ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2018. Випуск 59. Ч. 1. С. 83–89 Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2018. Issue 59. Pt. 1. P. 83–89

УДК 548.736.4

### ДОСЛІДЖЕННЯ КВАЗІБІНАРНОГО ПЕРЕРІЗУ SmGe<sub>2</sub>-LuGe<sub>2</sub>

## О. Кравчук, З. Шпирка\*, Н. Герман, В. Павлюк

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

Методами рентгенгенівського фазового, рентгеноструктурного та енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізів досліджено взаємодію компонентів на перерізі SmGe<sub>2</sub>–LuGe<sub>2</sub> за температури 870 К. Визначено взаємну розчинність третього компонента в бінарних дигерманідах.

Методом порошку (дифрактометр ДРОН-4,0, FeKα-випромінювання) досліджено кристалічну структуру тернарної сполуки складу Sm<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>Ge<sub>1,85</sub>, яка має значну область гомогенності: структурний тип (СТ) DyGe<sub>1,85</sub>, символ Пірсона (СП) *oS*24, просторова группа (ПГ) *Cmc2*<sub>1</sub>, a = 0,40984(4), b = 2,9535(3), c = 0,39127(4) нм, V = 0,47363(8) нм<sup>3</sup> (для складу Sm<sub>0,42</sub>Lu<sub>0,58</sub>Ge<sub>1,85</sub>).

З'ясовано, що розчинність третього компонента в бінарних дигерманідах незначна. Полікристалічний зразок складу Sm<sub>0,19</sub>Lu<sub>0,15</sub>Ge<sub>0,66</sub> досліджено методом рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії.

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

### DOI: https://doi.org/10.30970/vch.5901.083

У літературі [1–10] є відомості щодо дослідження потрійних систем або окремих перерізів, які містять лютецій, рідкісноземельний метал церієвої або ітрієвої підгрупи та германій. Ізоструктурність бінарних германідів зумовлює утворення неперервних рядів твердих розчинів (НРТР), відсутність ізоструктурності спричиняє утворення обмежених твердих розчинів заміщення різної протяжності, посилення кристалохімічних відмінностей між компонентами приводить до утворення тернарних сполук.

Наша мета – дослідити переріз SmGe<sub>2</sub>–LuGe<sub>2</sub> за температури 870 К.

У подвійній системі Sm–Ge утворюються дигерманіди, які кристалізуються у структурах типів AIB<sub>2</sub>,  $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub>, Nd<sub>4</sub>Ge<sub>7</sub> та Y<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>. Надструктури Sm<sub>4</sub>Ge<sub>7</sub> та Sm<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub> є поліморфними модифікаціями сполуки SmGe<sub>1,5</sub>. Дигерманіди самарію – дефектні. У системі Lu–Ge існує дигерманід, що належить до структурного типу ZrSi<sub>2</sub>. Структурні типи бінарних германідів самарію та лютецію належать до класу структур з тригонально-призматичною координацією атомів меншого розміру згідно з систематикою П. I. Крип'кевича [11].

<sup>©</sup> Кравчук О., Шпирка З., Герман Н. та ін., 2018

Для дослідження перерізу SmGe<sub>2</sub>–LuGe<sub>2</sub> ми синтезували дванадцять сплавів. Хімічний склад шихти синтезованих зразків наведено в табл. 1. Зразки виготовляли сплавлянням 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  $1,0 \times 10^5$  Па. Втрати під час сплавляння не перевищували 1 мас. % від маси вихідної шихти. Для гомогенізації сплави запаювали в кварцові ампули та відпалювали за температури 870 К упродовж 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 (FeKα-випромінювання, інтервал сканування - 30-90 ° 20, крок сканування - 0,05 ° 20, час сканування у точці - 3-5 с). 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. Отримані експериментально дифрактограми порівнювали теоретично 3 розрахованими дифрактограмами чистих компонентів, відомих бінарних і тернарних сполук (програма PowderCell [12]), та уточнювали параметри елементарних комірок виявлених фаз (програма WinCSD [13]). Повнопрофільне уточнення кристалічної структури сполуки виконували методом Рітвельда, використовуючи програму FullProf [14]. Для підтвердження фазового складу зразків використовували метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом-мікроаналізатором РЭММА-102-02 (прискорювальна напруга 20 кВ, К- та L-лінії спектра, режим пружно відбитих електронів, збільшення 400, глибина проникнення електронів – до 3 мкм). Для дослідження зразки заплавляли в алюмінієві кільця сплавом Вуда та полірували за допомогою абразивного матеріалу до блиску (глибина нерівності поверхні до 0,25 мм).

Для усіх синтезованих зразків перерізу SmGe<sub>2</sub>–LuGe<sub>2</sub> отримано дифрактограми та виконано рентгенівський фазовий аналіз (табл. 1, рис. 1 і 2, відповідно).

Таблиця 1

Хімічний та фазовий склад сплавів на перерізі SmGe2-LuGe2

Table 1

Номер	Хімічний склад сплаву,			Фазорий склад сплару		
сплаву	ат. частки			Фазовий склад сплаву		
	Sm	Lu	Ge			
1	0,31	0,03	0,66	SmGe <sub>2</sub> (CT $\alpha$ -ThSi <sub>2</sub> )		
2	0,28	0,06	0,66	$SmGe_2$ (CT $\alpha$ -ThSi <sub>2</sub> )		
14	0,26	0,08	0,66	$SmGe_2 (CT \alpha - ThSi_2) + Sm_{1-x}Lu_xGe_2 (CT DyGe_{1,85})$		
3	0,25	0,09	0,66	SmGe <sub>2</sub> (CT $\alpha$ -ThSi <sub>2</sub> ) + Sm <sub>1-x</sub> Lu <sub>x</sub> Ge <sub>2</sub> (CT DyGe <sub>1.85</sub> )		
15	0,24	0,10	0,66	$SmGe_2 (CT \alpha - ThSi_2) + Sm_{1-x}Lu_xGe_2 (CT DyGe_{1.85})$		
4	0,22	0,12	0,66	$Sm_{1-x}Lu_xGe_2$ (CT DyGe <sub>1.85</sub> )		
5	0,19	0,15	0,66	$Sm_{1-x}Lu_xGe_2$ (CT DyGe <sub>1.85</sub> )		
6	0,16	0,18	0,66	$Sm_{1-x}Lu_xGe_2$ (CT DyGe <sub>1.85</sub> )		
7	0,13	0,21	0,66	$Sm_{1-x}Lu_xGe_2$ (CT DyGe <sub>1.85</sub> )		
8	0,10	0,24	0,66	$Sm_{1-x}Lu_xGe_2$ (CT DyGe <sub>1.85</sub> )		
9	0,07	0,27	0,66	$Sm_{1-x}Lu_xGe_2$ (CT DyGe <sub>1,85</sub> ) + LuGe <sub>2</sub> (CT ZrSi <sub>2</sub> )		
10	0,04	0,30	0,66	$LuGe_2$ (CT ZrSi <sub>2</sub> )		

Chemical and phase composition of alloys on the section SmGe<sub>2</sub>-LuGe<sub>2</sub>

84

85



перерізу SmGe<sub>2</sub>–LuGe<sub>2</sub> при 870 K Fig. 2. Observed X-ray powder diffraction patterns for the Sm<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>Ge<sub>2</sub> alloys composition on the section SmGe<sub>2</sub>–LuGe<sub>2</sub> at 870 K

На основі дигерманіду LuGe<sub>2</sub> (CT ZrSi<sub>2</sub>) та SmGe<sub>2</sub> (CT α-ThSi<sub>2</sub>) утворюються обмежені тверді розчини заміщення протяжністю 0,04 ат. частки Sm та 0,06 ат. частки Lu, відповідно.

У праці [2] автори повідомляють, що на перерізі  $SmGe_2$ –LuGe<sub>2</sub> утворюються тернарні сполуки  $Sm_{0,64}Lu_{0,36}Ge_2$  і  $Sm_{0,76}Lu_{0,24}Ge_2$ , структуру яких не визначено, та сполука  $Sm_{0,625}Lu_{0,375}Ge_{1,85}$  (СТ DyGe<sub>1,85</sub>), кристалічну структуру якої визначено методом монокристала [3]. Результати рентгенівського фазового аналізу засвідчують, що на перерізі  $SmGe_2$ –LuGe<sub>2</sub> (при T = 870 K) утворюється сполука складу  $Sm_{1-x}Lu_xGe_{1,85}$ , що має значну область гомогенності від ~ 0,12 до 0,24 ат. частки Lu, а склади  $Sm_{0,625}Lu_{0,375}Ge_{1,85}$  і  $Sm_{0,64}Lu_{0,36}Ge_2 \in$  в цій області [15]. Сплав, що відповідав складу сполуки  $Sm_{0,76}Lu_{0,24}Ge_2$ , не є однофазний. Зі сплаву складу  $Sm_{0,13}Lu_{0,21}Ge_{0,66}$ ,

що є в області гомогенності сполуки Sm<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>Ge<sub>1,85</sub>, отримано дифрактограму. Теоретичний, експериментальний та різницевий профілі дифрактограми зразка складу Sm<sub>0,13</sub>Lu<sub>0,21</sub>Ge<sub>0,66</sub> зображено на рис. 3. Методом порошку досліджено кристалічну структуру сполуки Sm<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>Ge<sub>1,85</sub> для складу Sm<sub>0,42</sub>Lu<sub>0,58</sub>Ge<sub>1,85</sub> (CT DyGe<sub>1,85</sub>, СП *oS*24, ПГ *Cmc2*<sub>1</sub>). Уточнено параметри елементарної комірки та координати атомів. Результати уточнення кристалічної структури сполуки Sm<sub>0,42</sub>Lu<sub>0,58</sub>Ge<sub>1,85</sub> наведено в табл. 2.

86



Рис. 3. Спостережувана (точки), розрахована (лінія) та різницева (внизу рисунка) дифрактограми сплаву складу Sm<sub>0,13</sub>Lu<sub>0,21</sub>Ge<sub>0,66</sub>

Fig. 3. Observed (circles), calculated (line) and difference (bottom line) X-ray powder diffraction patterns for  $Sm_{0,13}Lu_{0,21}Ge_{0,66}$ . Vertical bars indicate the Bragg positions

Таблиця 2

Умови експерименту та результати уточнення кристалічної структури сполуки Sm<sub>0,42</sub>Lu<sub>0,58</sub>Ge<sub>1,85</sub>

Table 2

Experimental conditions and structure refinement for  $Sm_{0,42}Lu_{0,58}Ge_{1,85}$  compound

Фаза	$Sm_{0,42}Lu_{0,58}Ge_{1,85}$		
Символ Пірсона	oS24		
Просторова група	$Cmc2_1$		
Структурний тип	$DyGe_{1,85}$		
Параметри комірки, нм	a = 0,40984(4)		
	b = 2,9535(3)		
	c = 0,39127(4)		
Об'єм, нм <sup>3</sup>	0,47363(8)		
Тип уточнення	Full profile		
Випромінювання	Fe <i>K</i> $\alpha$ , $\lambda$ = 1,93736 Å		
Інтервал 2 $\theta$ , °	20-120		
Параметри профілю: U; V; W	0,37439;-0,14719; 0,15121		
Фактори достовірності: R <sub>в</sub>	0,0775		
$R_{ m P}$	0,0334		
$R_{ m wp}$	0,0795		
$R_{\rm exp}$	0,0281		

Для сплавів складу Sm<sub>0,19</sub>Lu<sub>0,15</sub>Ge<sub>0,66</sub>, Sm<sub>0,16</sub>Lu<sub>0,18</sub>Ge<sub>0,66</sub>, Sm<sub>0,13</sub>Lu<sub>0,21</sub>Ge<sub>0,66</sub>, Sm<sub>0,10</sub>Lu<sub>0,24</sub>Ge<sub>0,66</sub> з області гомогенності тернарної сполуки обчислено параметри та об'єм елементарної комірки: a = 0,4201(5), b = 2,9050(3), c = 0,3903(3) нм, V = 0,4763 нм<sup>3</sup>; a = 0,4210(1), b = 2,9131(4), c = 0,3911(3) нм, V = 0,4796 нм<sup>3</sup>; a = 0,40984(4), b = 2,9535(3), c = 0,39127(4) нм, V = 0,47363(8); a = 0,4003(6), b = 2,918(3), c = 0,3914(4) нм, V = 0,4572 нм<sup>3</sup>, відповідно.

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів і коефіцієнти заповнення позицій у структурі сполуки  $Sm_{0,42}Lu_{0,58}Ge_{1,85}$  подано в табл. З. Положення атомів диспрозію 4(a) в структурі DyGe<sub>1,85</sub> займає статистична суміш Lu і Sm, решта положеннь 4(a) зайняті атомами германію.

Таблиця 3

# Координати, ізотропні параметри теплового коливання атомів і коефіцієнти заповнення позицій (КЗП) у структурі сполуки Sm<sub>0.42</sub>Lu<sub>0.58</sub>Ge<sub>1.85</sub>

Table 3

Fractional atomic coordinates and thermal displacement parameters (nm<sup>2</sup>) for  $Sm_{0.42}Lu_{0.58}Ge_{1.85}$  compound

·,·_ ·,·_ ·											
Атоми	ПСТ	КПЗ	x/a	y/b	z/c	$B_{i30}, 10^2$ HM $^2$					
(Sm/Lu)1	4a	0,46 Sm, 0,54 Lu	0	0,3263(2)	0,5091(2)	0,63(1)					
(Sm/Lu)2	4a	0,38Sm, 0,62 Lu	0	0,4377(2)	0,0211(2)	0,68(1)					
Ge1	4a	0,70	0	0,0068(2)	0,0927(3)	1,11(2)					
Ge2	4a	1,00	0	0,0915(3)	0,0110(4)	1,13(2)					
Ge3	4a	1,00	0	0,1512(4)	0,4971(6)	1,07(3)					
Ge4	4a	1,00	0	0,2479(3)	0,0023(5)	1,14(3)					

Координаційні многогранники (КМ) атомів у структурі Sm<sub>0,42</sub>Lu<sub>0,58</sub>Ge<sub>1,85</sub> аналогічні відповідним поліедрам у структурі DyGe<sub>1,85</sub> [16], для атомів рідкісноземельних металів КМ – 16- і 20-вершинники, КМ атомів германію – восьмивершинник (КЧ 8), який є дефектною похідною від деформованого кубооктаедра чи злегка деформовані тригональні призми (КЧ 8–9) із додатковими атомами проти бічних граней.

З метою кількісного визначення складу фаз у зразку  $Sm_{0,19}Lu_{0,15}Ge_{0,66}$  його дослідили на електронному мікроскопі РЕММА 102-02. Мікрофотографію структури поверхні шліфа та хімічний аналіз фаз зразка  $Sm_{0,19}Lu_{0,15}Ge_{0,66}$  показано на рис. 4. Зразок практично однофазний і містить незначну кількість германію.



Рис. 4. Мікрофотографія структури поверхні шліфа та хімічний аналіз фаз зразка Sm<sub>0,19</sub>Lu<sub>0,15</sub>Ge<sub>0,66</sub>: світла фаза (основна) – Sm<sub>0,2280</sub>Lu<sub>0,1482</sub>Ge<sub>0,6159</sub>; сіра фаза – Sm<sub>0,0239</sub>Lu<sub>0,0086</sub>Ge<sub>0,9576</sub>.

Fig. 4. Micrograph of the grinding surface structure and chemical analysis of sample phases  $Sm_{0,19}Lu_{0,15}Ge_{0,66}$ : light phase (main)  $- Sm_{0,2280}Lu_{0,1482}Ge_{0,6159}$ ; grey phase  $- Sm_{0,0239}Lu_{0,0086}Ge_{0,9576}$ .

Автори висловлюють подяку інженеру Р. Серкізу за допомогу в дослідженні мікрошліфа сплаву складу Sm<sub>0,19</sub>Lu<sub>0,15</sub>Ge<sub>0,66</sub> у лабораторії низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка.

- 1. *Shpyrka Z. M., Bodak O. I.* System Ce–Lu–Ge // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 1994. Vol. 33. P. 60–63 (in Ukrainian).
- Shpyrka Z. M. Phase equilibria, crystall structure and physical properties of compounds in the ternary systems {Y, La, Gd, Lu}-Ce-Ge та {Y, Ce, Nd, Dy}-Sc-Ge : Avtoref. dis. cand.Chem. nauk. Lviv, 1990. 17 p. (in Russian).
- Shpyrka Z. M., Bodak O. I., Mokra I. R., Pecharskij V. K. Crystal structure of the Sm<sub>0,625</sub>Lu<sub>0,375</sub>Ge<sub>1,85</sub> // Coll. Abs. VI Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd. Lviv, 1995. P. 94.
- 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. DOI: https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02589-3
- Shpyrka Z., Drab L. The investigation of the solid solutions DyGe<sub>2</sub>-RGe<sub>2</sub>, R Y, Gd, Tb, Ho, Er, Tm and Lu at 600 °C // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2008. Vol. 49. P. 98–102 (in Ukrainian).
- Shpyrka Z. M., Pavlyuk V. V., Berezuk D. O., Starodub P. K. Crystal structure of the compound Dy<sub>0,6</sub>Lu<sub>0,4</sub>Ge<sub>2</sub> // Coll. Abstr. XII conf. "Lviv Chemical Readings–2009", Lviv, 2009. P. H58 (in Ukrainian).
- Shpyrka Z. M. Structural features of ternary germanides on the sections RGe<sub>2</sub>-R'Ge<sub>2</sub> // Coll. Abst. XVIII Ukr. konf. neogran.Chem. Kharkiv, 2011. P. 210. (in Ukrainian)
- 8. Shpyrka Z., German N. Phase equilibria in the quasibinary systems  $GdGe_2-RGe_2$  (R = Ho, Lu) // Coll. Abst. XVIII Internat. Sem. Phys. and Chem. of Solids. Lviv, 2012. P. 54.
- 9. Shpyrka Z., Pavlyuk V., Rozdzynska-Kielbik B. Crystal structure of new ternary Gd<sub>0.47</sub>Lu<sub>0.53</sub>Ge<sub>1.85</sub> compound // Coll. Abst. XII Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd. Lviv, 2013. P.115.
- Shpyrka Z., German N., Pavlyuk V. The investigation of the solid solution GdGe<sub>2</sub>-LuGe<sub>2</sub> at 870 K // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2014. Vol. 55. Pt. 1. P. 37–46 (in Ukrainian).
- 11. *Kripyakevich P. I.* Structure type of the intermetallic compounds // Moskow : Science. 1977. 288 p. (in Russian)
- 12. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows. Berlin, 1999.
- 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.
- 14. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) // Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
- 15. *Kravchuk O., Shpyrka Z., Pavlyuk V.* Section SmGe<sub>2</sub>–LuGe<sub>2</sub>// Coll. Abstr. XVI conf. "Lviv Chemical Readings–2017". Lviv, 2017. P. H37 (in Ukrainian).
- 16. *Mokra I. R., Pecharsky V. K., Shpyrka Z. M.* at el. Crystal structure of the DyGe<sub>1.85</sub> compound // Dop. Akad. Nauk Ukr. RSR. 1989. Ser. B. No. 3. P. 45–50 (in Ukrainian).

### **RESEARCH OF THE QUASI-BINARY SECTION SmGe<sub>2</sub>-LuGe<sub>2</sub>**

#### O. Kravchuk, Z. Shpyrka\*, N. German, V. Pavluk

Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine email: z.shpyrka@gmail.com

Related readings contain experimental data on ternary R-R'-Ge systems, where R and R' are rare-earth metals of cerium or yttrium subgroups. The sections between digermanides  $RGe_2-R'Ge_2$  have been studied inmost detail.

Alloys of the quasi-binary section SmGe<sub>2</sub>–LuGe<sub>2</sub> annealed at 870 K have been investigated by means of X-ray phase and structural analyses, and energy-dispersive X-ray spectroscopy.

The alloys for study have been synthesized by arc melting of pure metals (purity of the elements higher than 99.9 wt.%) in an arc furnace under argon atmosphere. The alloys were annealed at 870 K in evacuated quartz tubes for 720 h, subsequently quenched in ice water, and examined by powder X-ray diffraction (DRON-4.07 diffractometer, Fe  $K\alpha$ -radiation). The crystal structure of compound has been refined by the Rietveld method using FullProf programme.

The solubility of the third componentin binary compounds at 870 K has been determined. LuGe<sub>2</sub> (structure type ZrSi<sub>2</sub>) compound dissolves 0.04 at. part Sm and the compound SmGe<sub>2</sub> (structure type  $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub>) – 0.06 at. part. Lu.

The ternary compound  $\text{Sm}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ge}_{1.85}$  has been found. The crystal structure of the ternary compound  $\text{Sm}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ge}_{1.85}$ , which has a significant homogeneity domain, has been investigated by powder method. The structure is orthorhombic, structure type DyGe<sub>1.85</sub>, Pearson symbol *oS*24, space group *Cmc*2<sub>1</sub>, with a = 0.40984(4), b = 2.9535(3), c = 0.39127(4) nm, V = 0.47363(8) nm<sup>3</sup> (for  $\text{Sm}_{0.42}\text{Lu}_{0.58}\text{Ge}_{1.85}$  composition). The structural parameters were refined up to  $R_{\rm B} = 0.0775$ ,  $R_{\rm P} = 0.0334$ ,  $R_{\rm wp} = 0.0795$ ,  $R_{\rm exp} = 0.0281$ .

The observed 16- and 20-vertex polyhedra are typical for Sm and Lu atoms. The Ge atoms are enclosed in deformed trigonal prisms with additional atoms.

The polycrystalline  $Sm_{0.19}Lu_{0.15}Ge_{0.66}$  sample has been investigated by X-ray energy spherical spectroscopy.

*Keywords*: rare-earth metal, X-ray phase analysis, X-ray structure analysis, energy dispersive X-ray spectroscopy, phase equilibria, crystal structure, structure type.

Стаття надійшла до редколегії 1.11.2017 Прийнята до друку 11.04.2018