  $0,05^\circ \theta/2\theta$ , час сканування у точці – 3–5 с). Знімання виконували в неперервному режимі роботи. Щоб запобігти текстуруванню зразки наносили у вигляді пасти з розтертого в індиферентному маслі порошку сплаву на поверхню кварцової кювети. Режим роботи підбирали з найбільш вигідним відношенням інтенсивності піків до фону. Ідентифікували фази порівнянням дифрактограм досліджуваних зразків із теоретично

розрахованими дифрактограмами чистих компонентів, бінарних та тернарних сполук, а також з теоретично розрахованими дифрактограмами за допомогою програм WinXPow [17].

Розрахунки та індексування дифрактограм виконували з використанням програм FULLPROF [18] (уточнення періодів ґратки), а також баз даних TYPIC [19] (стандартизовані дані структурних типів неорганічних сполук) і PAYLING FILE [20] (структурні характеристики неорганічних сполук).

Усі обчислення, пов'язані з уточненням структури за даними дослідження полікристалічних зразків, виконано за допомогою програми для структурного аналізу CSD [21].

Для всіх зразків отримано дифрактограми, на підставі яких проведено фазовий аналіз. Результати рентгенофазового аналізу на перерізі  $GdGe_2$ – $HoGe_2$  зображено на рис. 1.

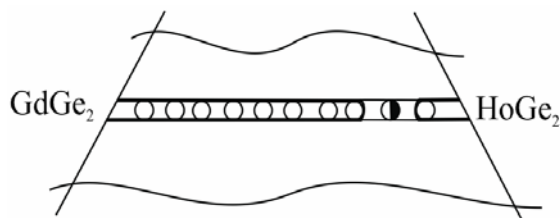


Рис. 1. Квазібінарний переріз  $GdGe_2$ – $HoGe_2$  при 870 К.

Ми підтвердили існування бінарних германідів гадолінію і гольмію. На основі дигерманіду  $GdGe_2$  (структурний тип (CT)  $TbGe_2$ ) утворюється обмежений твердий розчин заміщення атомів Gd атомами Ho протяжністю 0,24 ат. частки. Зміну параметрів та об'єму елементарної комірки в області твердого розчину Ho в  $GdGe_2$  наведено в табл. 3 та показано на рис. 2.

Таблиця 3  
Параметри та об'єм елементарної комірки в області твердого розчину Ho в  $GdGe_2$

Склад сплаву, ат. частки			Параметри комірки, нм			V, нм <sup>3</sup>
Gd	Ho	Ge	a	b	c	
0,34	–	0,66	0,4138*	3,0038	0,4030	0,50092
0,31	0,03	0,66	0,41469(4)	2,9740(3)	0,40441(4)	0,4987(1)
0,28	0,06	0,66	0,41341(4)	2,9711(4)	0,40312(4)	0,4951(1)
0,25	0,09	0,66	0,41193(3)	2,9714(2)	0,40151(3)	0,4914(1)
0,22	0,12	0,66	0,41148(3)	2,9719(2)	0,40098(1)	0,4903(1)
0,19	0,15	0,66	0,41167(4)	2,9585(3)	0,40147(4)	0,4896(1)
0,16	0,18	0,66	0,40979(3)	2,9826(3)	0,39933(3)	0,4881(1)
0,13	0,21	0,66	0,40911(4)	2,9798(3)	0,39884(4)	0,4862(2)
0,10	0,24	0,66	0,40852(4)	2,9763(3)	0,39821(4)	0,4842(2)

\* Дані праці [13].

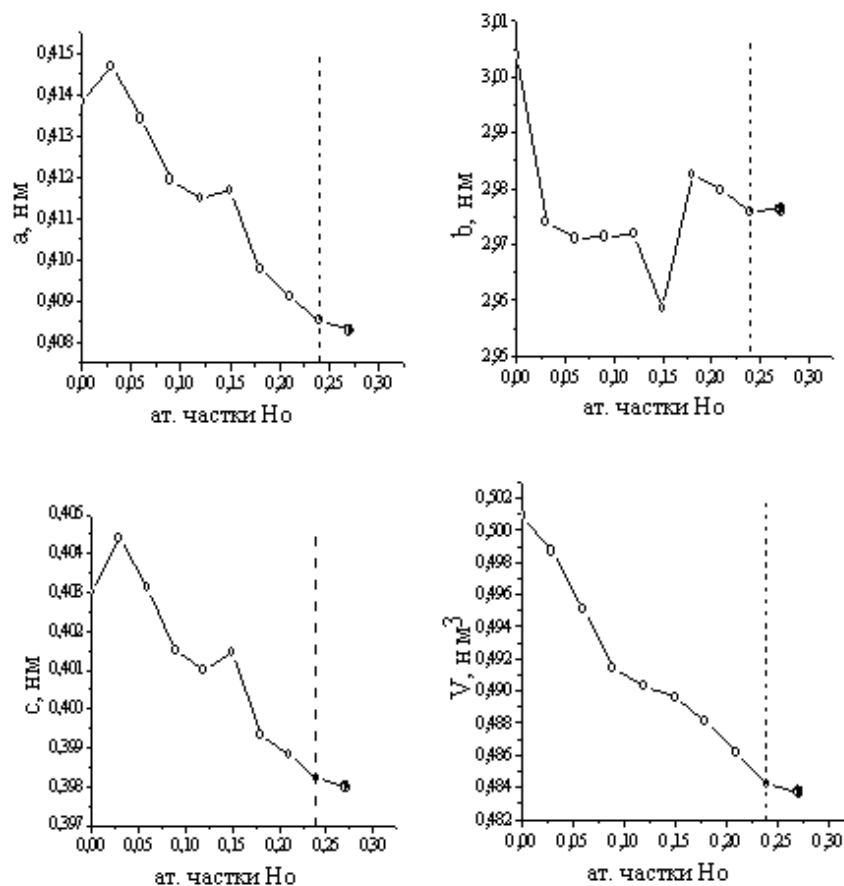


Рис. 2. Зміна параметрів та об'єму елементарної комірки в області обмеженого твердого розчину Ho в  $GdGe_2$  (СТ  $TbGe_2$ )

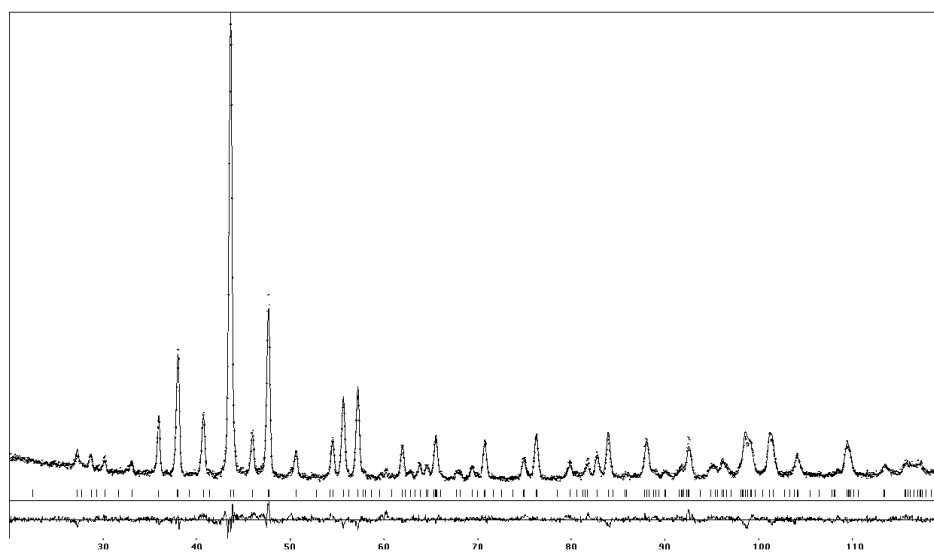
З області гомогенності твердого розчину на основі бінарної сполуки  $GdGe_2$  зі структурою типу  $TbGe_2$  із сплаву складу  $Gd_{31}Ho_3Ge_{66}$  ми отримали дифрактограму (рис. 3) та провели її повне структурне дослідження. Умови експерименту та результати уточнення сплаву складу  $Gd_{31}Ho_3Ge_{66}$  методом порошку наведено в табл. 4.

Розчинність гадолінію в  $HoGe_2$  (СТ  $YGe_{1,82}$ ) є незначною і становить 0,03 ат. частки. Тернарні сполуки не утворюються.

Таблиця 4

Умови експерименту та результати уточнення сплаву складу  $Gd_{31}Ho_3Ge_{66}$ 

Склад зразка	$Gd_{31}Ho_3Ge_{66}$
Символ Пірсона	<i>oS24</i>
Просторова група	<i>Cmmm</i>
Структурний тип	$TbGe_2$
Параметри комірки, нм	$a = 0,41469(4)$ $b = 2,9740(3)$ $c = 0,40441(4)$
Об'єм, $nm^3$	0,4987(1)
Густина $D_x$ , $g/cm^3$	8,157(2)
Тип уточнення	Full profile
Випромінювання	$FeK\alpha$ , $\lambda = 1,93736 \text{ \AA}$
Інтервал $2\theta$ , °	20-120
Крок сканування	0,05
Параметри профілю: $U, V, W$	0,16637; -0,15000; 0,16382
Фактори достовірності:	$R_B$ 0,0805 $R_P$ 0,1549 $R_{wp}$ 0,1439 $R_{exp}$ 0,0495

Рис. 3. Спостережувана (точки), розрахована (лінія) та різницева (внизу) дифрактограми сплаву складу  $Gd_{31}Ho_3Ge_{66}$ 

Отже, аналізуючи перерізи  $RGe_2$ - $GdGe_2$ , ми переконалися, що на основі ізоструктурних бінарних дигерманідів утворюються НРТР, а якщо вихідні бінарні дигерманіди кристалізуються в різних структурних типах, то відбувається утворення обмежених твердих розчинів заміщення різної протяжності або тернарних сполук.

1. Шпирка З.М. Фазові рівноваги, кристалічна структура і фізичні властивості сполук в потрійних системах {Y, La, Gd, Lu}–Ce–Ge та {Y, Ce, Nd, Dy}–Sc–Ge. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 1990. 17 с.
2. Bodak O.I., Shpyrka Z.M., Mokra I.R. Peculiarities of the interaction of the components in the systems of two rare earth metals and germanium // J. Alloys Comp. 1997. Vol. 247. P. 217–222.
3. Shpyrka Z.M., Bodak O.I., Mokra I.R., Pecharskij V.K. Crystal structure of the  $\text{Sm}_{0,625}\text{Lu}_{0,375}\text{Ge}_{1,85}$  // Coll. Abs. VI Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd. Lviv, 1995. P. 94.
4. Шпирка З.М., Олексин О.Я., Бодак О.И., Мокра И.Р. Тернарные соединения на квазибинарных разрезах  $\text{DyGe}_{2-x}\text{–RGe}_{2-x}$  // Первая Нац. кристаллогр. конф. тез. докл. Черноголовка, 1998. С. 166.
5. Шпирка З., Драб Л. Дослідження перетинів  $\text{DyGe}_2\text{–RGe}_2$ , де R – Y, Gd, Tb, Ho, Er, Tm та Lu при 870 К // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2008. Вип. 49. Ч. 1. С. 98–102.
6. Stetskiv L.V., Gladyshevskij E.I., Shpyrka Z.M. Phase equilibria La–Gd–Ge ternary system in the region 0,40–1,0 at. part. of Ge at 873 K // Coll. Abs. VI Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd. Lviv, 1995. P. 56.
7. Шпирка З.М., Стецьків Л.В., Гладішевський Є.І. Взаємна розчинність германідів в системі La–Gd–Ge // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2001. Вип. 40. С. 52–56.
8. Шпирка З.М., Бодак О.И., Стародуб П.К. Кристалічна структура сполуки  $\text{Dy}_{0,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Ge}_{1,75}$  // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2002. Вип. 41. С. 80–82.
9. Шпирка З.М. Структурні особливості тернарних германідів на перерізах  $\text{RGe}_2\text{–R'Ge}_2$  // XVIII укр. конф. з неорган. хімії. Х., 2011. С. 210.
10. Мельник Т., Шпирка З. Дослідження системи Gd–Tm–Ge при 870 К // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2011. Вип. 52. С. 3–13.
11. Крипякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977.
12. Еременко В.Н., Обушенко И.М., Баталин В.Г., Буянов Ю.И. Диаграмма состояния системы гадолиний–германий // Порошк. металлургия. 1980. № 2. С. 40–45.
13. Savysyuk I.A., Gladyshevskii E.I., Gladyshevskii R.I. Crystal Structures of  $\text{RGe}_3$  and  $\text{RGe}_2$  Compounds (R = Y, Gd, Tb) // Coll. Abs. VII Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compd. Lviv, 1999. P. B17.
14. Venturini G., Ijjaali I., Malaman B.  $\text{RGe}_{2-x}$  Compounds (R – Y, Gd – Ho) with New Ordered  $\text{ThSi}_2$  – Defect Structures // J. Alloys Comp. 1999. Vol. 285. P. 194–203.
15. Zaharko O., Schobinger Papamantellos P., Ritter C. Antiferromagnetic Ordering in the Novel  $\text{Ho}_3\text{Ge}_5$  and  $\text{HoGe}_{1,85}$  Compounds Studied by X-ray and Neutron Diffraction // J. Alloys Compd. 1998. Vol. 280. P. 4–15.
16. Еременко В.Н., Обушенко И.М., Буянов Ю.И. Диаграмма стану системи Гольмій–Германий // Доп. АН УРСР. Сер. А. 1980. № 7. С. 87–91.
17. WinXPOW (version 2.08), STOE and Cie GmbH, Darmstadt, 2003.
18. Rodriguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.

19. Parthe E., Gelato L., Chabot B. et al. TYPIX. Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types: [handbooks]. Heidelberg: Springer-Verlag, 1993. Vol. 1–4.
20. Villars P., Cenzual K., Daams J. L. C. et al. Pauling File. Inorganic Materials Database and Design System. Binaries Edition. Bonn (Germany): Crystal Impact (Distributor), 2001.
21. Aksel'rud L.G., Grin Yu. N., Pecharsky V. K. CSD 87 – Universal program package for single crystal and powder structure data treatment // Version 7. 1977.

### THE QUASI-BINARY SYSTEM $GdGe_2$ – $HoGe_2$ AT 870 K

V. Vorotnyak, Z. Shpyrka, N. German.

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

Alloys of the quasi-binary system  $GdGe_2$ – $HoGe_2$  annealed at 870 K were investigated by X-ray powder diffraction. No ternary compounds have been found in the  $GdGe_2$ – $HoGe_2$  quasi-binary system. The solubility of the third component in binary compounds at 870 K was determined.

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

### КВАЗИБИНАРНОЕ СЕЧЕНИЕ $GdGe_2$ – $HoGe_2$ ПРИ 870 К

В. Воротняк, З. Шпирка, Н. Герман

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

Методами рентгеновского фазового та рентгеноструктурного анализів досліджено квазібинарне сечення  $GdGe_2$ – $HoGe_2$ . Тернарні сполучення не утворюються. Визначено взаємну розчинність третього компонента в бінарних дигерманідах при 870 К.

*Ключевые слова:* рідкоземельні метали, германіди, квазібинарне сечення, рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура.

Стаття надійшла до редколегії 26.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012