

УДК 548.736.4

УТОЧНЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ФАЗ У СИСТЕМІ Sc–Ce–Ge

З. Шпирка, В. Гренюх, Н. Герман, В. Павлюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: z.shpyrka@gmail.com*

Методами рентгенівського фазового та рентгеноструктурного аналізу уточнено кристалічну структуру фаз у системі Sc–Ce–Ge за температури 600 °С.

З'ясовано, що сполука $Sc_{4,5}Ce_{0,5}Ge_4$ є частиною стабілізованого до нижчих температур твердого розчину на основі бінарного германіду Sc_5Ge_4 (структурний тип Sm_5Ge_4). Сполука $Sc_{2,9}Ce_{8,1}Ge_{10}$ належить до структурного типу $Ho_{11}Ge_{10}$.

Полікристалічні зразки складу $Sc_{15}Ce_{38}Ge_{47}$, $Sc_{15}Ce_{35}Ge_{50}$ та $Sc_{35}Ce_{15}Ge_{50}$, відпалені за температури 800 °С і 600 °С, досліджено методом рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії для визначення кількісного складу фаз.

Ключові слова: кристалічна структура, структурний тип, германід, рідкісноземельний метал, рентгенівський фазовий аналіз, рентгеноструктурний аналіз, рентгенівська енергодисперсійна спектроскопія.

Потрійну систему Sc–Ce–Ge досліджували автори [1, 2]. За температури дослідження у системі утворюються чотири тернарні сполуки: $Sc_{4,5}Ce_{0,5}Ge_4$, $Sc_3Ce_{1,22}Ge_4$, $ScCeGe$ та $Sc_2Ce_5Ge_6$. Кристалічну структуру двох з них $Sc_{4,5}Ce_{0,5}Ge_4$ та $Sc_2Ce_5Ge_6$ не визначено. Сполуки є у рівновазі з бінарними германідами складу R_5Ge_4 , що належать до структурного типу Sm_5Ge_4 . У потрійних системах $R-R'-\{Si,Ge\}$ [2] на ізоконцентраті 0,445 ат. частки Ge утворюються тернарні сполуки, що є надструктурами до типу Sm_5Ge_4 . Сполука $Sc_3Ce_{1,22}Ge_4$ [3] є дефектною похідною по атомах церію від типу $Sc_3Ce_2Si_4$ [4]. У структурі фази $Ce_{3,66}Y_{0,86}Ge_4$ [3] простежуємо впорядковане заміщення атомів церію атомами ітрію в області твердого розчину на основі сполуки Ce_5Ge_4 (СТ Sm_5Ge_4). Таке ж упорядкування є у системі Ce–Y–Si за складу $Ce_3Y_2Si_4$ [4].

Мета нашої праці – повторно дослідити деякі сплави системи Sc–Ce–Ge при 600 °С, уточнити фазові рівноваги та визначити кристалічну структуру невідомих тернарних германідів.

Зразки для дослідження виготовляли сплавлянням шихти, яка складалась із металів високої чистоти вмістом основного компонента > 99,7 мас. % в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді за допомогою вольфрамового електрода, що не витрачається, в атмосфері очищеного аргону (99,998 об. % Ar), додатково очищеного за допомогою Ti-гетера, під тиском $1,0 \times 10^5$ Па. Зразки переплавляли двічі для повної взаємодії компонентів, склад контролювали порівнянням маси шихти з масою сплаву. Втрати під час плавлення не перевищували 0,5 % від загальної маси шихти. Для гомогенізації сплави запаювали у кварцові ампули та відпалювали при 600 °С впродовж 720 год у муфельній електропечі VULCAN A-550 з подальшим

гартуванням у холодній воді без попереднього розбивання ампул. Рентгенівський фазовий аналіз виконували за дифрактограмами зразків, одержаних на дифрактометрі ДРОН-4,0 (FeK α -випромінювання, інтервал сканування – 30–90° 2 θ , крок сканування – 0,05° 2 θ , час сканування у точці – 3–5 с). Рентгенівський структурний аналіз виконано за масивами рентгенівських дифракційних даних, одержаних на порошковому дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє, метод на проходження (CuK α 1-випромінювання, увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна, 2 q/w -сканування, інтервал кутів 2 θ 6,000 \leq 2 θ \leq 110,625 із кроком 0,015 °2 q , крок детектора – 0,480 °2 θ , час сканування в кроці – 50–760 с) [5]. Отримані експериментально дифрактограми порівнювали з теоретично розрахованими дифрактограмами чистих компонентів, відомих бінарних і тернарних сполук (програма PowderCell [6]), та уточнювали параметри елементарних комірок виявлених фаз (програма WinCSD [7]). Повнопрофільне уточнення кристалічної структури сполук виконували методом Рітвельда, використовуючи програму FullProf [8]. Кількісний та якісний склад окремих зразків досліджували методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом-мікроаналізатором РЭММА-102-02 (прискорювальна напруга 20 кВ, K- та L-лінії спектра, режим пружно відбитих електронів, збільшення 400, глибина проникнення електронів – до 3 мкм). Для дослідження зразки заправляли в алюмінієві кільця сплавом Вуда та полірували за допомогою абразивного матеріалу до блиску (глибина нерівності поверхні до 0,25 мм).

Для уточнення кристалічної структури сполуки Sc_{4,5}Ce_{0,5}Ge₄ з невідпаленого сплаву складу Sc₅₁Ce₅Ge₄₄ та сплавів, відпалених при 600 °С і 800 °С, отримано дифрактограми (рис. 1), проіндексовані у структурному типі Sm₅Ge₄, та обчислено параметри елементарних комірок (табл. 1). Під час додавання незначних кількостей атомів церію простежуємо збільшення параметрів та об'єму елементарних комірок. Очевидно, що тернарна сполука Sc_{4,5}Ce_{0,5}Ge₄ є частиною стабілізованого до нижчих температур твердого розчину на основі бінарного германіду Sc₅Ge₄ (СТ Sm₅Ge₄, СП *oP36*, ПГ *Pnma*), який існує також і за температури 800 °С, про що свідчать результати фазового (див. рис. 1) та ЕДРС аналізів (див. рис. 3).

Таблиця 1

Параметри та об'єм елементарної комірки германіду Sc₅Ge₄
та сплавів складу Sc₅₁Ce₅Ge₄₄ (СТ Sm₅Ge₄)

Склад сплаву	Параметри елементарної комірки, нм			V, нм ³
	a	b	c	
Sc ₅ Ge ₄	0,7118	1,379	0,714	0,701
Sc ₅₁ Ce ₅ Ge ₄₄ (невідпалений)	0,756(2)	1,461(4)	0,776(1)	0,857
Sc ₅₁ Ce ₅ Ge ₄₄ (600 °С)	0,7543(1)	1,456(4)	0,7756(1)	0,852
Sc ₅₁ Ce ₅ Ge ₄₄ (800 °С)	0,7553(3)	1,455(9)	0,776(3)	0,853

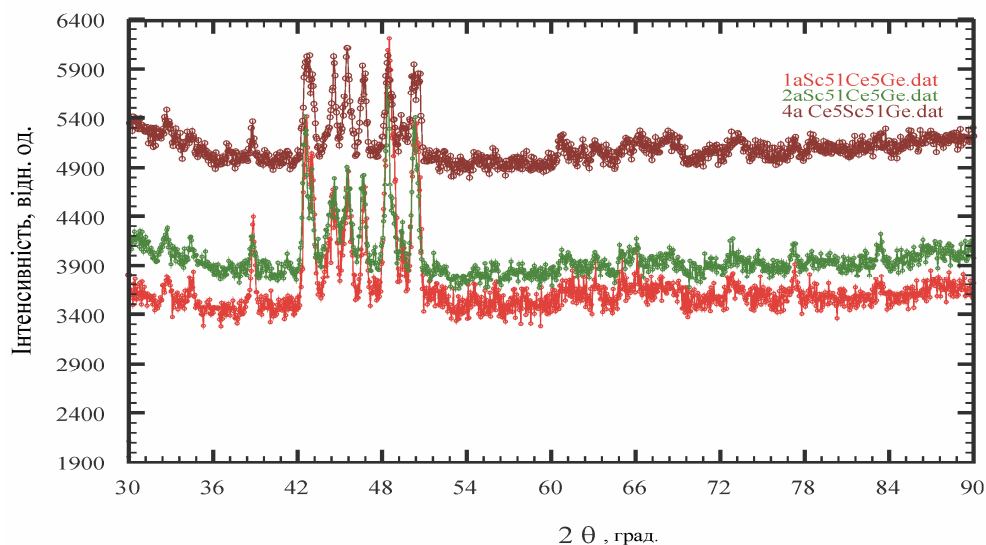


Рис. 1. Спостережувані дифрактограми сплавів складу Sc₅₁Ce₅Ge₄₄
(1a – невідпалений зразок; 2a – відпалювання при 600 °С;
4a – відпалювання при 800 °С)

Для уточнення фазових рівноваг у системі Sc–Ce–Ge ми синтезували зразки складу: Sc₃₅Ce₁₅Ge₅₀ і Sc₁₅Ce₃₅Ge₅₀. Зі сплаву складу Sc₃₅Ce₁₅Ge₅₀, відпаленого при 600 °С і 800 °С, отримано дифрактограми (рис. 2), виконано перший етап рентгеноструктурного дослідження та зазначено наближений склад фази ~Sc₃Ce₂Ge₄: просторова група *Pnma*, $a = 0,7408(2)$, $b = 1,4334(6)$, $c = 0,7650(2)$ нм. Керуючись значеннями параметрів елементарної комірки, наголосимо, що фаза ~Sc₃Ce₂Ge₄ належить до структурного типу Sm₅Ge₄ або є його похідною. Отже, фази Sc_{4,5}Ce_{0,5}Ge₄ та ~Sc₃Ce₂Ge₄ є у рівновазі, про що також свідчать результати ЕДРС аналізу (див. рис. 4). У табл. 2 наведено параметри елементарних комірок для відомих сполук складу R₅Ge₄ (СТ Sm₅Ge₄) [9].

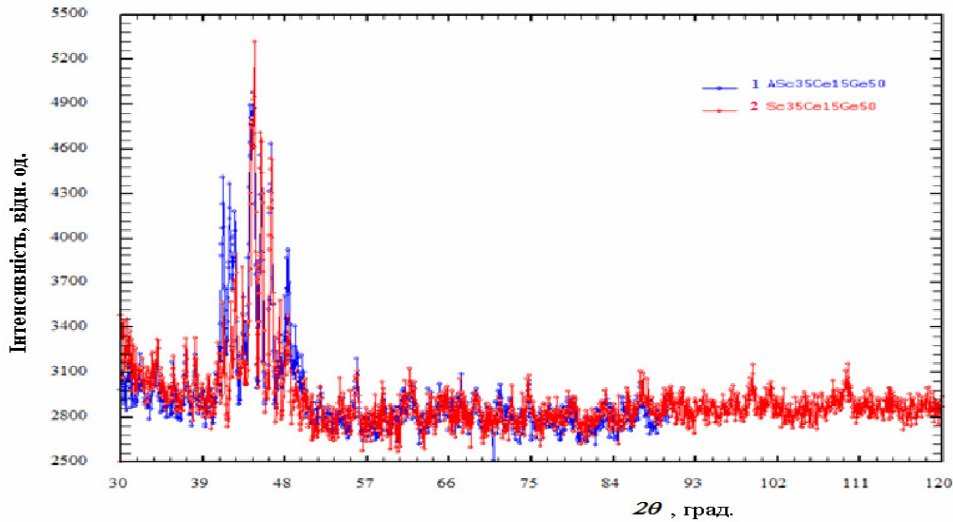
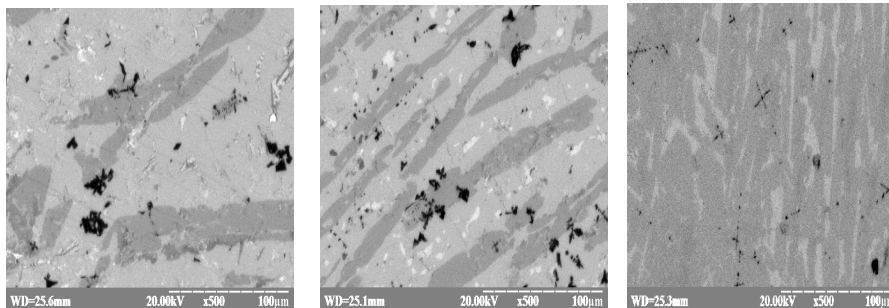


Рис. 2 Спостережувані дифрактограми сплавів складу $Sc_{35}Ce_{15}Ge_{50}$ (1 – відпалювання при 600 °C; 2 – відпалювання при 800 °C)

Для визначення якісного і кількісного складу сплавів досліджено мікроструктури зразків $Sc_{35}Ce_{15}Ge_{50}$ (відпалювання при 600 °C і 800 °C) та $Sc_{15}Ce_{35}Ge_{50}$ (відпалювання при 600 °C). Фотографії мікроструктури поверхонь шліфів трьох сплавів показано на рис. 3.



a

б

в

Рис. 3. Фотографії мікроструктури поверхонь шліфів сплавів і елементний склад зразків: *a* – $Sc_{35}Ce_{15}Ge_{50}$, відпаленого при 600 °C (світла фаза (основна) $Sc_{25,0}Ce_{17,52}Ge_{57,48}$, темна фаза $Sc_{43,27}Ce_{9,24}Ge_{47,49}$); *б* – $Sc_{35}Ce_{15}Ge_{50}$, відпаленого при 800 °C (сіра фаза $Sc_{42,86}Ce_{10,12}Ge_{47,02}$, світло-сіра фаза $Sc_{25,59}Ce_{18,15}Ge_{56,25}$); *в* – $Sc_{15}Ce_{35}Ge_{50}$, відпаленого при 600 °C (світла фаза $Sc_{25,91}Ce_{29,86}Ge_{44,23}$, сіра фаза $Sc_{5,81}Ce_{37,44}Ge_{56,75}$); для мікроструктури зразків також характерні ями та тріщини, що виникли у разі полірування внаслідок підвищеної крихкості сплавів

Для визначення кристалічної структури тернарної сполуки $\text{Sc}_2\text{Ce}_5\text{Ge}_6$ [1] з полікристалічного зразка складу $\text{Sc}_{15}\text{Ce}_{38}\text{Ge}_{47}$ отримано дифрактограму. Порівняння її з теоретично розрахованою засвідчило про схожість зі структурним типом $\text{Ni}_{11}\text{Ge}_{10}$, тому для уточнення кристалічної структури сполуки взято координати атомів цього структурного типу. Теоретичний, експериментальний та різницевий профілі дифрактограми зразка складу $\text{Sc}_{15}\text{Ce}_{38}\text{Ge}_{47}$ показано на рис. 4. У складі зразка є незначна кількість неідентифікованої фази. Уточнення структури сполуки провели за допомогою програми FullProf. Уточнений склад фази $\text{Sc}_{2,9}\text{Ce}_{8,1}\text{Ge}_{10}$ відповідає зразку складу $\text{Sc}_{13,81}\text{Ce}_{38,57}\text{Ge}_{47,6}$. У табл. 2 наведено експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення кристалічної структури тернарної сполуки $\text{Sc}_{2,9}\text{Ce}_{8,1}\text{Ge}_{10}$. Координати, ізотропні параметри теплового коливання атомів і коефіцієнти заповнення позицій (КЗП) у структурі сполуки $\text{Sc}_{2,9}\text{Ce}_{8,1}\text{Ge}_{10}$ подано у табл. 3. Проекція структури сполуки $\text{Sc}_{2,9}\text{Ce}_{8,1}\text{Ge}_{10}$ на площину XY та координаційні многогранники атомів зображено на рис. 6.

Результати локального рентгеноспектрального аналізу сплаву складу $\text{Sc}_{15}\text{Ce}_{38}\text{Ge}_{47}$ підтвердили дані рентгеноструктурного аналізу. Сплав практично однофазний, містить основну фазу $\text{Sc}_{2,9}\text{Ce}_{8,1}\text{Ge}_{10}$ (світла) та незначну кількість неідентифікованої фази (сіра). Фотографію мікросліфа сплаву складу $\text{Sc}_{15}\text{Ce}_{38}\text{Ge}_{47}$ показано на рис. 5.

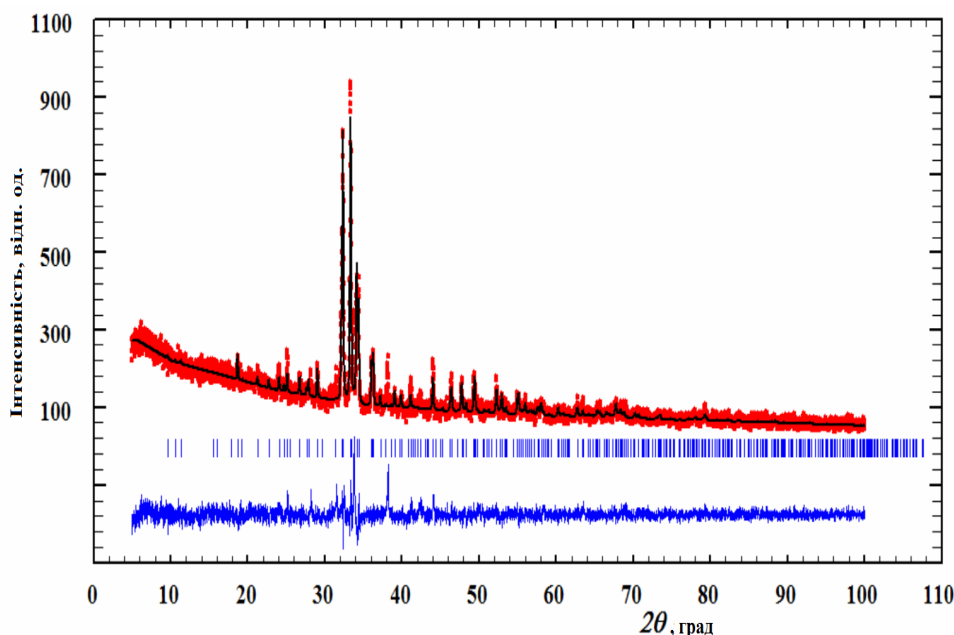


Рис. 4. Теоретичний, експериментальний та різницевий профілі дифрактограми зразка складу $\text{Sc}_{15}\text{Ce}_{38}\text{Ge}_{47}$, відпаленого при 600 °С

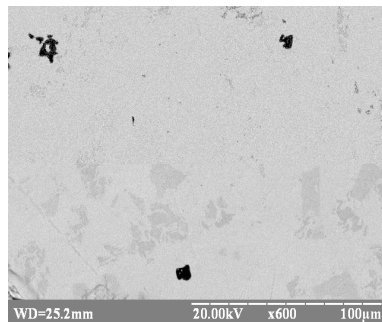


Рис. 5. Фотографія мікроструктури поверхні шліфа сплаву складу $Sc_{15}Ce_{38}Ge_{47}$ (світла фаза (основна) – $Sc_{17,28}Ce_{40,38}Ge_{42,34}$; сіра фаза – $Sc_{11,33}Ce_{38,65}Ge_{50,02}$)

Таблиця 2

Експериментальні умови одержання масиву дифракційних даних та результати уточнення структури індивідуальної фази сплаву складу $Sc_{15}Ce_{38}Ge_{47}$

Уточнений склад фази	$Sc_{2,9}Ce_{8,1}Ge_{10}$
Вміст фази у сплаві, мас. %	82
Структурний тип	$Ho_{11}Ge_{10}$
Символ Пірсона	$I184$
Просторова група	$I4/mmm$
Параметри елементарної комірки, нм	$a = 1,1055(1)$ $c = 1,6683(2)$
Густина g/cm^3	6,594
Об'єм V , nm^3	2,0388(3)
Кількість формульних одиниць Z	4
Дифрактометр	Stoe Stadi P
Проміння, довжина хвилі λ , нм	$Cu K\alpha$, 1,54060
Метод сканування	θ - 2θ
Інтервал 2θ , град.	5-100
Крок сканування, град.	0,015
Час сканування у точці, с	380
Тип уточнення	Full profile
Параметри ширини піків U, V, W	0,10672, -0,03198, 0,02784
Параметр змішування η	0,00001
Фактори достовірності	$R_p = 0,0822$ $R_{wp} = 0,110$ $R_{exp} = 0,0933$
Кількість уточнених параметрів	34

Таблиця 3

Координати, ізотропні параметри зміщення атомів і коефіцієнти заповнення позицій (КЗП)
у структурі сполуки $\text{Sc}_{2,9}\text{Ce}_{8,1}\text{Ge}_{10}$

Атоми	ПСТ	КЗП	x/a	y/b	z/c	$V_{\text{iso}}, 10^2 \text{ \AA}^2$
Sc1	16n	0,72	0	0,3243(1)	0,10262(1)	0,62(1)
Ce1	16n	0,28	0	0,3243(1)	0,10262(1)	0,62(1)
Ce2	16n	1,00	0	0,2519(1)	0,31035(1)	0,22(1)
Ce3	8h	1,00	0,3215	0,3215(1)	0	0,29(1)
Ce4	4e	1,00	0	0	0,1606	0,37(1)
Ge1	16m	1,00	0,2097	0,2097(1)	0,1814	0,49(1)
Ge2	8j	1,00	0,1370	0,5	0	0,44(1)
Ge3	8h	1,00	0,1197	0,1197(1)	0	0,37(2)
Ge4	4e	1,00	0	0	0,3876	0,35(1)
Ge5	4d	1,00	0	0,5	0,25	0,87(2)

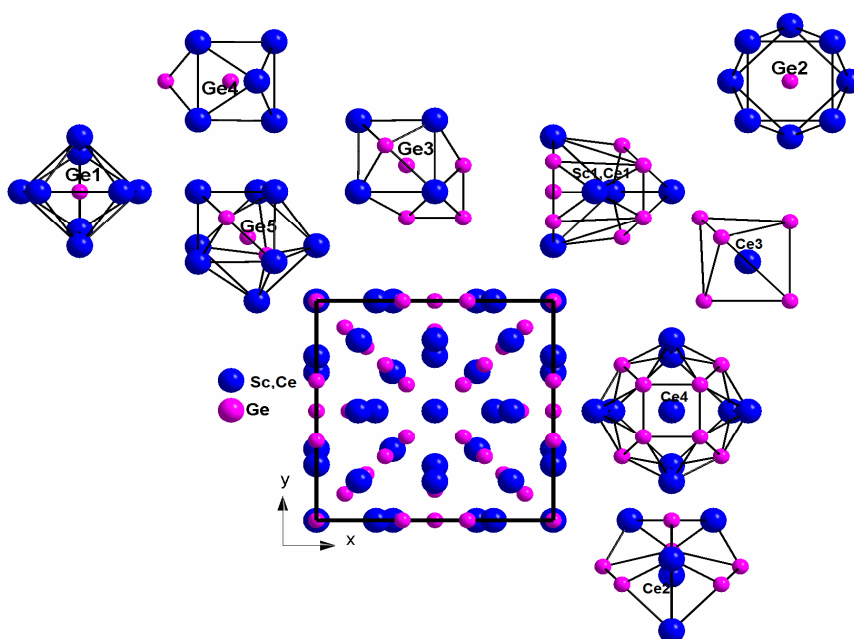


Рис. 6. Проекція структури сполуки $\text{Sc}_{2,9}\text{Ce}_{8,1}\text{Ge}_{10}$
(СТ $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$) на площину XY та координаційні многогранники атомів

Структура типу $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$ є найбільш складна серед структурних типів, до яких належать силіциди та германіди РЗМ. Вона характеризується більшим набором різноманітних координаційних многогранників атомів Ge з координаційними числами (КЧ) 9 і 8. Атомам Ge з КЧ 9 характерні координаційні многогранники у вигляді деформованих тригональних призм, з КЧ 8 – тетрагональної антипризми і бісфеноїда, що не простежується в інших силіцидах і германідах. Атоми РЗМ характеризуються координаційними числами 17–15 та складними координаційними многогранниками.

Порівняльний аналіз потрійних систем $R-R'-Ge$ [2] із системами $R-R'-Si$ [10], де R та R' – рідкісноземельні метали, засвідчив, що під час утворення тернарних сполук у цих системах вирішальну роль відіграє розмірний чинник. Тернарні сполуки зі структурою типу Sm_5Ge_4 у системах з германієм є надструктурами або стабілізованими до нижчих температур твердими розчинами на основі бінарних германідів складу R_5Ge_4 (R'_5Ge_4), у системах $R-R'-Si$ це індивідуальні тернарні сполуки. У потрійних системах $R-R'-Si$ тернарні сполуки, що належать до структурного типу $Ho_{11}Ge_{10}$, не утворюються. Втім, у системі $Sc-Yb-Ge$ при $600^\circ C$ виявлено сполуку $Sc_{11-x}Yb_xGe_{10}$ ($x \approx 5$) [11], яка є у рівновазі з бінарним германідом $Sc_{11}Ge_{10}$ (СТ $Ho_{11}Ge_{10}$). Досліджена сполука $Sc_{2,9}Ce_{8,1}Ge_{10}$ є індивідуальною фазою, що не є у рівновазі з бінарною сполукою. Варто зазначити, що у структурі сполуки $Sc_{11-x}Yb_xGe_{10}$ ($x \approx 5$) одне з положень правильної системи точок повністю зайняте атомами Sc , а решта три – статистичною сумішшю атомів Sc і Yb , у сполуці $Sc_{2,9}Ce_{8,1}Ge_{10}$ лише одне положення (16n) зайняте статистичною сумішшю атомів Sc і Ce , всі інші – атомами Ce . Часткове впорядкування атомів рідкісноземельних металів вперше простежується для такого структурного типу.

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

1. *Кохан З. М., Бодак О. И.* Исследование системы $Ce-Sc-Ge$ // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1983. Т. 19. № 7. С. 1094–1097.
2. *Shpyrka Z. M., Bodak O. I., Mokra I. R.* Peculiarities of the components in the systems of the rare earth metals and germanium // J. Alloys Comp. 1997. Vol. 247. P. 217–222.
3. *Шпирка З. М., Брусков В. А., Мокрая И. Р.* и др. Кристаллические структуры соединений $R_{1,22}Sc_3Ge_4$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$) и $Ce_{3,66}Y_{0,86}Ge_4$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 5. С. 969–972.
4. *Бодак О. И., Муратова Л. А., Мокрая И. Р.* и др. Тройные системы $Y-\{Ni, Co, Mo, Ce\}-Si$ и $Y-Ge-Si$ // В кн.: Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния систем. М.: Наука, 1974. С. 182–186.
5. STOE WinXPOW, version 3.03. Darmstadt: Stoe & Cie GmbH, 2010.
6. *Kraus W., Nolze G.* PowderCell for Windows. Berlin, 1999.
7. *Akselrud L. G., Zavalij P. Yu., Gryn Yu. N.* et al. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // Mater. Sci. Forum. 1993. Vol. 133–136. P. 335–340.
8. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) // Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
9. *Гренюх В., Шпирка З., Павлюк В.* Представники структурного типу Sm_5Ge_4 // Збірн. наук. праць XIV наук. конф. "Львівські хімічні читання–2015". Львів, 2015. С. 269.
10. *Банах О. Є., Котур Б. Я.* Взаємодія компонентів в потрійних системах $Sc-R-Si$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y, Dy, Er, Lu$) // Український хімічний журнал. 1998. Т. 64. № 6. С. 94–95.

11. Kotur B. Ya., Cerny R., Mokra I. R., Yvon K. $Sc_{11-x}Yb_xGe_{10}$ ($x \approx 5$): a substitution variant with $Ho_{11}Ge_{10}$ type structure showing partial order on the rare earth sites // J. Alloys Comp. 1996. Vol. 245. N 1. P. L21–L23.

REFINEMENT OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF PHASES IN Sc–Ce–Ge SYSTEM

Z. Shpyrka, V. Hrenyukh, N. Herman, V. Pavlyuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: z.shpyrka@gmail.com*

The crystal structure of intermetallic phases in the Sc–Ce–Ge system at a temperature of 600 °C has been specified by means of X-ray phase and structural analyses, and energy-dispersive X-ray spectroscopy.

The crystal structures of the compounds were refined on X-ray powder diffraction data. It was found that the compound $Sc_{4.5}Ce_{0.5}Ge_4$ is a part stabilized to the lower temperature of the solid solution from a binary compound Sc_5Ge_4 (structure type Sm_5Ge_4 , space group $Pnma$, Pearson symbol $oP36$, $a = 0.7553(3)$, $b = 1.455(9)$, $c = 0.776(3)$ nm). The ternary compound $Sc_{2.9}Ce_{8.1}Ge_{10}$ belong to the structure type $Ho_{11}Ge_{10}$ (space group $P6_3/mmc$, Pearson symbol $hP22$, $a = 1.1055(1)$, $c = 1.6683(2)$ nm). The series of the polycrystalline samples $Sc_{15}Ce_{38}Ge_{47}$, $Sc_{15}Ce_{35}Ge_{50}$ and $Sc_{35}Ce_{15}Ge_{50}$, annealed at a temperature of 800 °C and 600 °C were investigated by the energy dispersive X-ray spectroscopy for the determination of the quantitative compositions of the phases.

Key words: crystal structure, structure type, germanide, rare-earth metal, X-ray phase and structure analysis, energy dispersive X-ray spectroscopy.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016

Прийнята до друку 04.01.2017