

УДК 546.682:548.736.5

ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИННОСТІ СИЛІЦІУ В СПОЛУКАХ R_2Ge_2In ($R = La, Ce, Pr, Nd$)

О. Кравець¹, Г. Ничипорук¹, З. Шпирка¹, В. Глухий²,
Д. Качоровський³, В. Заремба¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

²Технічний університет м. Мюнхена,
Ліхтенбергштрассе, 4, D-85747 Гархінг, Німеччина

³Інститут низьких температур і структурних досліджень
ім. В. Тшебятковського ПАН, Окульна 2, 50-950 Вроцлав, Польща,
e-mail: galka_n@franko.lviv.ua

Методами рентгенівського фазового та локального рентгеноспектрального аналізу досліджено взаємодію компонентів у системах $R_2Ge_{2-x}Si_xIn$ ($x = 0-2$; $R = La, Ce, Pr, Nd$) при 870 К; визначено межі розчинності Силіцію у вихідних сполуках та уточнено значення параметрів елементарної комірки для них. Проведено повне монокристалне дослідження кристалічної структури сполуки $Pr_2Ge_{1,44}Si_{0,56}In$ (СТ Mo_2FeB_2 , ПГ $P4/mbm$).

Для зразків твердого розчину $Ce_2Ge_{2-1,6}Si_{0-0,4}In$ вивчено температурну залежність магнітної сприйнятливості.

Ключові слова: Індій, твердий розчин, кристалічна структура.

Індиди зі структурою типу Mo_2FeB_2 [1] становлять значну частину серед усіх відомих тернарних сполук Індію [2] і мають низку цікавих фізичних властивостей. Останнім часом значний інтерес викликали дослідження розчинності четвертого компонента у цих сполуках. Наприклад, заміщення $3d$ -металу Германієм у сполуках R_2T_2In ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$) не відбувається [3], проте внаслідок досліджень одержано нові тетрарні індиди $R_7Ni_{5±x}Ge_{3±x}In_6$ ($R = La-Nd, Sm$), вивчено їхню кристалічну структуру та фізичні властивості [4, 5].

У системах $R_2T_2In_{1-x}M_x$ ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$; $M = Al, Sn$) простежується обмежена розчинність p -елемента (Al чи Sn) у сполуках R_2T_2In ($R = La, Ce$; $T = Ni, Cu$) з доволі складною взаємодією компонентів, особливо в областях, близьких до складів R_2T_2Al та R_2T_2Sn [6].

Нижче наведено результати дослідження можливості заміщення Германію Силіцієм у сполуках R_2Ge_2In ($R = La-Nd$) зі структурою типу Mo_2FeB_2 [7, 8] при 870 К.

Зразки для досліджень синтезували методом електродугового плавлення шихти з компактних металів (усі з чистотою основного компонента не менше 0,998 масової частки) у відповідних масових співвідношеннях в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували губчастий титан) масою ~1 г і відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах при 870 К протягом 30 діб.

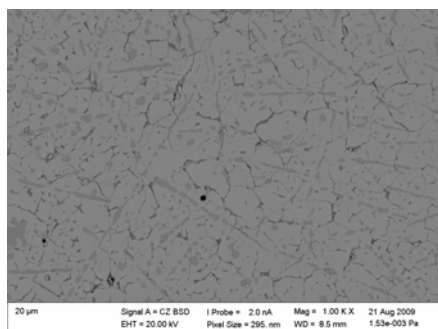
Фазовий аналіз сплавів виконували за рентгенограмами, одержаними на порошковому автодифрактометрі ДРОН-2.0М (FeK_α -випромінювання), і даними локального рентгеноспектрального аналізу шліфів (електронний мікроскоп РЕММА-102-02, лабораторія низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка). Розрахунок теоретичних дифрактограм, профільний та фазовий аналіз провели за допомогою пакетів програм Powder Cell [9] та DBWS [10].

За результатами фазового аналізу зразків досліджуваних систем при 870 К виявлено обмежену розчинність Силіцію у сполуках $R_2\text{Ge}_2\text{In}$ ($R = \text{La-Nd}$). Протяжність твердих розчинів $R_2\text{Ge}_{2-x}\text{Si}_x\text{In}$ ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd}$) та параметри елементарних комірок наведено в табл. 1. На рис. 1 зображено фотографії мікрошліфів деяких сплавів досліджуваних систем, а в табл. 2 наведено їхній якісний склад. Дифрактограми цих зразків показано на рис. 2.

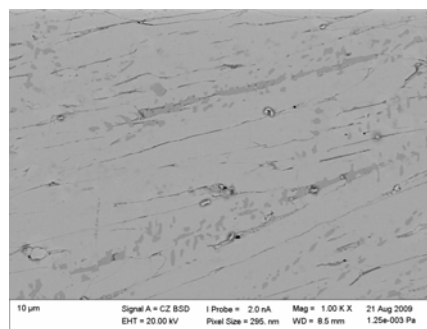
Таблиця 1

Протяжність та параметри елементарної комірки твердих розчинів $R_2\text{Ge}_{2-x}\text{Si}_x\text{In}$ ($R = \text{La-Nd}$)

Система	Протяжність твердого розчину	Параметри елементарної комірки		
		a , нм	c , нм	V , нм ³
$\text{La}_2\text{Ge}_{2-x}\text{Si}_x\text{In}$	$x = 0-1,50$	0,7662–0,7594(7)	0,4443–0,4450(7)	0,2608–0,2566
$\text{Ce}_2\text{Ge}_{2-x}\text{Si}_x\text{In}$	$x = 0-1,50$	0,7563–0,7509(6)	0,4381–0,4389(3)	0,2506–0,2474
$\text{Pr}_2\text{Ge}_{2-x}\text{Si}_x\text{In}$	$x = 0-1,30$	0,7532–0,7484(5)	0,4347–0,4362(3)	0,2466–0,2443
$\text{Nd}_2\text{Ge}_{2-x}\text{Si}_x\text{In}$	$x = 0-1,25$	0,7496–0,7419(2)	0,4325–0,4346(3)	0,2427–0,2392



а



б

Рис. 1. Фотографії мікрошліфів сплавів: а – $\text{La}_{40,00}\text{Ge}_{20,00}\text{Si}_{20,00}\text{In}_{20,00}$, б – $\text{Ce}_{40,00}\text{Ge}_{20,00}\text{Si}_{20,00}\text{In}_{20,00}$

Таблиця 2

Якісний склад мікрошліфів сплавів

Вихідний склад – $\text{La}_{40,00}\text{Ge}_{20,00}\text{Si}_{20,00}\text{In}_{20,00}$	
Сіра фаза (основна)	$\text{La}_{42,34}\text{Ge}_{19,05}\text{Si}_{19,32}\text{In}_{19,29}$
Темні плями	$\text{La}_{36,54}\text{Ge}_{13,34}\text{Si}_{49,28}\text{In}_{0,84}$
Вихідний склад – $\text{Ce}_{40,00}\text{Ge}_{20,00}\text{Si}_{20,00}\text{In}_{20,00}$	
Сіра фаза (основна)	$\text{Ce}_{41,38}\text{Ge}_{20,12}\text{Si}_{19,59}\text{In}_{18,91}$
Темні плями	$\text{Ce}_{36,40}\text{Ge}_{16,48}\text{Si}_{46,15}\text{In}_{0,97}$
Білі вкраплення	$\text{Ce}_{3,85}\text{Ge}_{0,0}\text{Si}_{1,81}\text{In}_{94,33}$

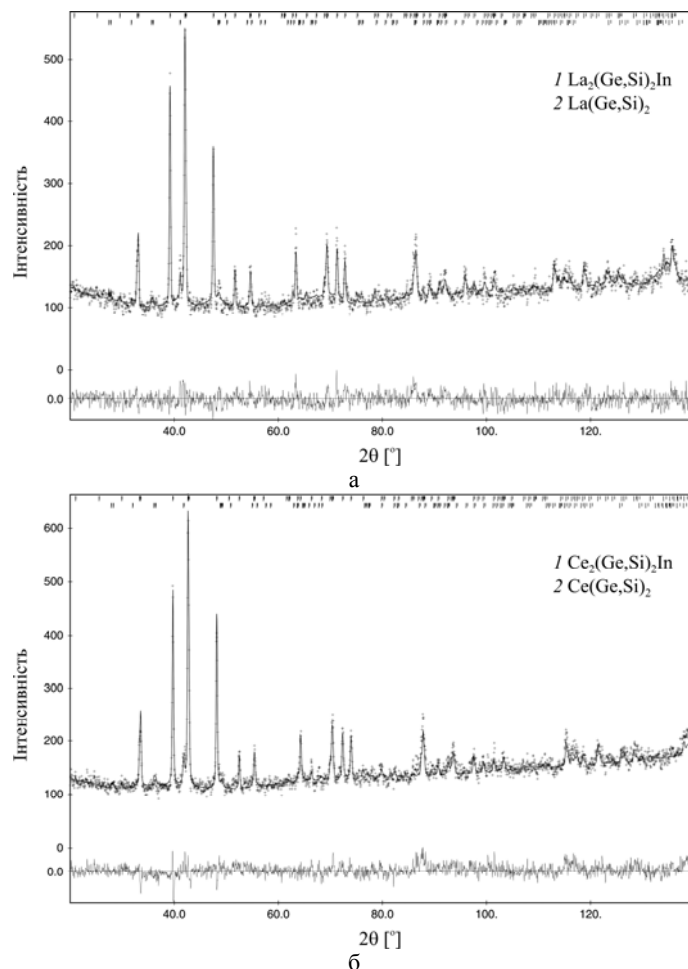


Рис. 2. Розрахована (суцільна лінія), експериментальна (точкова) та різницева (унизу) дифрактограми сплавів: *а* – $\text{La}_{40,00}\text{Ge}_{20,00}\text{Si}_{20,00}\text{In}_{20,00}$, *б* – $\text{Ce}_{40,00}\text{Ge}_{20,00}\text{Si}_{20,00}\text{In}_{20,00}$ (дифрактометр ДРОН-2.0М, FeK_α -випромінювання)

Розчинність Силіцію в сполуках $\text{R}_2\text{Ge}_2\text{In}$ підтверджена результатами монокристалних досліджень. Зі зразка складу $\text{Pr}_{0,40}\text{Ge}_{0,26}\text{Si}_{0,14}\text{In}_{0,20}$, відпаленого при 870 К, відібрано і протестовано низку монокристів (метод Лауе, камера РКВ-86, MoK -випромінювання) та підтверджено їхню тетрагональну сингонію. Подальше дослідження проведено на автоматичному монокристалному дифрактометрі Xcalibur 3 Oxford Diffraction (MoK_α -випромінювання) [11] у лабораторії Інституту неорганічної хімії Технічного університету м. Мюнхен (Німеччина). Кристалічну структуру сполуки визначено й уточнено на підставі масиву 275 незалежних відбиттів hkl у рамках моделі структурного типу Mo_2FeB_2 за допомогою комплексу програм SHELX [12].

Результати уточнення кристалічної структури сполуки $\text{Pr}_2\text{Ge}_{1,44}\text{Si}_{0,56}\text{In}$ наведено в табл. 3, а координати атомів та міжатомні віддалі – у табл. 4 та 5, відповідно.

Координатні характеристики атомів у дослідженій структурі аналогічні до поліедрів атомів у структурах сполук $\text{R}_2\text{Ge}_2\text{In}$ (R – рідкісноземельний елемент) [7, 8].

Таблиця 3

Результати дослідження монокристала сполуки складу $\text{Pr}_2\text{Ge}_{1,44}\text{Si}_{0,56}\text{In}$

Емпірична формула	$\text{Pr}_2\text{Ge}_{1,44}\text{Si}_{0,56}\text{In}$
Просторова група, Z	$P4/mbm, 2$
Символ Пірсона	$tP10$
Параметри комірки, нм	$a = 0,75360(1); c = 0,43540(2)$
Випромінювання; λ , нм	MoK $_{\alpha}$; 0,071073
Розрахована густина, г/см ³	6,942
Коефіцієнт поглинання нм ⁻¹ ·10 ⁶	32,54
F(000)	442
Межі θ	4–33
Межі hkl	$-11 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11, -4 \leq l \leq 6$
Загальна кількість рефлексів	4373
Незалежні рефлекси / параметри	275/13
Рефлекси $I > 2\sigma(I)$	258
Фактор добротності F^2	1,290
R-фактори [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0176, wR_2 = 0,0390$
R-фактори для всіх даних	$R_1 = 0,0203, wR_2 = 0,0398$
Коефіцієнт загасання	0,0317(14)
Найбільші пік і яма на кінцевому різницевому синтезі Фур'є, е/нм·10 ³	1,54–1,42

Таблиця 4

Координати та параметри теплового коливання атомів у структурі сполуки $\text{Pr}_2\text{Ge}_{1,44}\text{Si}_{0,56}\text{In}$

Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{\text{екв}} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Pr	4h	0,1791(1)	0,6791(1)	1/2	0,0130(2)
M*	4g	0,3818(1)	0,8818(1)	0	0,0111(1)
In	2a	0	0	0	0,0173(2)

*M=0,72(1) Ge + 0, 28(1) Si.

Таблиця 5

Міжатомні віддалі (δ) та КЧ атомів у структурі сполуки $\text{Pr}_2\text{Ge}_{1,44}\text{Si}_{0,56}\text{In}$

Атом		$\delta, \text{нм}$	КЧ
Pr-	2M	0,3067(1)	17
	4M	0,3158(1)	
	4In	0,3523(1)	
	Pr	0,3818(2)	
	4 Pr	0,3916(1)	
	2 Pr	0,4354(1)	
M-	M	0,2520(2)	9
	2In	0,3012(1)	
	2 Pr	0,3067(1)	
	4 Pr	0,3158(1)	
In-	4M	0,3012(1)	12
	8 Pr	0,3523(1)	

*M = 0,72(1) Ge + 0, 28(1) Si.

Для низки зразків твердого розчину $\text{Ce}_2\text{Ge}_{2-x}\text{Si}_x\text{In}$ досліджено магнітну сприйнятливість χ у магнітному полі 5 Т в інтервалі температур 1,7–400 К та намагніченість σ за температури 1,72 К в інтервалі напруженості магнітного поля 0–5 Т. Вимірювання виконано в лабораторії магнетизму Інституту низьких температур і структурних досліджень ПАН (м. Вроцлав, Польща). Магнітну сприйнятливість і намагніченість досліджували з використанням магнетометра фірми Quantum Design MPMS SQUID у температурному інтервалі 1,7–400 К і магнітному полі до 5 Т. Результати експериментів показано на рис. 3.

За температури понад 25 К простежується лінійна залежність $\chi^{-1}(T)$, яку описує закон Кюрі–Вейса. Ефективний магнітний момент атома Церію близький за значенням до теоретично розрахованого для йона Ce^{3+} , що підтверджує тривалентний стан атома Церію у зразках. Одержані результати добре корелюють з результатами вимірювання магнітних властивостей для сполуки Ce_2GeIn [8].

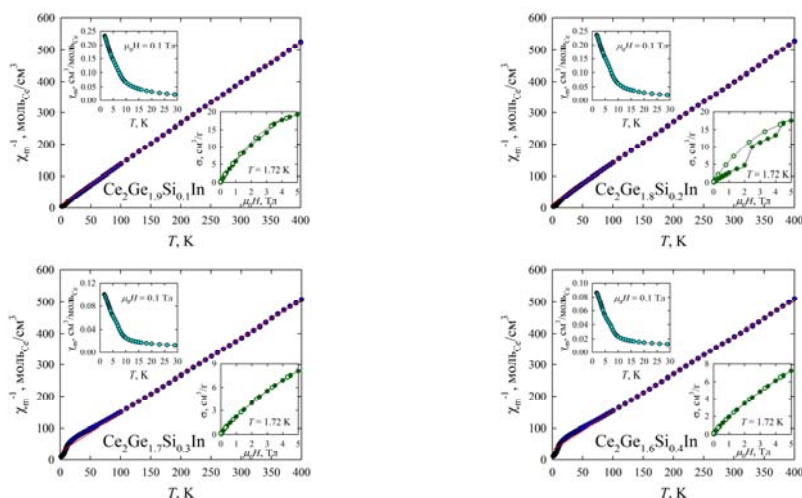


Рис. 3. Залежність оберненої магнітної сприйнятливості від температури, магнітної сприйнятливості від температури (вставка) та намагніченості від поля (вставка) за наростання (темні кружечки) та спадання (білі кружечки) магнітного поля для зразків твердого розчину $\text{Ce}_2\text{Ge}_{2-x}\text{Si}_x\text{In}$

На підставі одержаних результатів виявлено існування обмежених твердих розчинів Силіцію у сполуках $R_2\text{Ge}_2\text{In}$ ($R = \text{La-Nd}$) при 870 К у широких інтервалах концентрацій. Зразки досліджених систем в областях з високим вмістом Силіцію – багатофазові, їхній склад узгоджується з діаграмами стану подвійних систем $R\text{-Si}$ ($R = \text{La-Nd}$). Цікаво, що неперервного твердого розчину в системі $\text{Ce}_2\text{Ge}_{2-x}\text{Si}_x\text{In}$ при 870 К нема. Згідно з [13], у системі Ce-Si-In існує сполука $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{In}$ (структурний тип Mo_2FeB_2 , просторова група $P4/mbm$, $a = 0,74282$, $c = 0,44034$ нм). Унаслідок рентгенофазового і мікроструктурного аналізів сплав складу $\text{Ce}_{0,40}\text{Si}_{0,40}\text{In}_{0,20}$ виявився багатофазовим. Його основними складовими є фази зі структурами типу FeB (CeSi), GdSi_2 (CeSi_{2-x}) та Mo_2FeB_2 , причому склад останньої $\text{Ce}_{0,35}\text{Si}_{0,46}\text{In}_{0,19}$ дещо відмінний

від вихідного. Уточнені періоди ґратки $a = 0,7448(4)$, $c = 0,4371(2)$ нм добре корелюють з даними авторів [13]. Можливо, сполука зі структурою типу Mo_2FeB_2 у системі Ce–Si–In існує за складу, відмінного від емпіричного, і стабільна в іншому температурному інтервалі. Подібна ситуація характерна для сполук складу $R_2\text{Ni}_{2-x}\text{In}$, що кристалізуються в цьому структурному типі та існують у системах $R\text{–Ni–In}$ ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y}$) [14].

Сполук зі структурою типу Mo_2FeB_2 у системах {La, Pr, Nd}–Si–In при 870 К не виявлено.

Автори висловлюють вдячність Р. Серкізу за допомогу в дослідженні мікрошліфів окремих сплавів у лабораторії низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка.

1. Rieger W., Nowotny H., Benesovsky F. Die Kristallstruktur von Mo_2FeB_2 // Monatsh. Chem. 1964. Bd. 95. S. 1502–1503.
2. Kalychak Ya.M., Zaremba V.I., Pöttgen R. et al. Rare Earth–Transition Metal–Indides // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. 2005. Vol. 34. P. 1–132.
3. Чумало Н., Демчук В., Ничипорук Г., Заремба В. Дослідження взаємодії компонентів у системах $R_2T_{2-x}Ge_xIn$ та $R_2T_2In_{1-y}M$ ($R = \text{La, Ce}$; $T = \text{Ni, Cu}$; $M = \text{Al, Sn}$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$) // XII наук. конф. Львівські хімічні читання 2009: Зб. наук. праць. Львів, 2009. С. Н8.
4. Chumalo N., Nychporuk G. P., Pavlyuk V.V. et al. Crystal structure and magnetic properties of $\text{Ce}_7\text{Ni}_{5\pm x}\text{Ge}_{3\pm x}\text{In}_6$ and $\text{Pr}_7\text{Ni}_{5\pm x}\text{Ge}_{3\pm x}\text{In}_6$ // J. Solid St. Chem. 2010. Vol. 183. P. 2963–2967.
5. Dominyuk N., Zaremba V., Pöttgen R. New Quaternary Indides $RE_7\text{Ni}_{5-x}\text{Ge}_{3+x}\text{In}_6$ ($RE = \text{La, Nd, Sm}$) // Z. Naturforsch. 2011. Vol. 66b. P. 433–436.
6. Чумало Н., Демчук В., Ничипорук Г. та ін. Дослідження взаємодії компонентів у системах $R_2T_2In_{1-x}M_x$ ($R = \text{La, Ce}$; $T = \text{Ni, Cu}$; $M = \text{Al, Sn}$; $0 \leq x \leq 1$) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2010. Вип. 51. С. 24–30.
7. Заремба В.И., Степень-Дамм А., Ничипорук Г.П. и др. Кристаллическая структура соединений R_2Ge_2In , где $R = \text{PЗМ}$ // Кристаллография. 1998. Т. 43, № 1. С. 13–16.
8. Zaremba V., Kaczorowski D., Nychporuk G. et al. Structure and physical properties of RE_2Ge_2In ($RE = \text{La, Ce, Pr, Nd}$) // Solid St. Sc. 2004. Vol. 6. P. 1301–1306.
9. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
10. Young R.A., Larson A.C., Paiva-Santos C.O. Program DBWS-9807 for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns // Atlanta, GA 30332. 1998.
11. Oxford Diffraction, 2003, Oxford Diffraction Ltd., Xcalibur CCD system, CrysAlis Software system, Version 1.170.
12. Sheldrick G.M. SHELX-97. Program for Crystal Structures Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.
13. Ничипорук Г., Заремба В., Каличак Я. Системи Ce–{Si,Ge}–In при 870 К // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2003. Вип. 43. С. 9–14.

14. Калычак Я.М., Заремба В.И., Бараняк В.М. и др. Кристаллическая структура соединений R_2Ni_2In , $R_2Ni_{2-x}In$ и R_2Cu_2In ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y$) // Неорганические материалы. 1990. Т. 26, № 1. С. 94–96.

THE INVESTIGATION OF THE SOLUBILITY OF THE SILICON IN THE R_2Ge_2In COMPOUNDS ($R = La, Ce, Pr, Nd$)

O. Kravec¹, G. Nychporuk¹, Z. Spyrka¹, V. Hlukhyy², D. Kaczorowski³, V. Zaremba¹

¹ Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mepodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

² Technical University of Munich,
Lichtenbergstrasse, 4, D-85747 Garching, Germany

³ W. Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research,
Polish Academy of Sciences, Okólna Str., 2, 50950, Wrocław, Poland,
e-mail: galka_n@franko.lviv.ua

The interaction of the components in the $R_2Ge_{2-x}Si_xIn$ ($x = 0-2$; $R = La, Ce, Pr, Nd$) systems at 870 K were investigated using the X-ray phase and by energy dispersive X-ray analysis. The solubility ranges of silicon in the parent compounds were determined and the unit cell parameters (DRON 2.0M diffractometer, $FeK\alpha$ -radiation) were refined: $La_2Ge_{2.0-0.50}Si_{0.50}In - a = 0.7662-0.7594(7)$ nm, $c = 0.4443-0.4450(7)$ nm; $Ce_2Ge_{2.0-0.50}Si_{0.50}In - a = 0.7563-0.7509(6)$ nm, $c = 0.4381-0.4389(3)$ nm; $Pr_2Ge_{2.0-0.70}Si_{0.30}In - a = 0.7532-0.7484(5)$ nm, $c = 0.4347 - 0.4362(3)$ nm; $Nd_2Ge_{2.0-0.75}Si_{0.25}In - a = 0.7496-0.7419(2)$ nm, $c = 0.4325-0.4346(3)$ nm.

The crystal structure of the $Pr_2Ge_{1.44}Si_{0.56}In$ (Mo_2FeB_2 structure type, space group $P4/mbm$, $ITP10$, $a = 0.75360(1)$; $c = 0.43540(2)$ nm, $R1=0.0176$, 275 index hkl) compound was studied using the single crystal method (XCalibur 3 diffractometer, $MoK\alpha$ -radiation). The obtained results confirmed the statistical substitution of the Ge atoms by Si in position $4c$.

The temperature dependence of the magnetic susceptibility for the samples of the $Ce_2Ge_{2-1.6}Si_{0.4}In$ solid solution was investigated. Above temperatures 25 K, linear dependence $\chi^{-1}(T)$, described by the Curie-Weiss law, was observed. The effective magnetic moment of the cerium atom is close to the theoretically calculated value for Ce^{3+} ion, which confirms the trivalent state of cerium atom.

The features of the existence of a compound with the structure type Mo_2FeB_2 in Ce–Si–In system and peculiarities of the interaction of components in the investigated $R_2Ge_{2-x}Si_xIn$ ($R = La-Nd$) systems were discussed.

Key words: Indium, solid solution, crystal structure.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КРЕМНИЯ
В СОЕДИНЕНИЯХ R_2Ge_2In ($R = La, Ce, Pr, Nd$)****О. Кравец¹, Г. Ничипорук¹, З. Шпырка¹, В. Глухий²,
Д. Качоровский³, В. Заремба¹**¹ *Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*² *Технический университет г. Мюнхена,
Лихтенбергштрассе, 4, D-85747 Гархинг, Германия*³ *Институт низких температур и структурных исследований
им. В. Тшебятковского ПАН,
ул. Окульна, 2, 50-950 Вроцлав, Польша,
e-mail: galka_n@franko.lviv.ua*

Методами рентгеновского фазового и локального рентгеноспектрального анализов исследовано взаимодействие компонентов в системах $R_2Ge_{2-x}Si_xIn$ ($x = 0-2$; $R = La, Ce, Pr, Nd$) при 870 К; установлено границы растворимости кремния в исходных соединениях и уточнено значения параметров элементарной ячейки для них. Проведено полное монокристалльное исследование кристаллической структуры соединения $Pr_2Ge_{1,44}Si_{0,56}In$ (СТ Mo_2FeB_2 , ПГ $P4/mbm$).

Для образцов твердого раствора $Ce_2Ge_{2-1,6}Si_{0-0,4}In$ изучено температурную зависимость магнитной восприимчивости.

Ключевые слова: индий, твердый раствор, кристаллическая структура.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2013
Прийнята до друку 19.12.2013