

УДК 736.4.669.

## ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМИ Sm–Cu–Ge ПРИ 870 К

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

<sup>1</sup> Львівський інститут економіки і туризму,  
вул. Менцинського, 8, 79007 Львів, Україна

<sup>2</sup> Національний лісотехнічний університет України,  
вул. Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна

<sup>3</sup> Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій  
імені С.З. Гжицького,  
вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна,  
e-mail: fmf@ua.fm

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного і частково мікроструктурного аналізу досліджено фазові рівноваги в потрійній системі Sm–Cu–Ge, побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи при 870 К. За температури дослідження виявлено існування семи тернарних сполук: SmCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, Sm<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub>, Sm<sub>6</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>8</sub>, SmCu<sub>0,556</sub>Ge<sub>2</sub>, SmCu<sub>1,3</sub>Ge<sub>0,7</sub> і SmCu<sub>0,27</sub>Ge<sub>1,73</sub>, які утворюються за сталого складу, та фази SmCu<sub>0,62-0,44</sub>Ge<sub>1,38-1,56</sub> з невеликою областю гомогенності вздовж ізоконцентрати Самарію. Помітної розчинності третього компонента у бінарних сполуках подвійних систем не виявлено. Проаналізовано спорідненість дослідженої системи Sm–Cu–Ge з раніше вивченими системами R–Cu–Ge, особливості структур тернарних германідів Купруму та Самарію.

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

Вивчення системи Sm–Cu–Ge є частиною систематичних досліджень взаємодії рідкісноземельних металів (РЗМ), Купруму та Германію. Усі три компоненти значно відрізняються як електронною будовою (*f*-, *d*- і *p*-елементи), так і розмірами атомів, що є передумовою утворення тернарних сполук. Подібні системи привертала увагу численних дослідників – побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем {Ce, Nd, Eu, Tb, Er, Tm, Yb}–Cu–Ge при 870 К [1–4]. Решта систем досліджували щодо реалізації відомих структурних типів (СТ) CeGa<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub>, Ce<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>Ge<sub>3</sub>, CeNiSi<sub>2</sub>, Cd<sub>6</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>8</sub>, AlB<sub>2</sub> та CaIn<sub>2</sub>. Для п'ятиох з них – CeGa<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub>, CeNiSi<sub>2</sub>, Cd<sub>6</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>8</sub>, AlB<sub>2</sub> – одержано ряди ізоструктурних сполук з переважною більшістю рідкісноземельних металів, окремі представники відомі також для СТ Ce<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>Ge<sub>3</sub> (R = Ce, Pr), ZrBeSi (R = Ce), LiGaGe (R = Dy–Er), NdPtSb (R = Gd, Tb, Yb), α-ThSi<sub>2</sub> (R = La, Ce), MgAgAs (R = Yb), Hf<sub>5</sub>CuSn<sub>3</sub> (R = La) та La<sub>15</sub>FeGe<sub>9</sub> (R = La) [5].

Неодноразово вивчали й електричні та магнітні властивості тернарних германідів Купруму та РЗМ [6–8]. Однак часто різні автори одержували неоднозначні чи і суперечливі результати: різні області існування фаз зі структурами типів AlB<sub>2</sub> та CaIn<sub>2</sub>, різні склади для тернарних сполук RCu<sub>1-x</sub>Ge<sub>2</sub>.

Самарій завершує церієву підгрупу рідкісноземельних елементів і часто виявляє властивості РЗМ обох підгруп, тому дослідження його взаємодії з іншими елементами є цікавим з погляду з'ясування характеру взаємодії та для одержання нових тернарних інтерметалідів.

Сплави масою 1 г виготовляли в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону з наважок металів високої чистоти: самарію SmM-1 (0,9983 мас. частки Sm), міді МОК (0,9983 мас. частки Cu) та полікристалічного германію (0,9999 мас. частки Ge). Як гетер використовували губчастий титан. Склад сплавів контролювали порівнянням маси шихти та виготовлених зразків, у разі відхилення в масі сплаву понад 1 мас. % зразки синтезували повторно. Сплави гомогенізували при 870 К протягом 720 год у вакуумованих кварцових ампулах з подальшим гартуванням їх у холодній воді.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили за порошкограмми, одержаними в камерах РКД-57,3 на СгК-випромінюванні за методом Дебая–Шеррера та дифрактограмми (дифрактометр ДРОН-2.0, Fe  $K_{\alpha}$ -випромінювання). Порошкові дані для уточнення структурних параметрів отримані на дифрактометрах OMNI та ДРОН-3.М (Co  $K_{\alpha}$ -та Cu  $K_{\alpha}$ -випромінювання,  $2\theta$  інтервал 20–120°, крок сканування 0,020°, час сканування – 20 с у точці). Межі твердих розчинів на основі бінарних сполук та області гомогенності тернарних фаз визначали за зміною періодів кристалічних ґраток, розрахованих за дифрактометричними даними, та частково (на розрізі 0,333 ат. частки Sm) за допомогою даних мікроструктурних досліджень.

Мікроструктурні дослідження використовували для підтвердження окремих даних рентгенофазового аналізу з метою визначення кількості фаз у зразках, а також для визначення областей гомогенностей сполук зі структурою  $AlB_2$ . Кусочки зразків 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. Оскільки більшість досліджуваних зразків мала сильно розвинуту пористу структуру, то їхні мікрокристалоскопічні дослідження проводили без фотографування.

Кристаліграфічні характеристики бінарних сполук подвійних систем, що обмежують досліджувану потрійну систему Sm–Cu–Ge, згідно з літературними даними, наведено у табл. 1.

При 870 К підтверджено існування таких бінарних сполук:  $Sm_4Ge_7$  (СТ  $Nd_4Ge_7$ ),  $Sm_3Ge_5$  (власний),  $SmGe_{1,5}$  ( $AlB_2$ ), SmGe (CrB),  $Sm_5Ge_4$  (власний),  $Sm_5Ge_3$  ( $Mn_5Si_3$ ),  $SmCu_6$  ( $CeCu_6$ ),  $SmCu_5$  ( $CaCu_5$ ),  $SmCu_4$  ( $CeCu_4$ ),  $SmCu_2$  ( $KHg_2$ ), SmCu (FeB) і  $Cu_3Ge$  (деформована похідна СТ Mg). Згідно з діаграмою стану системи

Sm–Ge [8], при 870 К утворюються п'ять бінарних сполук, а германід складу  $SmGe_{1,5}$  є високотемпературною модифікацією сполуки  $Sm_3Ge_5$ . Ми підтвердили існування цієї сполуки в дослідженій нами системі у дво- та трикомпонентних зразках, що може свідчити про її концентраційний поліморфізм. Про утворення цієї сполуки повідомляють також автори [10].

Унаслідок систематичного дослідження бінарної системи Cu–Ge з'ясовано, що за температури 870 К утворюється тільки один бінарний германід Купруму з невеликою областю гомогенності. Дифрактограму зразка складу  $\text{Cu}_{75}\text{Ge}_{25}$  в праці [4] проіндексували як моноклінно деформовану похідну від структурного типу Mg.

Таблиця 1

Кристалографічні дані бінарних сполук подвійних систем  
Sm–Cu, Sm–Ge і Cu–Ge

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Символ Пірсона	Параметри комірки, Å			Л-ра
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
SmCu <sub>6</sub>	CeCu <sub>6</sub>	<i>Pnma</i>	<i>oP28</i>	8,060	5,034	10,049	<sup>5</sup>
SmCu <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	<i>P6/mmm</i>	<i>hP6</i>	5,070	–	4,107	5
Sm <sub>2</sub> Cu <sub>9</sub>	...	<i>тегр.</i>	...	7,12	–	7,15	11
SmCu <sub>4</sub>	...	<i>ромб.</i>	...	7,24	4,31	6,17	12
SmCu <sub>2</sub>	KHg <sub>2</sub>	<i>Imma</i>	<i>oI12</i>	4,355	6,929	7,372	5, <sup>13</sup>
SmCu	FeB	<i>Pnma</i>	<i>oP8</i>	7,24	4,31	6,17	5
SmCu	CsCl	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	<i>cP2</i>	3,528	–	–	5
Sm <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	<i>P6<sub>3</sub>/mcm</i>	<i>hP16</i>	8,64	–	6,52	5
Sm <sub>5</sub> Ge <sub>4</sub>	Sm <sub>5</sub> Ge <sub>4</sub>	<i>Pnma</i>	<i>oP36</i>	7,75	14,94	7,84	<sup>5</sup>
SmGe	CrB	<i>Cmcm</i>	<i>oS8</i>	4,387	10,890	3,993	<sup>5</sup>
SmGe <sub>1,5</sub>	AlB <sub>2</sub>	<i>P6/mmm</i>	<i>hP3</i>	4,002	–	4,244	14
Sm <sub>39</sub> Ge <sub>61</sub> ( $\alpha'$ SmGe <sub>2-x</sub> ) <sub>1</sub>	Y <sub>3</sub> Ge <sub>5</sub>	<i>Fdd2</i>	<i>oF64</i>	5,838	17,508	13,894	15
Sm <sub>39</sub> Ge <sub>61</sub> ( $\beta'$ SmGe <sub>2-x</sub> ) <sub>1</sub>	...	<i>F4/ddm</i>	...	5,890	5,894	13,836	15
Sm <sub>37</sub> Ge <sub>63</sub> ( $\gamma'$ SmGe <sub>2-x</sub> ) <sub>1</sub>	...	<i>F4/ddm</i>	...	5,906	5,907	13,799	15
SmGe <sub>2</sub>	$\alpha$ -ThSi <sub>2</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	<i>tI12</i>	4,169	–	13,840	10
Sm <sub>3</sub> Ge <sub>5</sub>	Sm <sub>3</sub> Ge <sub>5</sub>	<i>P<math>\bar{6}2c</math></i>	<i>hP16</i>	6,9238	–	8,491	16
Sm <sub>3</sub> Ge <sub>5</sub>	Y <sub>3</sub> Ge <sub>5</sub>	<i>Fdd2</i>	<i>oF64</i>	5,8281	17,476	13,7849	16
Sm <sub>4</sub> Ge <sub>7</sub>	Nd <sub>4</sub> Ge <sub>7</sub>	<i>C222<sub>1</sub></i>	<i>oS44</i>	5,890	13,836	11,788	<sup>15</sup>
SmGe <sub>5</sub>	SmGe <sub>5</sub>	<i>Immm</i>	<i>oI18</i>	3,9805	6,1522	9,839	17
Cu <sub>5</sub> Ge <sub>2</sub>	BiF <sub>3</sub>	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	<i>cF16</i>	5,906	–	–	18
Cu <sub>3</sub> Ge	Na <sub>3</sub> As	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>hP8</i>	4,169	–	7,499	18
Cu <sub>3</sub> Ge	Cu <sub>3</sub> Ti	<i>PMMN</i>	<i>oP8</i>	5,28	4,22	4,54	19
Cu <sub>3</sub> Ge	...	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	...	2,626	4,192	4,559	20
Cu <sub>3</sub> Ge	...	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	...	2,633	$\beta=89,41^\circ$ 4,203	4,553	4
Cu <sub>17</sub> Ge <sub>3</sub>	Mg	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	<i>hP2</i>	2,5923	–	4,2247	21

Примітка.<sup>1</sup> Упорядковані похідні структурного типу  $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub>.

Фазові рівноваги у системі Sm–Cu–Ge при 870 К у повному концентраційному інтервалі визначали на 103 потрійних зразках, результат досліджень зображено на рис. 1 у вигляді ізотермічного перерізу діаграми стану цієї системи при 870 К.

У системі Sm–Cu–Ge за температури дослідження виявлено існування семи тернарних інтерметалідів:  $\text{SmCu}_2\text{Ge}_2$  (СТ  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$ ), просторова група (ПГ)  $I4/mmm$ , символ Пірсона (СП)  $tI10$ ),  $\text{Sm}_2\text{CuGe}_6$  (СТ  $\text{Ce}_2\text{CuGe}_6$ , ПГ  $Amm2$ , СП  $oS18$ ),  $\text{Sm}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$  (СТ  $\text{Gd}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$ , ПГ  $Immm$ , СП  $oI22$ ), що добре узгоджується з літературними даними [22–24] (табл. 2);  $\text{SmCu}_{0,556}\text{Ge}_2$  (СТ  $\text{CeNiSi}_2$ , ПГ  $Cmcm$ , СП  $oS16$ ) і  $\text{SmCu}_{0,62-0,44}\text{Ge}_{1,38-1,56}$  (СТ  $\text{AlB}_2$ , ПГ  $P6/mmm$ , СП  $hP3$ ), складу яких не збігаються з даними праць [25–27], та двох нових сполук –  $\text{SmCu}_{1,3}\text{Ge}_{0,7}$  (СТ  $\text{AlB}_2$ , ПГ  $P6/mmm$ , СП  $hP3$ ) [28] і  $\text{SmCu}_{0,27}\text{Ge}_{1,73}$  (СТ  $\alpha\text{-ThSi}_2$ , ПГ  $I4_1/amd$ , СП  $tI12$ ). Лише один германід  $\text{SmCu}_{0,62-0,44}\text{Ge}_{1,38-1,56}$  зі структурою типу  $\text{AlB}_2$  має невелику область гомогенності вздовж ізоконцентрати Sm; усі решта фази утворюються за сталого складу у частині системи з вмістом Sm не більше 0,333 ат. частки. Зміна параметрів елементарної комірки для фази  $\text{SmCu}_{0,62-0,44}\text{Ge}_{1,38-1,56}$  в межах області гомогенності проілюстрована на рис. 2.

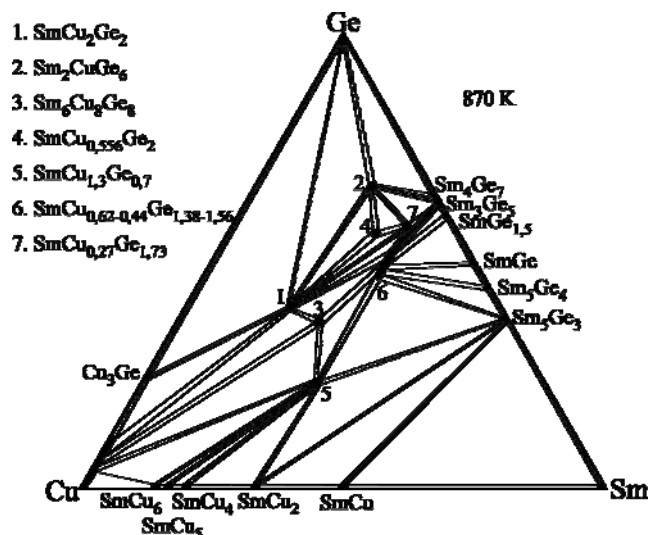


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Sm–Cu–Ge при 870 К

Помітної розчинності третього компонента в жодній з дванадцяти бінарних сполук не спостерігали. Найбільшу кількість фазових рівноваг утворюють германіди, структури яких належать до типів  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$  та  $\text{AlB}_2$ .

Кристаліграфічні характеристики тернарних сполук, які знайдені в системі Sm–Cu–Ge, наведені у табл. 2.

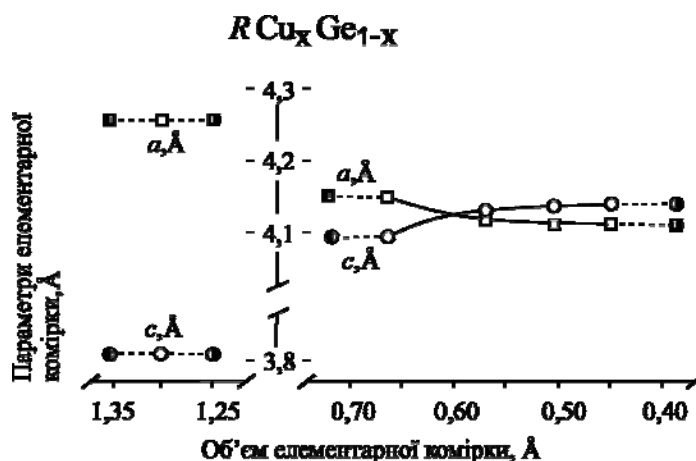


Рис. 2. Зміна параметрів елементарної комірки для  $SmCu_{0,62-0,44}Ge_{1,38-1,56}$  в межах області гомогенності

Таблиця 2

Кристалграфічні характеристики тернарних сполук системи Sm–Cu–Ge

Номер з/п <sup>1</sup>	Сполука	СТ	ПГ	Параметри комірки, Å			Література
				a	b	c	
1	$SmCu_2Ge_2$	$CeGa_2Al_2$	$I4/mmm$	4,09173	–	10,2371	[29]
2	$Sm_2CuGe_6$	$Ce_2CuGe_6$	$Amm2$	4,1463	4,0241	21,2128	[30]
3	$Sm_6Cu_8Ge_8$	$Gd_6Cu_8Ge_8$	$Immm$	14,1075	6,6782	4,2572	[31]
4	$SmCu_{0,556}Ge_2$	$CeNiSi_2$	$Cmcm$	4,1675	16,9242	4,0343	[32]
5	$SmCu_{1,3}Ge_{0,7}$	$AlB_2$	$P6/mmm$	4,2577	–	3,8077	[30]
6	$SmCu_{0,62-0,44}Ge_{1,38-1,56}$	$AlB_2$	$P6/mmm$	4,1496- 4,1065	–	4,0944- 4,1361	[30]
7	$SmCu_{0,27}Ge_{1,73}$	$\alpha-ThSi_2$	$I4_1/amd$	4,1406(1)	–	14,061(2)	

Примітка. <sup>1</sup>Номер у таблиці відповідає номеру на рис. 1.

За характером фазових рівноваг, кількістю тернарних сполук та їхньою кристалічною структурою досліджена система виявляє більшу схожість з системами, де РЗМ належить до церієвої підгрупи. Хоча якщо аналізувати взаємодію компонентів у межах кожної з підгруп, то можна виділити певну тенденцію до спрощення ізотермічних перерізів зі збільшенням порядкового номера рідкісноземельного металу внаслідок зменшення кількості тернарних германідів та скорочення областей гомогенності сполук. Цікавим є розріз уздовж ізоконцентрати  $R$  0,333 ат. частки. З досліджених систем по дві тернарні сполуки утворюються в системах з Церієм, Неодимом та Празеодимом. У дослідженій системі Sm–Cu–Ge структурний тип  $AlB_2$  теж реалізується двічі: за складу  $SmCu_{1,3}Ge_{0,7}$  та  $SmCu_{0,62-0,44}Ge_{1,38-1,56}$ . Для фази, що зміщена від еквіатомного складу до бінарного дигерманіду простежується більше значення параметра  $a$  та

дещо менше значення параметра  $c$ , які зі складу  $\text{SmCu}_{0,60}\text{Ge}_{0,40}$  протилежно змінюють свій характер значень. Очевидно, що тут накладаються два механізми утворення твердих розчинів. Спочатку домінує твердий розчин заміщення атомів Купруму на атоми Германію. Наступну зміну, яка простежується в межах області гомогенності, можна пояснити збільшенням частки ковалентного зв'язку між атомами X-компонента в разі заміщення атомів Купруму на атоми Германію, що приводить до стиснення тригональних призм  $[R_6]$  у площині (001) (параметр  $a$ ) й одночасного їхнього видовження вздовж напрямку [001] (параметр  $c$ ). Тому, незважаючи на дещо більший розмір атома Германію порівняно з атомом Купруму, міжатомні віддалі в гексагональних сітках скорочуються.

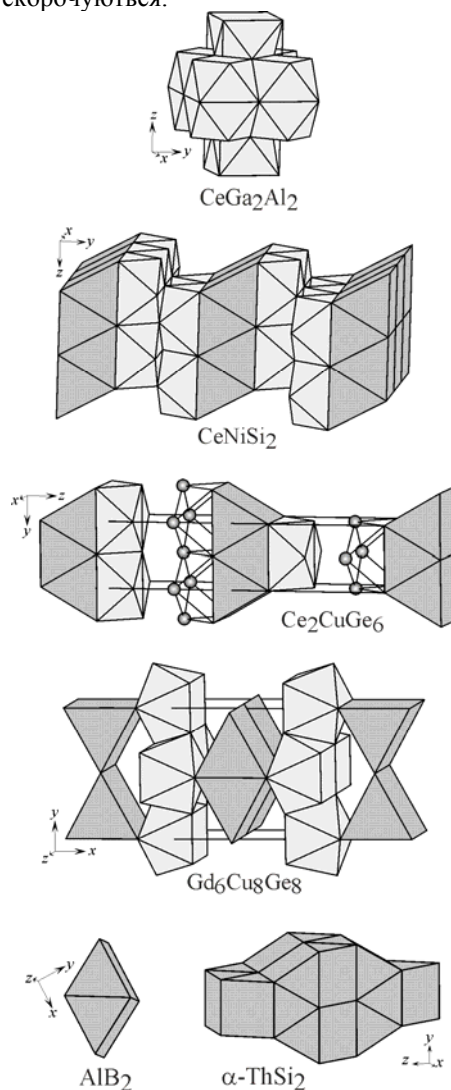


Рис. 3. Просторове розташування тригональних призм і тетрагональних антипризм у структурах тернарних германідів Самарію і Купруму

Переважає більшість тернарних інтерметалідів у системах РЗМ–Cu–Ge мають практично точковий склад і тільки сполуки, що кристалізуються у структурному типі  $AlB_2$ , мають області гомогенності різної протяжності. Особлива поведінка Європію виявляється у значній області гомогенності також для сполуки із структурою типу  $CeGa_2Al_2$ , що практично більше не трапляється не тільки з іншими РЗМ, а й з перехідними металами, де реалізується цей структурний тип. Усі тернарні германіди, які утворюються в досліджених системах, містять 0,20–0,333 ат. частки РЗМ, і лише декілька сполук вирізняються значним вмістом рідкісноземельного металу: дві з них із невідомою структурою утворюються в системах з Ce ( $\sim Ce_{60}Cu_5Ge_{35}$ ,  $\sim Ce_{60}Cu_{25}Ge_{15}$ ) [1] і одна з Eu ( $\sim Eu_2CuGe$ ) [2]. Отже, для утворення тернарних германідів РЗМ і Купруму важливе значення має електронний фактор.

Як зазначено в [33], для сполук у системах  $R-Cu-Ge$  з вмістом  $R$ -компонента в межах 0,20–0,333 ат. частки характерне тригонально-призматичне (притаманне також і для бінарних сполук з цієї ж області з відповідних подвійних систем) в поєднанні з тетрагонально-антипризматичним оточенням атомів найменшого розміру (рис. 3). Міжатомні віддалі для сполук з однієї ізоконцентрації  $R$ -компонента в межах цих тригональних призм корелюють зі співвідношенням вмісту Купруму та Германію, закономірно зменшуючись зі збільшенням вмісту Германію, наприклад, для сполук зі структурою  $AlB_2$ . Аномальне зменшення міжатомних віддалей виявлено між атомами Купруму та Германію у структурі сполуки  $SmCu_{0,556}Ge_2$  ( $\sim 16\%$ ) [32], однак зумовлене воно швидше не локалізацією зв'язку між зазначеними атомами, а особливістю реалізації цього структурного типу (часткове заповнення позицій  $M$ -компонента).

1. *Salamakha P.S., Konyk M.B., Dzyanyi R.* et al. Systematics of rare earth-copper-germanium systems // Polish J. Chem. 1996. Vol. 70. P. 270–274.
2. *Белан Б.Д.* Фазовые равновесия, кристаллические структуры и свойства соединений в тройных системах  $Eu - \{Fe, Co, Ni, Cu\} - \{Si, Ge\}$ : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Львов, 1988. 17 с.
3. *Коник М., Горинь А., Серкіз Р.* Потрійна система  $Er-Cu-Ge$  при 870 К // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2012. Вип. 53. С. 42–50.
4. *Fedyna L.O., Bodak O.I., Tokajchuk Ya.O.* et al. Ternary system  $Tm-Cu-Ge$ : isothermal section of the phase diagram at 870K and crystal structures of the compounds // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 367. P. 70–75.
5. *Villars P., Calvert L.D.* Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. – Ohio: ASM. Metal Park. 1985. Vol. 1–3. 3258 p.
6. *Sologub O., Hiebl K., Rogl P., Bodak O.I.* Formation, crystal chemistry and magnetism of compounds  $RE_2TGe_6$ ,  $RE =$  rare earth,  $T = Pd, Pt, Cu, Ag$  and  $Au$  // J. Alloys Compd. 1995. Vol. 227. P. 37–39.
7. *Baran S., Szytula A., Leciejewicz J.* et al. 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.

8. *Gil A., Kaczorowski D., Hernandez Velasco J. et al.* Magnetic structures of  $RCu_xGe_2$  ( $R = Ho, Er$ ) compounds // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 384. P. L4–L6.
9. *Binary Alloy Phase Diagrams / Editor-in-chief T. B. Massalski: 2<sup>nd</sup> Edition, Plus Updates, CD version 1.0, Ohio: ASM International, 1996.*
10. *Єременко В.Н., Баталін В.Г., Буянов Ю.І.* Діаграма станів системи самарій-германій // *Доп. АН УРСР. Сер. Б.* 1977. № 5. С. 413–416.
11. *Derkaoui S., Allibert C.H.* Redetermination of the phase equilibria in the system Sm-Co-Cu for Sm content 0–20 at. % at 850 °C // *J. Less-Common Met.* 1989. Vol. 154. P. 309–315.
12. *Pop I., Rus E., Coldea M., Pop O.* Knight shift and magnetic susceptibilities of intermetallic compounds PrCu and PrCu<sub>4</sub> // *Phys. Status Solidi. A.* 1979. Vol. 54A. P. 365–368.
13. *Garde C.S., Ray J., Chandra G.* Electrical resistivity, thermopower and thermal conductivity studies of  $(Sm_{1-x}Y_x)Cu_2$  and  $RCu_2$  ( $R = Gd, Pr$  or  $Tb$ ) systems // *J. Phys : Cond. Matter.* 1993. Vol. 5. P. 6737–6744.
14. *Morozkin A.V., Seropegin Y.D.* Sm–Ru–Ge system at 1070 K // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 365. P. 168–172.
15. *Venturini G., Ijjaali I., Malaman B.* New ordered ThSi<sub>2</sub>-type derivatives in the light rare earth germanides. Crystal structure of Nd<sub>4</sub>Ge<sub>7</sub> // *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 289. P. 168–177.
16. *Tobash P.H., Lins D., Bobev S. et al.* Vacancy ordering in SmGe<sub>2-x</sub> and GdGe<sub>2-x</sub> ( $x = 0.33$ ): structure and properties of two Sm<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> polymorphs and of Gd<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> // *Inorg. Chem.* 2006. Vol. 45. P. 7286–7294.
17. *Meier K., Koz C., Kerkau A., Schwarz U.* Crystal structure of samarium pentagermanide, SmGe<sub>5</sub> // *Z. Kristallogr. (New Cryst. Struct.)* 2009. P. 224–349.
18. *Lenz J., Schubert K.* Über einige Leerstellen- und Stapelvarianten der Beta-Messing Strukturfamilie // *Z. Metallkunde.* 1971. Bd. 62. S. 810–816.
19. *Burkhardt W., Schubert K.* Über messingartige Phasen mit A3-verwandter Struktur // *Z. Metallkunde.* 1959. Bd. 50. S. 442–452.
20. *Nowotny H., Bachmayer K.* Das Dreistoffsystem Kupfer – Germanium – Silber // *Monatsh. Chem.* 1950. Bd. 81. S. 669–678.
21. *King H.W., Massalski T.B., Isaacs L.L.* Axial ratio changes in h.c.p.  $\zeta$  phases in the systems Au In Cu and Cu Ge Au // *Acta Metall.* 1963. Vol. 11. P. 1355–1361.
22. *Rieger W., Parthe E.* Ternäre Erdalkali- und Seltene Erdmetall-Silicide und Germanide mit ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Struktur // *Monatsh. Chem.* 1969. Bd.100. N 2. S. 444–454.
23. *Sologub O., Hiebl K., Rogl P., Bodak O.I.* Formation, crystal chemistry and magnetism of compounds  $RE_2TGe_6$ ,  $RE =$  rare earth,  $T = Pd, Pt, Cu, Ag$  and  $Au$  // *J. Alloys Compd.* 1995. Vol. 227. P. 37–39.
24. *Hanel G., Nowotny H.* Silicide und Germanide mit Gd<sub>6</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>8</sub>-Struktur // *Monatsh. Chem.* 1970. Bd. 101. S. 463–468.
25. *Francois M., Venturini G., Malaman B., Roques B.* Nouveaux isotopes de CeNiSi<sub>2</sub> dans les systemes  $R - M - X$  ( $R = La - Lu$ ,  $M =$  metaux des groupes 7 a 11 et  $X = Ge, Sn$ ). I. Compositions et parametres cristallins // *J. Less-Common Met.* 1990. Vol. 160. P. 197–213.
26. *Iandelli A.* Structure of  $RCuGe$  compounds // *J. Alloys Compd.* 1993. Vol. 198. P. 141–142.



27. Rieger W., Parthe E. Ternäre Erdalkali- und Seltene Erd-Silicide und Germanide mit  $AlB_2$ -Struktur // Monatsh. Chem. 1969. Bd. 100. N 2. S. 439–443.
28. Fedyna M.F., Tokajchuk Ya.O., Fedyna L.O., Mokra I.R. Investigation of the Sm–Cu–Ge ternary systems // Coll. Abstr. VII<sup>th</sup> International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. Lviv, 1999. P. 23b.
29. Федина Л., Бодак О., Токайчук Я. та ін. Кристалічна структура тернарних германідів  $RCu_2Ge_2$  ( $R = Pr, Sm, Dy$ ) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2004. Вип. 44. С. 44–48.
30. Федина Л.О. Взаємодія Празеодиму, Самарію, Диспрозію і Тулію з Купрумом та Германієм або Стибієм: автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2008. 20 с.
31. Федина Л., Бодак О., Федорчук А. та ін. Кристалічна структура сполук  $R_6Cu_8Ge_8$  ( $R = Sm, Dy$ ) // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2005. Вип. 46. С. 80–85.
32. Федина Л., Федина М., Федорчук А., Токайчук Я. Сполуки зі структурою типу  $CeNiSi_2$  у системах  $\{Pr, Sm, Dy\}$ -Cu-Ge // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2010. Вип. 51. С. 60–68.
33. Федина М.Ф., Федорчук А.О., Федина Л.О., Токайчук Я.О. Кристалографічні особливості сполук в системах РЗМ-Cu-IVA елемент // Тези доп. XVII Укр. конф. з неорган. хімії за участю закордонних вчених, присвяченій 90-річчю заснування НАНУ. Львів, 2008. С. 220.

## INVESTIGATION OF Sm–Cu–Ge SYSTEM AT 870K

L. Fedyna<sup>1</sup>, M. Fedyna<sup>2</sup>, A. Fedorchuk<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Lviv Institute of Economics and Tourism,  
Mentsynskoho Str., 8, 79007 Lviv, Ukraine

<sup>2</sup> National University of Forest and Wood Technology of Ukraine,  
Chuprynkyy Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine

<sup>3</sup> S.Z. Gzhytskyj Lviv National University of Veterinary Medicine  
and Biotechnologies,  
Pekarska Str., 50, 79010 Lviv, Ukraine  
e-mail: fmf@ua.fm

The phase equilibria in the Sm–Cu–Ge ternary system were investigated by X-ray diffraction, phase, structural and partially microstructural analyses. The isothermal section of the phase diagram has been constructed at 870 K. The existence of seven ternary phases:  $SmCu_2Ge_2$  (structure type  $CeGa_2Al_2$ , space group  $I4/mmm$ , Pearson symbol  $tI10$ ),  $Sm_2CuGe_6$  ( $Ce_2CuGe_6$ ,  $Amm2$ ,  $oS18$ ),  $Sm_6Cu_8Ge_8$  ( $Gd_6Cu_8Ge_8$ ,  $Immm$ ,  $oI22$ ),  $SmCu_{0.556}Ge_2$  ( $CeNiSi_2$ ,  $Cmcm$ ,  $oS16$ ),  $SmCu_{1.3}Ge_{0.7}$  ( $AlB_2$ ,  $P6/mmm$ ,  $hP3$ ) and  $SmCu_{0.27}Ge_{1.73}$  ( $\alpha$ - $ThSi_2$ ,  $I4_1/amd$ ,  $tI12$ ) formed at the point composition and one phase  $SmCu_{0.62-0.44}Ge_{1.38-1.56}$  ( $AlB_2$ ,  $P6/mmm$ ,  $hP3$ ) with small homogeneity range along samarium isoconcentrate has been established. All ternary compounds exist at the range 0.20–0.333 at. parts of rare-earth metal. The significant solubility of the third component in the binary compounds was not detected. The relationship of the investigated system Sm–Cu–Ge with early studied R–Cu–Ge

systems and the peculiarities of the structures of ternary germanides of copper and samarium were analyzed. The structures of ternary and binary compounds in the  $R\text{-Cu-Ge}$  systems are characterized by trigonal-prismatic and tetragonal-antiprismatic arrangement of smaller atoms.

*Key words:* samarium, copper, germanium, ternary system, phase equilibria, ternary compound, crystal structure.

### ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Sm–Cu–Ge ПРИ 870К

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

<sup>1</sup>Львовский институт экономики и туризма,  
ул. Менцинского, 8, 79007 Львов, Украина

<sup>2</sup>Национальный лесотехнический университет Украины,  
ул. Чупрынки, 103, 79057 Львов, Украина

<sup>3</sup>Львовский национальный университет ветеринарной медицины и биотехнологий  
имени С.З. Гжицкого,  
ул. Пекарская, 50, 79010 Львов, Украина  
e-mail: [fmf@ua.fm](mailto:fmf@ua.fm)

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного и частично микроструктурного анализа исследовано фазовые равновесия в тройной системе Sm–Cu–Ge, построено изотермический разрез диаграммы состояния системы при 870 К. При температуре исследования установлено существование семи тернарных соединений:  $\text{SmCu}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{CuGe}_6$ ,  $\text{Sm}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$ ,  $\text{SmCu}_{0,556}\text{Ge}_2$ ,  $\text{SmCu}_{1,3}\text{Ge}_{0,7}$  и  $\text{SmCu}_{0,27}\text{Ge}_{1,73}$ , образующихся при постоянном составе, и фазы  $\text{SmCu}_{0,62-0,44}\text{Ge}_{1,38-1,56}$  с небольшой областью гомогенности вдоль изоконцентраты самария. Заметной растворимости третьего компонента в бинарных соединениях двойных систем не обнаружено. Проанализировано родство исследованной системы Sm–Cu–Ge с ранее изученными системами  $R\text{-Cu-Ge}$ , особенность структур тернарных германидов меди и самария.

*Ключевые слова:* самарий, медь, германий, тройная система, фазовые равновесия, тернарное соединение, кристаллическая структура.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2013

Прийнята до друку 06.01.2014